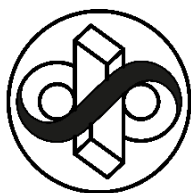


**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации**



ISSP RAS



**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук**

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

**ДВЕНАДЦАТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

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

Сборник трудов

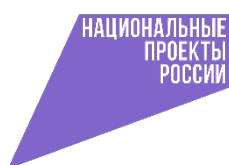


23 – 26 июня 2025 г.
Черноголовка

**ДВЕНАДЦАТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

Научный редактор: д.ф.-м.н. Бредихин С.И.

приоритет 



**МОЛОДЁЖЬ
И ДЕТИ**

СПОНСОРЫ



ISBN 978-5-6053681-1-3

ISBN 978-5-6053681-1-3



Оглавление

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ	9
Создание высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной	
А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, Е.А. Могучих, А.С. Павлец, Ю.А. Баян, Я.В. Астравух, В.Е. Гутерман	9
Проект перевода парка карьерных самосвалов на водородное топливо для российской горнорудной промышленности. Перспективы и первые практические шаги	
Ю.В.Васильев, В.А.Карасевич	12
Формирование микроструктур на различных подложках методом сухой аэрозольной печати	
В.В. Иванов	15
Материалы и технологии твердооксидных и протонкерамических электрохимических устройств	
А.В. Кузьмин	16
Батареи топливных элементов с воздушным охлаждением: характеристики и ресурсные испытания	
А.В. Левченко, М.З. Галин, А.А. Бельмесов, А.В. Чуб, Л.В. Шмыглева, Е.В. Герасимова	18
Магнетохимические аспекты разработки оксидных материалов для твердотельных электрохимических устройств	
Д.И.Переверзев, А.М.Шаламова, А.Д.Коряков, Д.А.Шишкин, Б.В.Политов, А.Ю.Сунцов	19
Применение С1 оксигенатов совместно с электрохимическими устройствами для получения водорода и электроэнергии	
П.В. Снытников, С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, В.А. Собянин	21
Водородное материаловедение: проблемы и решения	
Б.П. Тарасов	23
Разработка микротрубчатых твердооксидных топливных элементов в ИХТТМ СО РАН	
Е.С. Тропин, И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, А.П. Немудрый	26
Мембранные материалы для вторичных источников тока	
А.Б.Ярославцев	27
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	29
Анализ мирового состояния разработки и применения установок промышленного масштаба на основе твердооксидных электрохимических элементов	
Д.А.Агарков, Е.В.Ципис, С.И.Бредихин	29
Влияние допирования вольфрамом на кристаллическую структуру, электропроводность и термическое расширение оксидов на основе $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	
А.Р. Ахмадеев, М.В. Ананьев, Н.В. Лысков, А.А. Маркин	30
Метанольный реформер для ТОТЭ	

С.Д. Бадмаев, В.А. Собянин, П.В. Снытников	33
Отечественные платино- и иридийсодержащие катализаторы для низкотемпературных топливных элементов и электролизеров	
С.В. Беленов, Е.А. Могучих, А.С. Павлец, А.А. Алексеенко, Д.В. Алексеенко, И.А. Новомлинская, К.О. Паперж, Д.К. Мауэр, В.Е Гутерман	34
Синтез и структура наночастиц высокоэнтропийных сплавов на углеродном носителе в качестве электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов и электролизеров	
С.В. Беленов, Д.К. Мауэр, А.А.Гаврилова, А.К. Невельская	36
Эффективность работы энергоустановки на ТОТЭ в режиме рециркуляции обогащенной топливной смеси	
И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов, Г.В.Мусатов, М.Н.Левин	39
Комбинированное защитное покрытие интерконнекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии	
А.Н. Бушуев, Н.С. Саетова, А.В. Пугачева, И.В. Толстобров, А.В. Кузьмин	41
Среднетемпературные полимерные мембраны на основе полибензимедазола и кислотно-солевых систем	
А.В.Гордиенко, И.С.Белоусов, Е.С.Втюрина, Л.Э.Гарибян, Н.В.Смирнова	44
Утилизация сбросных газов в ТОТЭ: влияние соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	
М.С. Дякина, А.У. Шарафутдинов, Е.В. Ципис, Д.В. Матвеев, Н.В. Деменева, С.Д. Родионова, В.В. Хартон, С.И. Бредихин	47
Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы: разработки АО «Гиредмет»	
В.А. Еремин, В.А. Дыбов, А.Р. Ахмадеев, С.А. Стрелков, А.Д.Прохоров, Д.С. Боровитин, Г.С. Сафронов, А.А. Маркин, Ф.Ю. Бочканов	50
Влияние материала и микроструктуры катодного слоя на характеристики металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственной <i>in situ</i> высокотемпературной обработкой	
И.С. Ерилин, Д.А. Гайнуллина, Е.А. Смолянский, А.А. Соловьев, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин	53
Кристаллизация в стеклогерметиках системы $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ для твердооксидных топливных и электролизных элементов	
А.О. Жигачев, Д.С. Катрич, М.А. Алексеева, И.И. Зверькова, С.И. Бредихин	55
Влияние CO_2 на процесс парциального окисления метана в каталитическом мембранном реакторе: моделирование и оптимизация	
М.А.Завьялов, А. А. Марков, М. В. Патракеев, О. В. Меркулов	58
Сравнительный анализ транспортных характеристик и фазового состава двух- и многокомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония	
Д.М.Захаров, М.А.Борик, А.В.Кулебякин, И.Е.Курицына, Е.Е.Ломонова, В.А.Мызина, А.А.Реу, Н.Ю.Табачкова	60
Электрохимические свойства и стабильность никель-кобальтовых анодов трубчатых ТОТЭ при работе на водороде и пропане	
А.В.Иванов, С.А.Чикишев, Р.О. Панамарев, А.В.Кузьмин	62

Транспортные, термомеханические и электрохимические свойства перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ как воздушных электродов для ТОТЭ и ТОЭЛЭ	
А.И.Иванов, М.С.Дякина, С.С.Никитин, М.В.Патракеев, Е.В.Ципис, И.И.Зверькова, Д.А.Агарков, В.В.Хартон	64
Разработка новых композитов для хранения водорода на основе гидрида магния и наноразмерных добавок	
В.Н.Кудияров, А.М.Лидер, Р.Р.Эльман, Н.Е.Курдюмов, А. Кенжиев	66
Исследование и разработка алгоритмов управления энергоустановками при совместном использовании нескольких батарей ПОМТЭ	
И.А. Липужин, А.В. Шалухо	68
Поиск новых электродных материалов на основе молибдатов РЗЭ для симметричных ТОТЭ	
Н.В.Лысков, С.Я.Истомин, Г.Н.Мазо	71
Влияние геометрических параметров биполярной пластины на эффективность топливного элемента с протонообменной мембраной	
В.Д. Михневич, С.И. Нефедкин, С.А. Григорьев, А.А. Калинин, В.А. Зайцев	73
Высокоэффективные электрокатализаторы с пониженным содержанием иридия для анода электролизеров с протонообменной мембраной	
Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокар Е.Л., Соловьева А.А., Алексеенко А.А.	75
Влияние церия на стабильность, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$	
С.С.Никитин, А.А.Марков, О.В.Меркулов, М.В.Патракеев	77
Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного электролизного элемента при работе вблизи напряжения термонеutrальности	
А.В. Перфилов, Д.В. Яловенко, И.Н.Бурмистров	80
Разработка и исследование сверхэффективного наноструктурированного мембранного материала для выделения водорода в процессах парового риформинга углеводородов	
И.С.Петриев, П.Д.Пушанкина, С.Н.Иванин, М.В. Папезук, А.Ш. Хачатрян, А.И. Симонов	83
Использование методов машинного обучения для технологии изготовления пластин никелевого сплава с прошивкой лазером	
Г.С. Сафронов, А.А. Маркин, Э.М. Кольцова	85
Гидразин-нитратный синтез плотной протон-проводящей керамики на основе Y-допированного церата бария (BaCeO_3)	
М.И.Теневич, А.П. Шевчик, В.И. Попков	88
Двухступенчатая температурная стабилизация измерительной схемы криогенного уровнемера топливной ячейки	
Д.С. Увин, Н.А. Максимов, Д.А. Таюрский, Р.Г. Батулин	90
Исследование физико-химических защитных свойств покрытий для токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, полученных с помощью метода нестационарного электролиза	
А.В.Храменкова, О.А.Финаева, С.Д.Родионова, Н.В.Деменева	93

Применение энергоустановок на базе ТОТЭ и аккумуляторных батарей в системах электроснабжения животноводческих комплексов	
А.В. Шалухо, И.А. Липужин, Д.А. Алешин	96
Синтез и исследование блочного структурированного $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов	
В.А.Шилов, П.В.Снытников.....	99
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	101
Производство расширенной линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов	
Д.В. Алексеенко, А.С. Павлец, Е.А. Могучих, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, С.В. Беленов	101
Повышение стабильности перфторированной мембраны для водородно-воздушного топливного элемента	
А.О. Бедарькова, Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев.....	103
Новые катодные материалы для протон-керамических топливных элементов с электролитом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3\pm\delta}$	
О.С.Бервицкая, В.А.Ичетовкина, С.А.Жданова, М.С.Бобро, А.Ю.Строева, А.В.Кузьмин	105
Влияние чистоты исходных компонентов на свойства алюмосиликатных стеклогерметиков	
А.И.Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, Н.С.Саетова, А.В.Кузьмин	106
Влияние состава и методов изготовления воздушного электрода на электрохимические характеристики ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции	
Д.А. Гайнуллина, Е.А. Агаркова, И. Н. Бурмистров, С.И. Бредихин.....	107
Исследование электрохимических характеристик планарного анод-поддерживающего ТОТЭ с бифункциональным катодом на основе Pr_2CuO_4	
Ю.О.Добровольский, Н.В.Лысков, Г.В.Нечаев, В.Е.Пуха, Г.Н.Мазо	108
Получение газоплотного протон-проводящего электролита $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для среднетемпературных ТОТЭ	
Ю.О.Добровольский, С.В.Любашевский, Н.В.Лысков, Г.Н.Мазо	111
Применение керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели для изготовления газовых узлов трубчатых твердооксидных топливных элементов	
Д.Ю.Дубовцев, А.И.Вепрева, Н.С.Саетова, А.В.Пугачева, А.В.Кузьмин	114
Влияние допирования никелем на кислородную нестехиометрию, дефектную структуру и фазовую стабильность перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	
А.И.Иванов, С.С.Никитин, М.В.Патракеев, М.С.Дякина, И.И.Зверькова, Е.В.Ципис, В.В.Хартон	115
Равномерность распределения характеристик работы в батарее анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементов	
О.Ю.Иванов, И.Н.Бурмистров, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин.....	117
Влияние состава шликерной массы на формирование несущих никель-керамических анодов ТОТЭ	

Д.В. Ичетовкина, А.И. Бармина, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин.....	119
Особенности электрохимического поведения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в качестве электродного материала симметричных ТОТЭ	
Д.В. Кузнецов, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо	121
Влияние оксида церия на структуру и свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия и иттербия	
И.Е.Курицына, Д.А.Агарков, М.А.Борик, Д.С.Катрич, А.В.Кулебякин, Е.Е.Ломонова, В.А.Мызина, А.А.Рэу, Н.Ю.Табачкова, Д.М.Захаров.....	122
Система автономного энергоснабжения изолированных населенных пунктов с использованием аккумуляторных батарей и водородных накопителей энергии	
А.В.Мельников, Н.А.Равдин, О.Д.Рыбалов, Е.К.Шульга, Ш.А.Мелконян	124
Электрохимические свойства планарных анод-поддерживающих ТОТЭ с тонкоплёночными электролитным и буферным слоями, полученными методом аэрозольного осаждения	
К.В. Милинский, Н.В. Лысков, Г.В. Нечаев, В.Е. Пуха	127
Повышение эффективности работы энергоустановки на твердооксидных топливных элементах при работе в режиме полной утилизации топлива	
Г.В. Мусатов, И.Н. Бурмистров, А.У. Шарафутдинов, С.И. Бредихин	129
Влияние природы порообразователя на морфологию и микротвердость анодных керметов NiO-YSZ	
Г.В. Нечаев, Н.П. Девянина, К.С. Напольский, Н.В. Лысков	131
Покрытия из карбида вольфрама на пористых электродах для применения в электрохимических устройствах	
С.Ю.Рачко, Е.А.Рубан	133
Окисление и проводящие свойства токовых коллекторов ТОТЭ/ТОЭЛЭ из ферритной хромистой стали AISI 439	
С.Д. Родионова, Н.В. Деменева, Д.А. Агарков, Е.А. Соловьева, А.И. Иванов, С.И. Бредихин.....	134
Исследование особенностей формирования 3Д-печатью и физико-химических свойств электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ для среднетемпературного анод-несущего твёрдооксидного топливного элемента	
А.Д. Фроленкова, А.С. Улихин, А.И. Титков	136
Синтез слоистых электродных материалов на основе ферритов лантана-стронция для симметричных электрохимических ячеек	
В.А. Цвинкинберг, Е.В. Гордеев, Д.А. Осинкин	138
Влияние различных методов активации на электрохимические свойства катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов	
В.А. Цвинкинберг, Т.Ю. Жуланова, А.А. Кольчугин, Е.Ю. Пикалова	141
Электрохимические свойства катодных материалов на основе $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10-\delta}$ ($x=0.9; 1.1$)	
М.А.Шадрина, Е.Е.Соломахина, К.С.Толстов, Д.И.Переверзев, А.Ю.Сунцов.....	144
Равновесие дефектов и спиновых состояний в сложных оксидах на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	

А.М.Шаламова, Д.А.Шишкин, А.Ю.Сунцов	146
Перспективы применения электролизного водорода в России	
Е.А. Шамколович.....	149
Применение метода магнетронного распыления для формирования слоя электролита микротрубчатого твердооксидного топливного элемента	
А.В. Шипилова, М.О. Хохлова, Е.В. Шубникова, Е.С. Тропин, О.А. Брагина, Е.А. Смолянский, А.А. Соловьев, А.П. Немудрый	152
Беспилотные летательные аппараты мультироторного типа с водородной энергетической установкой	
А.В. Шиховцев, Т.И.Сергеенко, А.В.Лебедев, А.С.Загороднова, М.В. Гордин, Ю.А. Добровольский.....	155
СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ	157
ООО «МИЛЛАБ»	157
SmartStat	159
ООО «Сигм плюс инжиниринг»	161
ООО «Ковинт».....	162

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Создание высокоэффективных электрокатализаторов
для топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной

А.А. Алексеенко¹, С.В. Беленов^{1,2}, Е.А. Могучих^{1,2}, А.С. Павлец^{1,2},
Ю.А. Баян^{1,2}, Я.В. Астравух¹, В.Е. Гутерман^{1,2}

¹Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

²ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону

Creation of highly efficient electrocatalysts
for fuel cells and electrolyzers with proton exchange membrane

A.A. Alekseenko^{1,2}, S.V. Belenov^{1,2}, E.A. Moguchikh¹, Pavlets A.S.^{1,2}, Yu.A. Bayan¹,
Ya.V. Astravukh¹, V.E. Guterman^{1,2}

¹Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Zorge St., d. 7

²LLC "Prometheus RD", Rostov-on-Don

e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.01

Электрокатализаторы на основе металлов платиновой группы являются важнейшим компонентом топливных элементов (ТЭ) и электролизёров (ЭЛ) с протонообменной мембраной, обеспечивающим высокую эффективность работы устройств и их длительный срок службы. На аноде и катоде ТЭ, а также на катоде ЭЛ в качестве катализаторов преимущественно используются наночастицы платины или её сплавов с другими металлами, распределённые на поверхности электропроводящего углеродного носителя. На аноде ЭЛ из-за высококоррозионных условий применяются иридийсодержащие наноструктурные материалы.

Разработка новых и оптимизация существующих методов получения высокоэффективных платино- и иридийсодержащих катализаторов с возможностью управления их составом и структурно-морфологическими характеристиками – актуальная задача в области альтернативной энергетики и нанотехнологий.

Эти задачи успешно решаются на базе лабораторий «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» и «Технологии синтеза каталитически активных материалов» Южного федерального университета совместно с производственным партнёром — ООО «ПРОМЕТЕЙ РД». Исследования ведутся по нескольким направлениям:

1. Оптимизация методов синтеза Pt/C-катализаторов с целью получения материалов с равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя и узким распределением по размеру. В ходе исследований был получен ряд Pt/C-электрокатализаторов, характеризующихся средним размером 1.5–2.5 нм, узкой дисперсией по размеру и высокой площадью электрохимически активной поверхности (не менее 80 м²/г(Pt)) [1, 2] (Рис. 1а, б).

2. Получение катализаторов с особой структурой биметаллических наночастиц для повышения активности в реакции восстановления. Разработанный многостадийный жидкофазный метод синтеза PtCu/C и PtNi/C катализаторов на основе «градиентных» наночастиц, позволил управлять их структурными характеристиками получаемых

материалов и существенно повысить каталитическую в реакции электровосстановления кислорода (Рис. 1 в) [3].

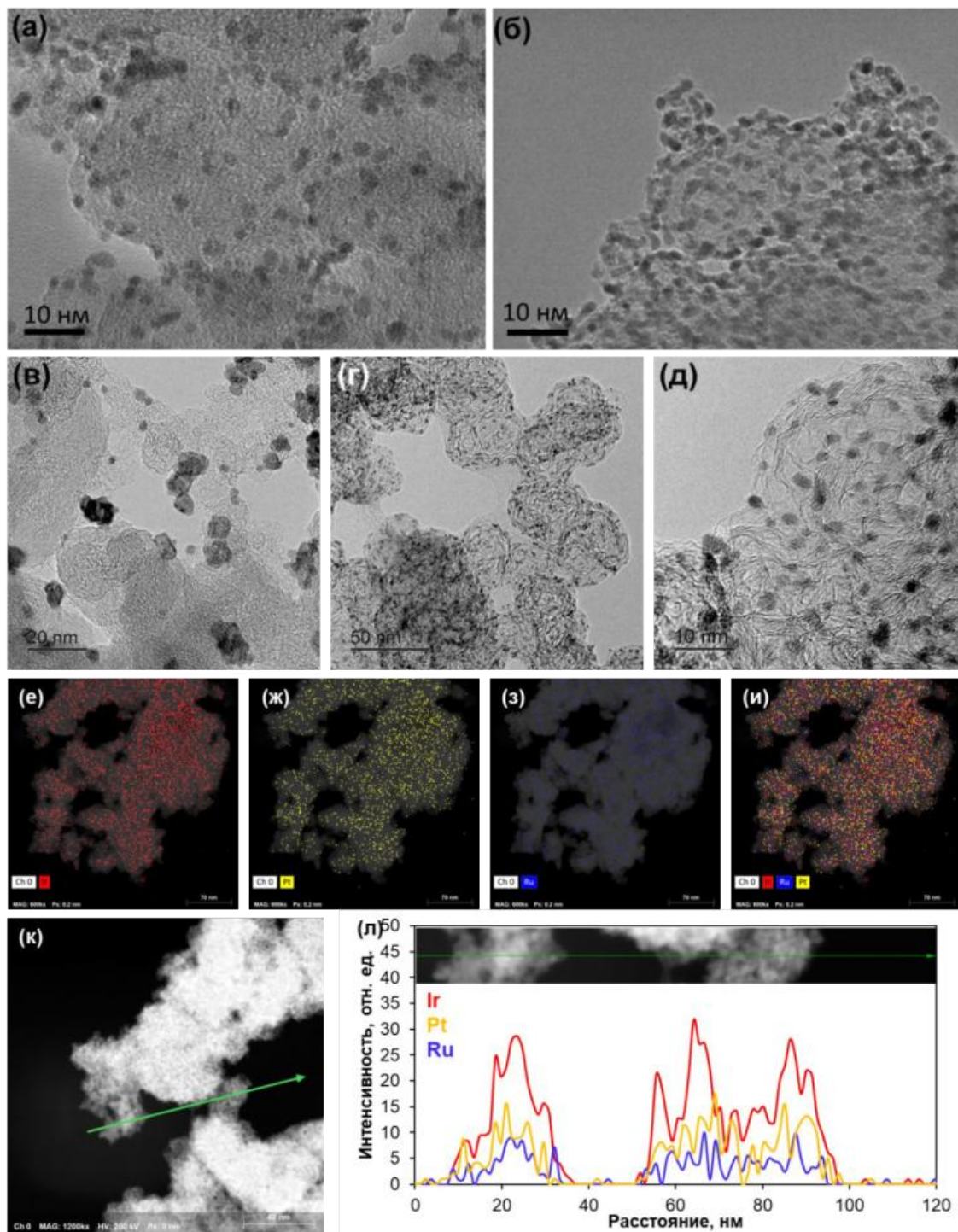


Рисунок 1. Фотографии микроструктуры электрокатализаторов: Pt/C с массовой долей платины 20% (а); Pt/C с массовой долей платины 40% (б); PtCu/C катализатор с «градиентной» структурой наночастиц (в); Pt/C-N с массовой долей платины 20% (на N-допированном углеродном носителе) (г, д); EDX-элементное картирование локального участка образца (е-и); HAADF-STEM изображения (к, л) и профиль распределения металлов на локальном участке.

3. Модифицирование углеродных и создание композитных носителей с целью повышения стабильности катализаторов в ресурсных испытаниях. Осаждение наночастиц платины на поверхность N-допированных углеродных носителей позволило получить катализаторы с равномерным распределением металлических наночастиц на его поверхности (Рис. 1 г, д) [4, 5].

4. Разработка катализаторов для анода ЭЛ с пониженным содержанием иридия (не более 60%). Разработан триметаллический электрокатализатор IrPtRu с содержанием иридия около 50мас.%, который демонстрирует высокую активность в реакции выделения кислорода, протекающей на аноде электролизера. Катализатор представляет собой наночастицы, в которых иридий, платина и рутений равномерно распределены по объему, что подтверждено методами методом EDX-анализа. Активность катализатора в реакции выделения кислорода превышает показатели коммерческих импортных аналогов [6] (Рис. 1 е-л).

Применение указанных подходов позволило получить серии электрокатализаторов для ТЭ и ЭЛ, обладающих повышенной активностью и стабильностью в ресурсных испытаниях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №FENW-2023-0016.

Литература

[1] Alekseenko A.A., Paperzh K.O., Pavlets A.S., Belenov S.V., Moguchikh E.A., Nevelskaya A.K., Bayan Y.A., Danilenko M.V., Pankov I.V., Guterman V.E. «Enhanced Pt/C and PtCu/C electrocatalysts for improved oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells», *Journal of Materials Science*, vol. 60, 5035-5051 (2025).

[2] Paperzh, A. Alekseenko, V. Volochaev, I. Pankov, O. Safronenko, V. Guterman «Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? », *Beilstein J. Nanotechnol.*, i. 12, 593-606 (2021).

[3] Pavlets A., Pankov I., Moguchikh E., Suprun E., Gerasimov E., Guterman V., Alekseenko A. «Deciphering nanostructural evolution of PtCu/C–N electrocatalyst via identical location transmission electron microscopy imaging: Gram-scale synthesis and superior activity in oxygen reduction reaction», *Journal of Power Sources*, vol. 613, 234898 (2024).

[4] Paperzh K., Bayan Y., Gerasimov E., Pankov I., Konstantinov A., Menshchikov V., Mauer D., Beskopylny Y., Alekseenko A. «High-Performance Electrocatalyst for PEMFC Cathode: Combination of Ultra-Small Platinum Nanoparticles and N-Doped Carbon Support», *Carbon Trends*, vol. 16, 100383-100394 (2024).

[5] Bayan Y., Paperzh K., Pankov I., Alekseenko A. «Influence of a carbon support on the catalytic activity and durability of the Pt-based electrocatalysts», *Materials Letters*, vol. 368, 136670-136686 (2024).

[6] Moguchikh E.A., Pavlets A.S., Novomlinskaya I.A., Pankov I.V., Aydakov E.E., Kaichev V.V., Nikolskiy A.V., Kozakov A.T., Alekseenko D.V., Alekseenko A.A. «IrPtRu electrocatalysts: Surface composition and nanostructural enhancements for efficient oxygen evolution in PEMEL», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 110, 487-494 (2024).

Проект перевода парка карьерных самосвалов на водородное топливо
для российской горнорудной промышленности.
Перспективы и первые практические шаги

Ю.В.Васильев, В.А.Карасевич

*Инжиниринговый центр «Автономная энергетика» МФТИ
Московская обл., г. Долгопрудный, Научный пер. д. 4*

Conversion of a mining diesel dump truck park
to hydrogen fuel for the Russian mining industry.
Perspectives and first practical steps

Y.V.Vasilyev, V.A.Karasevich

*Engineering center “Autonomic Energy”, MIPT
Moscow region, Dolgoprudny city, Nauchny per. 4*

e-mail: vasiliev_george@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.02

Введение

В настоящий момент в России эксплуатируется более 2000 карьерных самосвалов БелАЗ, из которых примерно 500 машин работают в компаниях черной металлургии. В основном речь идет о самосвалах грузоподъемностью 110 и 136 тонн, на которых стоят двигатели внутреннего сгорания (ДВС), работающих на дизельном топливе.

Вместе с тем нельзя не отметить 2 тенденции, которые отчетливо видны при покупке металлургами новых карьерных самосвалов: увеличение грузоподъемности самосвалов до 180 – 250 тонн и выше и переход на новые гибридные автомобили с дизельным генератором и электромеханической трансмиссией (вместо гидромеханической трансмиссии) [1].

Увеличение грузоподъемности одного самосвала не снижает требований к его безаварийному использованию. С учетом того, что самосвал работает без выходных в 2 смены по 22 часов в сутки, стоимость самосвала 200-250 млн. рублей, а срок службы автомобиля составляет не менее 7 лет, снижение простоя БелАЗа на 5 % (более 2500 часов за 7 лет) позволяет дополнительно сэкономить более 120 млн. рублей.

Таблица 1. Сравнительный анализ топлива нВ БелАЗ 220 тонн

	Дизель ЭМТ	СПГ	Водород
Удельный расход топлива, грамм/кВт*ч	220	940	60
Расход топлива, тонн/сутки	3,7	3	1
CO ₂ , тонн/сутки	11,65	8,25	0
NO _x , кг/сутки	30	15	0
Твердые частицы, кг/сутки	0,4	0,03	0
Соединения серы, кг/сутки	2	0	0

Еще одним важным фактором для карьерных самосвалов, влияющих на качество работы персонала в карьере, являются выбросы вредных веществ. В карьерах, где эксплуатируются самосвалы, часто отсутствует естественная вентиляция, а чтобы организовать искусственную вентиляцию, требуются дополнительные затраты энергии

и расходы [2]. По сравнению с другими видами топлива водород смотрится выигрышно (Таблица 1) так как при использовании топливных элементов при генерации энергии образуется только вода. Полностью электрический вариант с аккумуляторами или троллейвоз с автономным ходом в Таблице не рассмотрены, но они проигрывают водороду по мобильности (необходимо прокладывать сети) и по емкости хранения энергии на борту и весу оборудования (в случае с батареями).

Предварительные инженерные решения БелАЗ-7530 на водородном топливе.

В рамках проекта, который реализуется совместно МФТИ, АО «Ростех Развитие бизнеса», ООО «Инжиниринговый центр «Автономная энергетика» и АО «БелАЗ» планируется изготовить опытный образец водородного карьерного самосвала БелАЗ-7530 с представленными характеристиками на Рисунке 1.

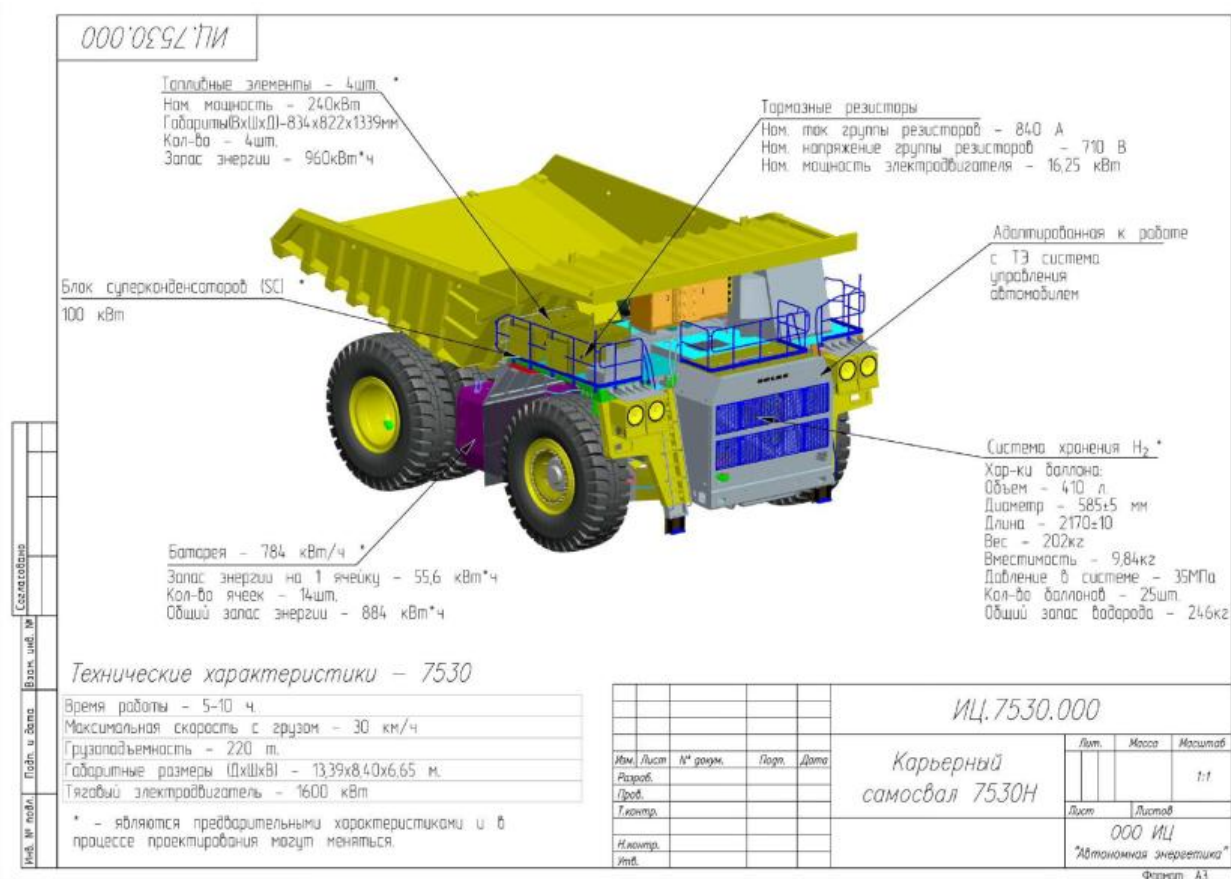


Рисунок 1. Карьерный самосвал БелАЗ 7530 Н

За основу берется аналогичный карьерный самосвал с электромеханической трансмиссией, в качестве топлива для генерации электроэнергии используется сжатый водород, который хранится в баллонах под давлением (общий объем – 10,66 м³). На самосвале планируется установить генератор энергии на базе топливных элементов (ТЭ) общей мощностью около 1 МВт с аккумуляторными батареями емкостью около 500 кВт*ч. Режим работы самосвала (резистивное торможение при спусках с рекуперацией энергии) требует, чтобы емкость батареи примерно соответствовала часовой производительности ТЭ. Использование суперконденсатора в электрической схеме позволит эффективно рекуперировать энергию даже при больших токах.

Предполагается, что зарядка пилотного самосвала осуществляется за пределами карьера на водородной АЗС производительностью 1 тонна в сутки с применением привозного электролизного водорода. Однако для парка из 30 самосвалов потребность

водорода в 30 тонн в сутки может быть экономически эффективно обеспечена только при использовании очищенного водорода из основного металлургического процесса. При использовании водорода из отходящих газов горно-обогажительного комбината (ГОК) стоимость неочищенного водорода составит примерно 70-100 рублей за 1 кг, при использовании водорода с установки паровой конверсии метана – 60-100 рублей за 1 кг. Водород на АЗС, по нашим оценкам, будет стоить не более 180-240 рублей за 1 кг, что делает его конкурентоспособным в сравнении с дизельными топливом.

Реализация проекта предусматривает следующие этапы. В 2025 году на полигоне МФТИ в Московской области будут собраны и протестированы стендовые макетные образцы системы генерации энергии БелАЗа и водородной АЗС. В 2026 году планируется провести стендовые испытания бортового энергокомплекса самосвала БелАЗ. После проведения стендовых испытаний бортовой энергокомплекс будет поставлен на БелАЗ 7530 и испытания продолжатся на полигоне БелАЗа, а далее будут выполнены натурные испытания на карьере.

Выводы.

Увеличение грузоподъемности карьерных самосвалов БелАЗ на металлургических предприятиях позволяет задействовать в работе меньше автомобилей, снизить расход топлива и число водителей. Вместе с тем повышается значение коэффициента использования самосвала, так как дорожает каждый час его простоя на ремонте или обслуживании. Использование чистого газообразного топлива снижает межремонтный интервал и позволяет более эффективно эксплуатировать самосвалы.

Проведенные в ходе работы оценки позволяют нам говорить о возможности успешной реализации проекта по переводу автопарке одного из ГОК на водород. Разработка водородного варианта карьерного самосвала БелАЗ 7530Н с одновременным созданием для него заправочной инфраструктуры приведет к появлению самосвала с нулевыми выбросами вредных веществ, что позволит снизить затраты на вентиляцию карьеров, улучшит условия труда водителей и рабочих карьеров.

Литература

- [1] Официальный интернет сайт компании БелАЗ, <https://belaz.by/products/products-belaz/dumpers/>.
- [2] Д. В. Ососков, А. В. Ляхомский «Моделирование работы карьерных электросамосвалов», *Вестник УГАТСУ*, №3 (77), 72-78 (2017).

Формирование микроструктур на различных подложках методом сухой аэрозольной печати

В.В. Иванов

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

Formation of microstructures on various substrates using dry aerosol printing

V.V. Ivanov

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

e-mail: ivanov.vv@mipt.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.03

В принтере сухой аэрозольной печати развит новый подход в печати без использования чернил, базирующийся на применении в качестве источника наночастиц газоразрядного генератора аэрозолей. Наночастицы синтезируются непосредственно перед использованием в импульсно-периодическом газовом разряде в проточном газе между электродами из требуемого расходоуемого материала. Аэрозольный поток наночастиц фокусируется и доставляется на обрабатываемую поверхность в сухом виде без использования растворителя. Сильной стороной данного подхода является совмещение в едином устройстве четырех одновременно протекающих процессов: газоразрядного получения, лазерной модификации, печати и лазерного спекания наночастиц на подложке.

Принтер предназначен для формирования на различных подложках изделий энергетики и электроники из металлических материалов с микронными проектными нормами: межсоединений, электродных структур, индуктивных и резистивных элементов. Состав материала изделия задается материалами, из которых изготовлены электроды генератора аэрозолей.

Также принтер позволяет наносить на поверхности различных объектов микросенсоры и различные каталитические структуры из агломератов наночастиц металлов и оксидов. Агломераты наночастиц обладают высокой химической активностью за счет высокого удельного отношения площади поверхности к объёму, что обеспечивает значительное количество активных поверхностных атомов, способных вступать в химические реакции. Также наличие пористой структуры в агломератах облегчает доступ реагентов к внутренним активным поверхностям, что увеличивает общую эффективность каталитических процессов. Это делает агломераты наночастиц перспективными для применения в катализе, сенсорике и химии, а с применением методов аэрозольной печати позволяет создавать дешевые каталитические элементы и устройства диагностики.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) № 075-03-2024-117, номер проекта FSMG-2024-0009.

Материалы и технологии твердооксидных и протонкерамических электрохимических устройств

А.В. Кузьмин

*Вятский государственный университет, 610000, Киров, Кировская обл., ул.
Московская, д. 36*

Materials and technologies of solid oxide and proton-ceramic electrochemical devices

A.V. Kuzmin

Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, st. Moscow, 36

e-mail: h2@vyatsu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.04

Важнейшей задачей настоящего времени, обусловленной необходимостью снижения выбросов диоксида углерода, является переход к «зеленой» энергетике, включающий создание электрохимических устройств различного назначения. Крупнейшие российские компании планируют или уже реализуют инвестиционные проекты в этой области. Твердооксидные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства и потребления электрической энергии, получения чистого водорода и т.д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут занять широкий сегмент рынка производства электроэнергии в области стационарных и мобильных применений гражданского и специального назначения благодаря своей высокой эффективности, экологичности, низкому уровню шума и потенциальной гибкости в использовании различных видов топлива.



Рисунок 1. Подблок, блок и стенд для испытаний трубчатых ТОТЭ.

В последние десятилетия в качестве серьезной альтернативы традиционным электрохимическим устройствам с кислород-ионными и твердополимерными электролитами рассматриваются устройства (топливные элементы, электролизеры и т.д.) с протонпроводящими оксидными мембранами. В современных публикациях протон-керамические устройства выделяют в отдельный класс, отмечая их важнейшие преимущества: пониженная рабочая температура, возможность применения различных видов топлива без стадии предварительного риформинга, что обеспечивает высокую эффективность, длительный срок службы и экономическую привлекательность.

Возможность организации конкурентоспособного отечественного производства эффективных и надежных электрохимических устройств напрямую зависит от наличия функциональных материалов с требуемыми свойствами и технологий их изготовления. В настоящем докладе представлены разработки специалистов Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий для твердооксидных и протон-керамических устройств: твердооксидных электролитов с протонной и/или кислород-ионной проводимостью, оксидных и композитных материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью для электродов и ион-селективных мембран, стеклогерметиков и интерконнекторов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее.

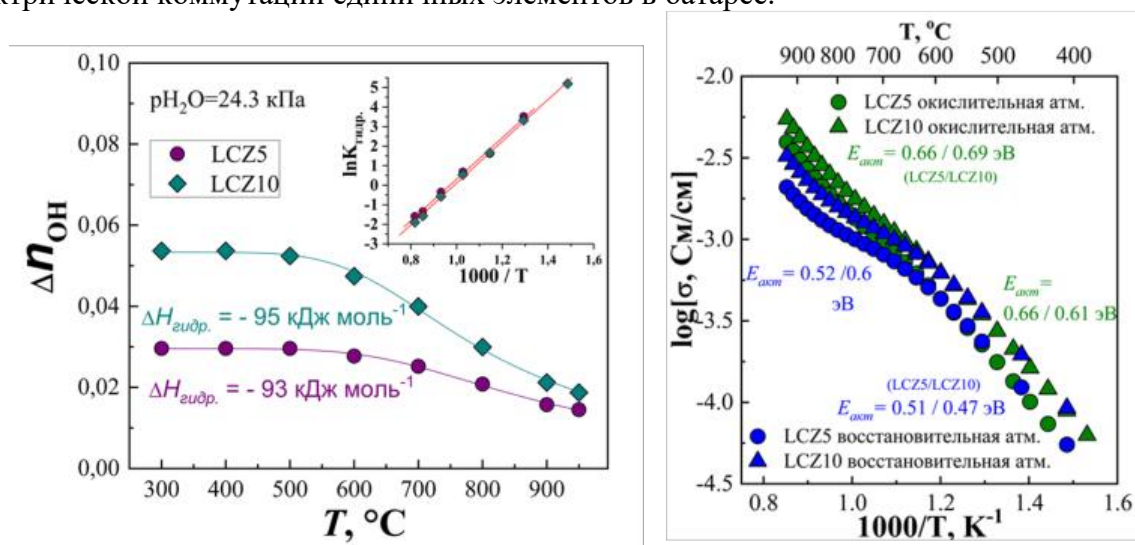


Рисунок 2. Температурные зависимости гидратации и электропроводности протонпроводящих оксидных электролитов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.05, 0.1$).

Исследования выполнены при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и Российского научного фонда (проекты №№ 21-79-30051, 22-23-01121).

Батареи топливных элементов с воздушным охлаждением: характеристики и ресурсные испытания

**А.В. Левченко, М.З. Галин, А.А. Бельмесов, А.В. Чуб, Л.В. Шмыглева,
Е.В. Герасимова**

*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.,
проспект Академика Семенова, д. 1*

Air-cooled fuel cell stacks: characteristics and life tests

**A.V. Levchenko, M.Z. Galin, A.A. Belmesov, A.V. Chub, L.V. Shmygleva,
E.V. Gerasimova**

FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Ac. Semenov Avenue, 1

e-mail: lyuq@icp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.05

Использование водородно-воздушных топливных элементов для генерации электрической энергии является активно развивающимся трендом в различных областях промышленности. Топливные элементы с протон-проводящей мембраной уже активно применяются в составе транспортных средств и в автономных и резервных источниках электропитания.

Использование энергоустановок на основе твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) позволяют получить высокие значения энергоемкости для подвижных платформ, где важной составляющей является масса. Энергоемкость для ряда подобных установок составляет 400-1000 Вт*ч/кг, что значительно превосходит значение энергоемкости современных литий-ионных аккумуляторов. Это позволяет существенно повысить автономность портативной техники, робототехники и транспорта, работающих на электрической тяге по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. Для ряда техники используются источники энергии малой мощности – менее 5 кВт. При таких мощностях обычно применяются твердополимерных топливные элементы с воздушным охлаждением, которые имеют ряд конструктивных особенностей и работают в достаточно жестких для такого типа ТЭ условиях.

Одной из основных характеристик топливных элементов является не только его мощностные характеристики, но и ресурс работы таких устройств для их практического применения. Поэтому крайне важным является исследование механизмов и скорости деградации БТЭ не в модельных, а в естественных условиях окружающей среды. В рамках работы были проведены комплексные исследования батарей ТПТЭ, в том числе исследования ресурса работы. Для оценки параметров деградации была построена модель единичного мембранно-электродного в ПО COMSOL Multiphysics 2D и проведены расчеты ВАХ в различных условиях работы. Данные исследования показывают, что основной деградации подвергаются анодные каталитические слои БТЭ, но при этом основная причина снижения мощности БТЭ связана с деградацией катодных каталитических слоев.

Работа проводилась в рамках Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН №№ 122112100037-4 и 124013000692-4.

Литература

[1] Галин М.З., Герасимова Е.В., Евщик Е.Ю., Левченко А.В. «Защитное покрытие для титановых пластин и способ его нанесения» // Патент RU 2830566 С1.

[2] Галин М.З., Чуб А.В., Евщик Е.Ю., Укше А.Е., Левченко А.В. «Вспомогательный катодный слой» // Заявка на патент RU 2023135386 А.

Магнетохимические аспекты разработки оксидных материалов для твердотельных электрохимических устройств

Д.И.Переверзев¹, А.М.Шаламова¹, А.Д.Коряков¹, Д.А.Шишкин², Б.В.Политов¹,
А.Ю.Сунцов¹

¹ИХТТ УрО РАН, 620099, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91

²ИФМ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Magnetochemical aspects of development of oxide materials for solid-state electrochemical devices

D.I.Pereverzev¹, A.M.Shalamova¹, A.D.Koryakov¹, D.A.Shishkin², B.P.Politov¹,
A.Yu.Suntsov¹

¹Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620099, Yekaterinburg, Pervomayskaya, 91

²Institute of Metal Physics UB RAS, 620137, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya, 18

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.06

Современные запросы общества к повышению экологичности, эффективности и безопасности производства электроэнергии формируют круг наиболее перспективных направлений развития науки и современной техники. Заметная роль здесь отводится разработке эффективных энергоустановок, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые должны обладать высоким ресурсом и восприимчивостью к различным видам газообразного топлива. Основными функциональными элементами таких устройств являются сложные оксиды, способные активно реагировать с газовой фазой, при этом поддерживая стабильность кристаллической структуры и фазового состава. Такие оксидные материалы могут выполнять роль электродов, обладающих смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, либо твердых электролитов. Последние играют роль газоразделительной плотной керамической мембраны с высокими значениями чисел переноса по ионам кислорода и/или протонам. Кроме того, в технологии ТОТЭ часто используют коллекторный слой на основе сложного оксида и выполняющий функции токосъема и/или токоподвода. [1]

При разработке ключевых компонентов ТОТЭ используется комплекс традиционных методов исследования фазового состава, кристаллической структуры, термического расширения, химической совместимости оксидов, а также их функциональных свойств – электропроводности, поляризационного сопротивления и мощностных характеристик ячеек. Перечисленных методов, как правило, оказывается достаточно для предварительной оценки свойств материалов и их дальнейших перспектив. Однако для корректного определения дальнейших путей их улучшения требуется привлечение дополнительных высокоинформативных методик. В данной работе продемонстрированы возможности метода магнитной восприимчивости для анализа свойств оксидных материалов ТОТЭ, в частности электропроводности, имеющей важное значение для всех твердотельных компонентов. Перенос носителей заряда в значительной степени зависит от их концентрации и подвижности, поэтому наличие в оксидах ионов переходных металлов, чувствительных к температуре и составу газовой фазы, дает возможность получать дополнительную информацию о материалах, для которой метод магнитной восприимчивости оказывается крайне полезным. Электронные дефекты в таких соединениях формируют сложную архитектуру,

обеспечивающую различные механизмы переноса заряда, которые могут меняться с температурой. Кроме того, переходные металлы могут стабилизироваться в разных спиновых состояниях, что также влияет на перенос заряда и затрудняет интерпретацию данных. Поэтому для дизайна оксидов с высокой проводимостью необходимо понимать механизмы электропереноса, что требует модельных представлений, учитывающих вышеперечисленные факторы.

В настоящей работе был реализован комплексный подход, позволяющий с высокой точностью описать температурные зависимости электропроводности в фазах, нестехиометричных по кислороду: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$. Сочетание методов кулонометрического титрования, термогравиметрии, электропроводности на постоянном токе, дополненных методом высокотемпературной магнитной восприимчивости позволили учесть реакции восстановления переходных металлов, непрерывно протекающие при повышении температуры, а также локальные процессы перераспределения заряда и спиновые переходы. Было показано, что ионы октаэдрически координированного трехзарядного иона кобальта не принимают участия в переносе заряда ввиду так называемой «спиновой блокады», наблюдаемой ранее при температурах ниже 300K. [2] Анализ полученных результатов дает основания для дальнейшего выбора легирующих добавок, позволяющих без ущерба электропроводности воздействовать на такие характеристики кобальтитов как термодинамическая стабильность и температурное расширение. Последнее является одной из важнейших характеристик функциональных слоев ТОТЭ, определяющих качество интерфейса с электролитом и стабильность характеристик электрохимического устройства в условиях термоциклирования.

Литература

- [1] O. Hodjati-Pugh, A. Dhir, R. Steinberger-Wilckens, “The Development of Current Collection in Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells—A Review”, *Appl. Sci.*, vol.11, N.3, pp.1077 (2021)
- [2] A.A. Taskin, Y. Ando, “Electron-Hole Asymmetry in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: Evidence for Spin Blockade of Electron Transport in a Correlated Electron System”, *Phys. Rev. Lett.*, vol.95, N.176603 (2005)

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 25-19-00917.

Применение C1 оксигенатов совместно с электрохимическими устройствами для получения водорода и электроэнергии

П.В. Снытников, С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, В.А. Собянин

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

Application of C1 oxygenates in combination with electrochemical devices for the production of hydrogen and electricity

P.V. Snytnikov, S.D. Badmaev, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin

Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Pr. Academician Lavrentiev, 5

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

DOI 10.24412/cl-37298-FC-12.07

Получение водородсодержащего газа из оксигенатов, таких как метанол, диметилвый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ) привлекает значительное внимание исследователей и инженеров. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционными углеводородами, а также отсутствие примесей соединений серы, которые являются ядом для большинства катализаторов, делают эти соединения удобными носителями водорода. Получаемые в хорошо отработанных крупнотоннажных процессах из природного газа, эти вещества в дальнейшем могут производиться из улавливаемого из атмосферы углекислого газа и водорода, синтезируемого методом электролиза воды с использованием электричества, вырабатываемого возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ). В этом случае применение таких оксигенатов в электрохимических генераторах на основе топливных элементов будет осуществляться с нулевым углеродным следом.

В Институте катализа СО РАН предложены эффективные бифункциональные катализаторы $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для паровой конверсии вышеупомянутых оксигенатов, которые при атмосферном давлении и $\sim 300^\circ\text{C}$ обеспечивают полное превращение сырья и получение обогащенной водородом (~ 70 об.%) смеси с незначительным содержанием СО (< 1 об.%). Такую газовую смесь без какой-либо предварительной очистки можно подавать, например, в высоко температурный топливный элемент с протонообменной полимерной мембраной (ВТ ПОМТЭ) на основе пропитанного фосфорной кислотой полибензимидазола (ПБИ). Такая схема была неоднократно реализована в ИК СО РАН в виде демонстрационных макетов электрохимических генераторов (Рисунок 1).

Другая интересная опция открывается в случае использования электрохимической ячейки с ПБИ мембраной в качестве водородного насоса (Рисунок 2). В этом случае, подавая напряжение и регулируя силу протекающего тока, можно проводить очистку водородсодержащей смеси с получением водорода высокой частоты «по требованию» для использования в энергетике, металлургии, малотоннажных процессах гидрирования.

Таким образом, базовые вещества газохимии - оксигенаты C1 - метанол, диметилвый эфир (ДМЭ), диметоксиметан (ДММ) и др. могут выступать в качестве основы для формирования нового рынка веществ – носителей водорода: как ранее под нужды двигателей внутреннего сгорания была сформирована нефтеперерабатывающая отрасль, так сейчас под нужды топливных элементов может быть переориентирована газохимическая отрасль, значительно увеличены объемы переработки природного газа.

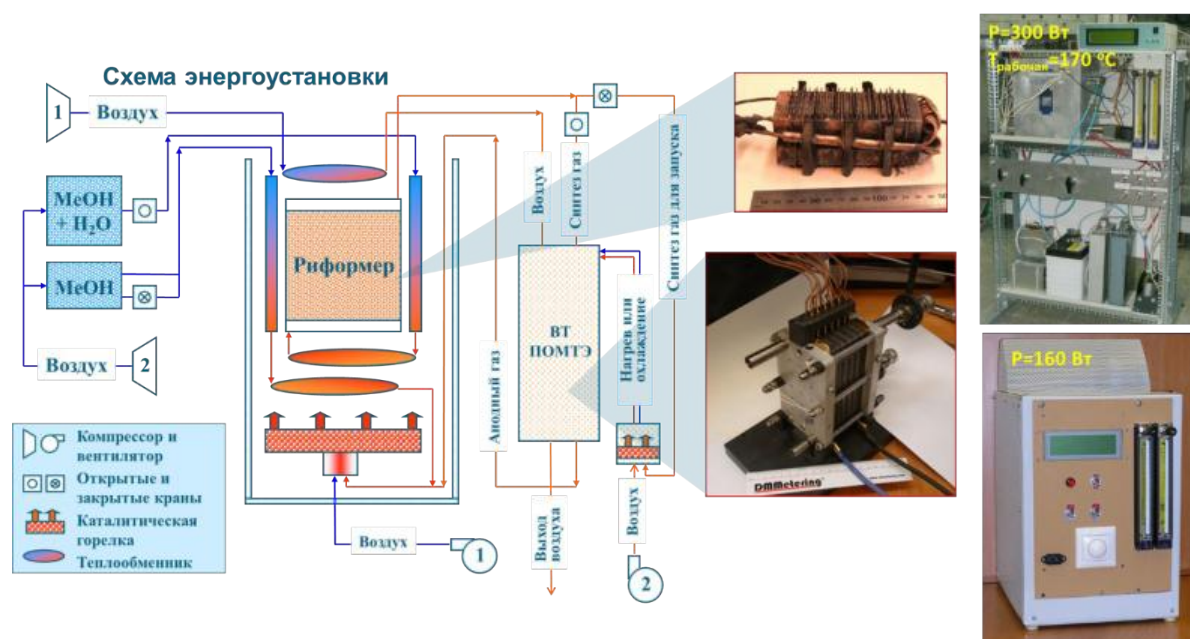


Рисунок 1. Схема энергоустановки на основе ВТ ПОМТЭ и реактора конверсии С1 оксигенатов (метанола, ДМЭ и ДММ).

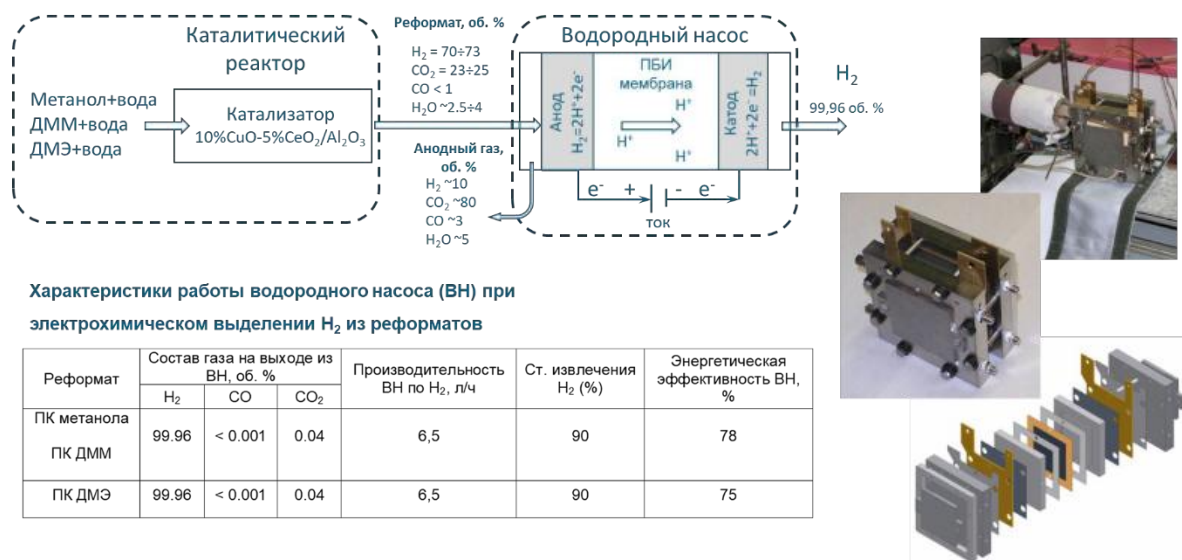


Рисунок 2. Электрохимическое выделение чистого водорода из продуктов паровой конверсии оксигенатов (метанол, ДМЭ и ДММ).

С1 оксигенаты, являясь жидкими носителями водорода, удобны для хранения и транспортировки с задействованием существующей инфраструктуры. Результаты настоящей работы свидетельствуют о перспективности предлагаемой концепции комбинирования реактора паровой конверсии оксигенатов (метанола, ДМЭ и ДММ) и электрохимической ячейки для создания компактных устройств получения чистого водорода и генерации электрической энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0033).

Водородное материаловедение: проблемы и решения

Б.П. Тарасов

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.,
проспект Академика Семенова, д. 1

²НИУ ВШЭ, 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 20

Hydrogen materials science: problems and solutions

B.P. Tarasov

¹FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Ac. Semenov avenue, 1

²NRU HSE, 101000, Moscow, Myasnitskaya street, 20

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.08

В последние годы число обзоров и публикаций по водородной энергетике и технологии растет очень высоким темпом (рис. 1), но только в последние 5–10 лет стали обращать внимание на материаловедческие аспекты [1, 2]. Интерес к водородному материаловедению в первую очередь связан с особыми требованиями к конструкционным материалам для безопасного хранения и транспортировки водорода из-за чрезвычайно высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода, особенно – в атомарном состоянии [2].

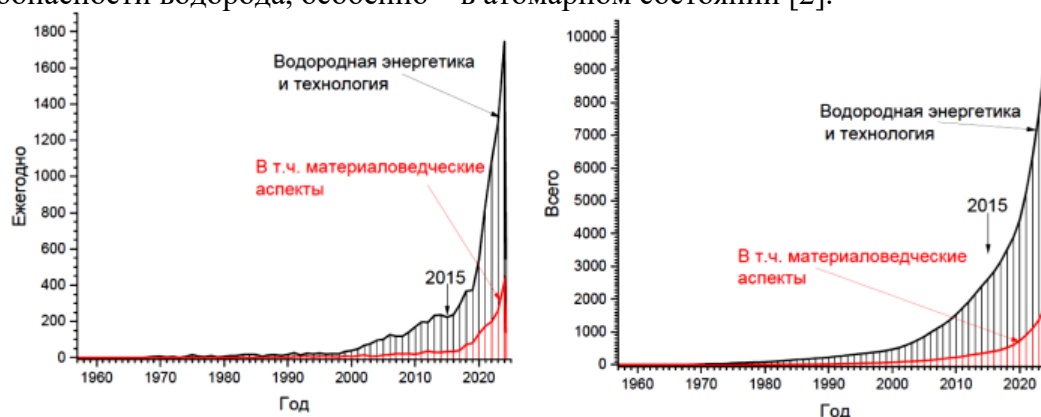
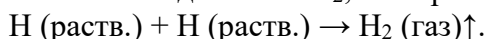


Рисунок 1. Количество опубликованных обзоров (слева) и публикаций (справа) по водородным энерготехнологиям и материаловедческим аспектам (Scopus, 23.03.2024).

Можно полагать, что сформировалась особая область науки, направленная на создание конструкционных и функциональных материалов для водородной энергетики, удовлетворяющих требованиям техники безопасности – водородное материаловедение. Основная черта современного материаловедения, в том числе водородного, – междисциплинарность, поскольку стоящие перед ним задачи не могут быть решены в рамках одной научной дисциплины [2].

Охрупчивание и разрушение конструкционных материалов при воздействии водорода характерно практически для всех высокопрочных сталей. Растрескивание материалов при воздействии водорода иногда называют «водородной коррозией» или «водородной болезнью», поскольку может проявляться неожиданно и материал резко теряет функциональные свойства (пропускает водород, ухудшается пластичность и прочность). В настоящее время известно несколько причин «водородной болезни».

Водород может попадать в расплавленный металл и оставаться в нем (в перенасыщенном состоянии) после затвердевания. Диффузия водорода в сплав может происходить при тепловой обработке, сварке, гальванизации, коррозии и т.д. При рекомбинации атомарного водорода в молекулярный на дислокациях и нанопорах возникает высокое давление H_2 , что приводит к зарождению трещин в сплаве (рис. 2):



Поэтому конструкционные материалы для работы с водородом не должны содержать нанопоры и дислокации; их необходимо отжигать для удаления водорода.

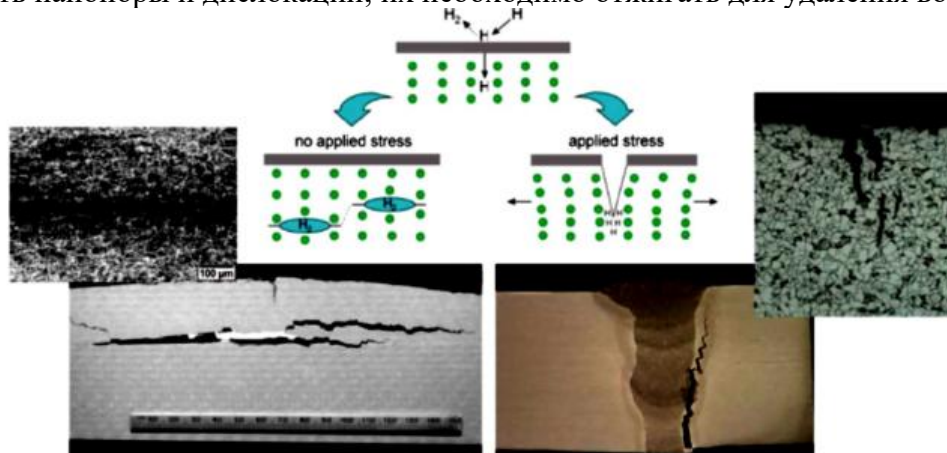
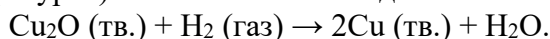
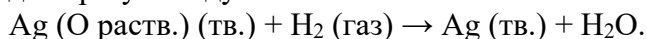


Рисунок 2. Схема водородного растрескивания конструкционных материалов.

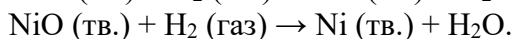
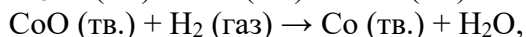
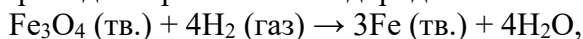
Для меди и ее сплавов причины водородного охрупчивания связаны с наличием в меди закиси, которая при взаимодействии с водородом (особенно при высоких температурах) восстанавливается до металлической меди с образованием воды:



Серебро и его сплавы растворяют кислород, который при нагревании сплава в водороде образует воду:



Железо, кобальт, никель и их сплавы содержат оксиды, восстановление которых также приводит к развитию «водородной болезни»:

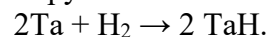
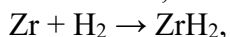
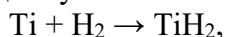


Вода в нанопорах и дислокациях при нагревании превращается в пар, при охлаждении – в лед. Все это приводит к нарушению связей между кристаллитами, вследствие чего металлы и сплавы становятся менее пластичными и прочными, дают трещины и не выдерживают динамические нагрузки.

Стали углеродистые при взаимодействии с водородом могут образовывать метан, выделение которого может привести к растрескиванию конструкционных материалов:



Титан, цирконий, тантал и их сплавы при нагревании в водороде могут образовывать гидриды с увеличением элементарной ячейки, что приводит к охрупчиванию материала:



Очевидно, что для работы с водородом, особенно для его длительного хранения и транспортировки, требуются особые конструкционные материалы. Они не должны иметь нанопоры и дислокации, не содержать примесей гидридообразующих металлов, кислорода и углерода. Существующие трубопроводы для транспортировки водорода существенно отличаются от трубопроводов природного газа по составу и в 2–3 раза дороже, гарантийный срок их эксплуатации существенно меньше, а требования по эксплуатации и технике безопасности намного строже. Кроме того, необходимо строго

соблюдать технологические режимы приготовления и регулярно обследовать конструкционные материалы, эксплуатирующиеся в водородных средах [3].

Количество публикаций в мире, посвященных изучению водородного охрупчивания, резко увеличивается, особенно в США, Японии, КНР, Южной Корее, ФРГ и др. (рис. 3) [4, 5]. К сожалению, в России мало публикаций по исследованию влияния водорода на конструкционные материалы.

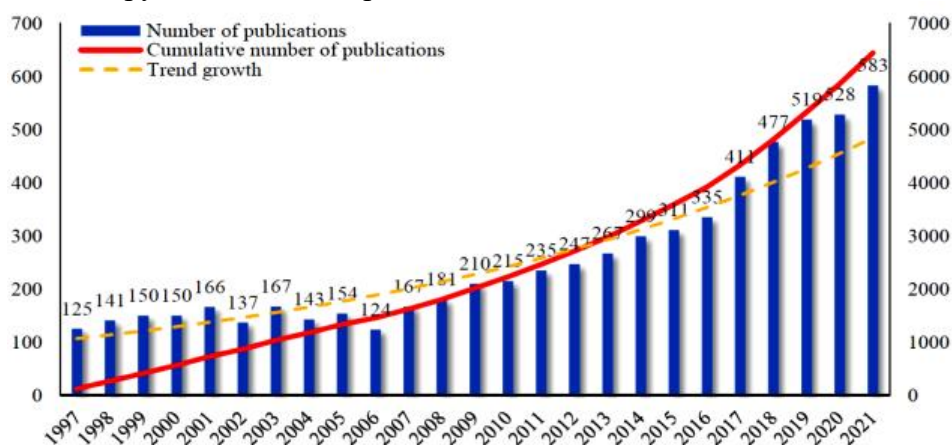


Рисунок 3. Число публикаций по водородному охрупчиванию материалов [4].

Для широкого использования водорода в качестве энергоносителя в водородной энергетике, химического реагента в химической промышленности, восстановителя в металлургии необходимо больше внимания уделять водородному материаловедению и созданию водород-нейтральных конструкционных материалов и покрытий. Для контроля и обследования таких материалов в процессе эксплуатации необходимо разработать экспресс-методы оценки влияния водорода на конструкционные материалы, чтобы предотвратить возникновение «водородной болезни», утечек водорода и избежать возможности самовозгорания водорода. Необходимо изучить влияние водорода на микроструктуру конструкционных материалов, используемых в системах хранения и транспортировки водорода, поскольку они играют решающую роль в переносе водорода, выступая либо в качестве ловушек водорода, либо в качестве путей его быстрой диффузии, тем самым повышая устойчивость к водородному охрупчиванию. Важно разработать водород-защитные покрытия, препятствующие водородному охрупчиванию материалов, особенно при высоких давлениях и температурах [4–6].

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ госрегистрации 124013000692-4), ФЦП «Россия-Африка» (Соглашение № 075-15-2024-654) и Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

Литература

- [1] M.V. Lototsky, B.P. Tarasov, V.A. Yartys, Gas-phase applications of metal hydrides, *J. Energy Storage*, art. 108165 (2023).
- [2] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, *Водородные и металлогидридные энерготехнологии: Учебное пособие*. Черноголовка: ФИЦ ПХФИМХ РАН, 2024. 250 стр.
- [3] D.A. Wood, Critical review of development challenges for expanding hydrogen-fuelled energy systems, *Fuel*, vol. 387, art. 134394 (2025).
- [4] C. Zhou; Y Ren, X. Yan, Y. Zheng, B. Liu, A bibliometric and visualized overview of hydrogen embrittlement from 1997 to 2022, *Energies*, vol. 15, art. 9218 (2022).
- [5] C. Zhou, X. Yan, H. Wang, Y. Huang, J. Xue, J. Li, X. Li, W. Han, Advancements in hydrogen embrittlement of selective laser melting austenitic stainless steel: Mechanisms, microstructures, and future directions, *Materials Science & Technology*, vol. 230, pp. 219-235 (2025).
- [6] A. Campari, F. Ustolin, A. Alvaro, N. Paltrinieri. A review on hydrogen embrittlement and risk-based inspection of hydrogen technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, pp. 35316-35346 (2023)

Разработка микротрубчатых твердооксидных топливных элементов в
ИХТТМ СО РАН

Е.С. Тропин, И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, А.П. Немудрый

ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18

Development of microtubular solid oxide fuel cells at the Institute of Solid State
Chemistry and Mechanochemistry SB RAS

E.S. Tropin, I.V. Kovalev, R.D. Gus'kov, M.P. Popov, A.P. Nemudry

ISSCM SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze str., b. 18

e-mail: evg2306@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.09

В докладе приводится информация о компетенциях ИХТТМ СО РАН в области разработки, изготовления и исследования свойств микротрубчатых твердооксидных электрохимических устройств. В 2023-2024 гг. коллективом ИХТТМ СО РАН была продемонстрирована работоспособность и перспективность концепции компактной энергоустановки на основе микротрубчатых твердооксидных топливных элементов (МТ ТОТЭ), совмещенной с каталитическим риформером углеводородного топлива. В настоящее время в рамках сотрудничества с промышленным партнером ООО «НИЦ «Топаз» усилия научного коллектива направлены на совершенствование отдельных узлов и компонентов энергоустановки.

В докладе обсуждаются особенности влияния метода изготовления пористых анодных микротрубчатых подложек на их микроструктуру, механическую прочность, электропроводность и газопроницаемость. Обсуждаются принципы формирования стабильных и каталитически активных катодных слоев и выбор электродных материалов, обладающих наиболее высокими обменными характеристиками и значениями электронной и кислород-ионной проводимости. Показаны подходы к управлению микроструктурой катодных слоев для снижения слоевого сопротивления катода МТ ТОТЭ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П.

Мембранные материалы для вторичных источников тока

А.Б.Ярославцев

*ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр, д.31
АО ТВЭЛ, 115409, Москва, Каширское шоссе, 49
ООО «РЭНЕРА», Москва, Волгоградский просп., 42*

Membrane materials for secondary power sources

A.B.Yaroslavtsev

IGIC RAS, 119071, Moscow, Leninsky pr., 31
AO TVEL, 115409, Moscow, Kashirskoe shosse, 49
ООО RENERA, Moscow, Volgogradsky pr., 42

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.10

Пожалуй, наиболее интенсивным драйвером современных технологий является потребность в решении экологических проблем. Бурное развитие современной промышленности нанесло большой ущерб окружающей среде. И хотя антропогенный вклад в ухудшение состояния окружающей среды во многом переоценен, решение этих проблем во многом становится новой задачей для научного сообщества. Основными источниками загрязнения атмосферы являются предприятия энергетического сектора и транспортные средства. В связи с этим последние годы характеризуются существенным изменением в энергетике, главными тенденциями в которой становятся энергосбережение и переход к экологически чистым, возобновляемым источникам энергии.

Поскольку возможности использования энергии солнца, ветра и воды отличаются существенным непостоянством, в первую очередь суточными и сезонными колебаниями. Для обеспечения постоянного энергоснабжения нужны также накопители энергии, в первую очередь, металл-ионные аккумуляторы и водородный цикл. В России, как и в ряде других технологически развитых стран принята программа развития водородной энергетики и начинается строительство нескольких крупных фабрик для производства литий-ионных аккумуляторов. Но их основными потребителями в ближайшее время будет являться именно автомобильная промышленность, включая общественный транспорт, грузовые и легковые автомобили. В этом докладе рассмотрены современные тенденции и достижения в области материалов для современных химических источников тока.

В начале становления литий-ионных аккумуляторов стремление к безопасности и стабильности их работы привело к смене литиевых анодов на углеродные, что предотвращало образование дендритов. Однако это существенно ограничивает энергоемкость аккумуляторов, возможность повышения которой видится в возвращении к литиевым электродам, необходимым условием для обеспечения безопасности которых становится использование твердых электролитов. Разработка таких электролитов наряду с новыми катодными материалами становится ключевой проблемой для создания нового поколения литиевых аккумуляторов.

Одним из возможных подходов становится использование катионообменных мембран в литиевой форме. Для обеспечения достаточной литий-ионной проводимости их сольватируют апротонными растворителями. Другим, еще более распространенным подходом является интеркаляция литиевых солей в полимеры, содержащие полярные

группы с электроотрицательными атомами, обеспечивающими высокую растворимость этих солей и пути переноса ионов лития [1]. В качестве возможной альтернативы рассматривается использование неорганических литийпроводящих электролитов, или композиционных материалов на основе неорганических и полимерных материалов.

Главными задачами современной водородной энергетики создание стабильно работающих топливных элементов толерантных к пониженной влажности и примесям монооксида углерода. С этой точки зрения весьма привлекательными являются топливные элементы на основе анионпроводящих мембран и высокотемпературных кислород- или протонпроводящих мембран [2]. Важным преимуществом этих устройств является возможность использования более дешевых электролитов и катализаторов. Кроме того, важнейшую роль в становлении водородной энергетики играют экологически чистые процессы получения водорода, в частности высокочистого, пригодного для использования в наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементах на основе протонпроводящих мембран [3,4]. В этих процессах важнейшую роль должны играть катализаторы и мембранные материалы.

Литература

- [1] D.Yu. Voropaeva, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev, “Solid-state electrolytes: a way to increase the power of lithium-ion batteries”. *Russ. Chem. Rev.*, vol.9, N6, RCR5126 (2024)
- [2] I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev, “Prospects for the Development of Hydrogen Energy. Polymer Membranes for Fuel Cells and Electrolyzers”. *Membranes Membrane Technol.*, vol. 6, N. 1, pp. 15–26 (2024)
- [3] I. Stenina, A. Yaroslavtsev, “Modern Technologies of Hydrogen Production.” *Processes*, vol. 11, 56 (2023).
- [4] D.A. Alentiev, M.V.Bermeshev, A.V. Volkov, I.V. Petrova, A.B. Yaroslavtsev, “PalladiumMembrane Applications in Hydrogen Energy and Hydrogen-Related Processes”. *Polymers* vol. 17, 743, (2025)

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Анализ мирового состояния разработки и применения установок промышленного масштаба на основе твердооксидных электрохимических элементов

Д.А.Агарков, Е.В.Ципис, С.И.Бредихин

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

Analysis of worldwide state-of-the-art in the developments and applications of industrial-scale systems based on solid oxide cells

D.A.Agarkov, E.V.Tsipis, S.I.Bredikhin

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

e-mail: agarkov@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.11

В настоящем докладе рассмотрены наиболее современные мировые тренды в разработке и применении энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), а также электролизных установок на твердооксидных электролизных элементах (ТОЭЛЭ). Рассматривались обновления, происходящие в индустрии за последние 5 лет с 2020 года включительно.

В докладе рассмотрены как продукты ведущих мировых разработчиков и изготовителей ТОТЭ и ТОЭЛЭ, так и наиболее заметные проекты различных организаций. Рассмотрены такие производители как SolydEra (Италия, Германия, Швейцария) [1], Bloom Energy (США, Республика Корея), Sunfire и NewEnergyday (Германия) [2], Doosan Fuel Cell (США), Convion (Финляндия) [3], Mitsubishi Power (Япония) и другие. К рассмотренным в докладе проектам относятся Waste2Watts (Швейцария), RASVOAT (Франция), HyNjord (Норвегия, Германия) [4], HELENUS (Европейский Союз), Ship-aH2oy (Европейский Союз) [5] и другие.

В целом, можно выделить следующие основные тренды развития в рассмотренной области:

- массовый переход разработчиков энергоустановок на ТОТЭ в разряд разработчиков электролизных установок на ТОЭЛЭ;
- большое число проектов по использованию энергоустановок на ТОТЭ в качестве основных судовых силовых установок с применением жидких форм хранения топлива: сжиженный природный газ, аммиак, жидкие органические носители водорода;
- повышенный интерес к утилизации различных промышленных и бытовых отходов при помощи высокотемпературных электрохимических технологий: как в части генерации электроэнергии, так и в части преобразования газов;
- повышение интереса к применению аммиака, а также к его получению экологичными методами, в том числе с применением ТОТЭ/ТОЭЛЭ.

Литература

- [1] <https://www.solydera.com/en/>
- [2] <https://sunfire.de/en/>
- [3] <https://convion.fi/>
- [4] <https://hydrogenious-maritime.com/>
- [5] <https://shipah2oy.eu/>

Влияние допирования вольфрамом на кристаллическую структуру,
электропроводность и термическое расширение оксидов на основе
 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

А.Р. Ахмадеев^{1,2}, М.В. Ананьев², Н.В. Лысков¹, А.А. Маркин²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. академика Семенова, д.1

²Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), 111524, Москва, ул. Электродная, д.2

«Influence of the doping with W on the crystal structure, conductivity and thermal expansion of the oxides based on the $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ »

A.R. Akhmadeev^{1,2}, M.V. Ananyev², N.V. Lyskov¹, A.A. Markin²

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, pr. of academician Semenov, 1

² Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 111524, Moscow, Elektrodnoy st. 2

e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.12

При масштабировании технологии твердооксидных топливных элементов, работающих в среднетемпературной области (600–800°C), единичные топливные ячейки коммутируют в стек, в котором анодное и катодное пространство последовательно соединенных ячеек отделяются металлическим интерконнектором. Существенный вклад в понижение эффективности работы такой сборки вносят омические потери на контакте между интерконнектором и катодным функциональным слоем. Для того, чтобы предотвратить омические потери контактного сопротивления прибегают к использованию дополнительного слоя между интерконнектором и катодом, который обладает достаточной проводимостью, чтобы обеспечить равномерное и беспрепятственное подведение электронных носителей заряда к каталитически активной зоне реакции восстановления кислорода [1].

Металлы платиновой группой (Pt, Au, Ag) являются наиболее изученными материалами токового коллекторного слоя. Однако, в силу процесса испарения при длительных испытаниях, широкое использование этих металлов ограничено. Также сильным ограничительным фактором является их высокая стоимость. Наиболее перспективной заменой драгоценных металлов являются оксидные материалы со структурой перовскита. Оксиды из системы « $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ – $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ » с различным катионным составом подрешетки В являются наиболее изученными в качестве токового коллекторного слоя в твердооксидных топливных элементах [2]. Среди них оксид состава $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ известен как один из наиболее перспективных благодаря сравнительно высокой проводимости (~400 См/см), а также умеренным значением коэффициента термического расширения ($14.98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [3]. Однако в силу структурной нестабильности широкое применение этого оксида ограничено. Допирование высокозарядными катионами, такими как Ta и W, является известным способом стабилизации кристаллической структуры оксидов с перовскитной

структурой. Целью данной работы стало изучение влияния W на кристаллическую структуру, электропроводность и термическое расширение оксида $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Оксиды $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15$) были синтезированы цитрат-нитратным методом. Финальный отжиг был проведен при температуре 1300°C . Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии были исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и микроструктура синтезированных оксидов. Оксиды $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.15}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ являются однофазными и имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру с пространственной группой $R\bar{3}c$. Пример уточнения кристаллической структуры и микроизображение оксида $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ приведен на рисунке 1.

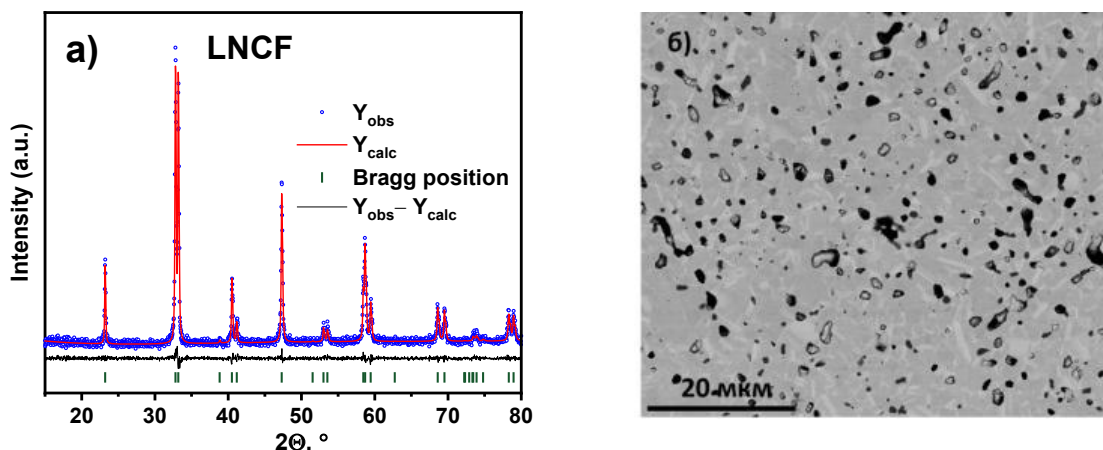


Рисунок 1. а) Пример обработки дифрактограммы оксида $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ методом Ритвельда; б) Микроизображение поперечного сечения оксида $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Проводимость оксидов $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15$) была измерена 4-х контактным методом в температурном интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ и диапазоне парциальных давлений кислорода $0.21\text{--}0.00032$ атм. На рисунке 2 изображена зависимость проводимости оксидов от температуры и концентрации вольфрама при 800°C на воздухе. В работе обсуждаются возможные причины изменения электропроводности с температурой, парциальным давлением кислорода и содержанием вольфрама.

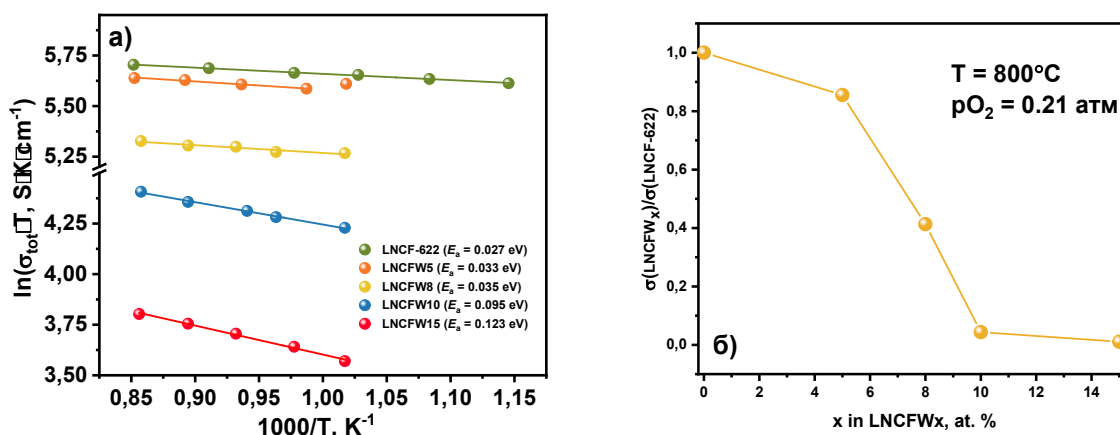


Рисунок 2. а) Температурная зависимость проводимости оксидов $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15$) на воздухе; б) Зависимость проводимости от концентрации вольфрама.

Термическое расширение оксидов $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15$) было изучено методом высокотемпературной дилатометрии в температурном

интервале 25–1100°C на воздухе. Было показано, что повышение концентрации вольфрама приводит к понижению коэффициента термического расширения.

Литература

- [1] J.H. Zhu, H. Ghezal-Ayagh, Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24278–24300.
- [2] M. Shen, P. Zhang, Progress and challenges of cathode contact layer for solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 33876–33894.
- [3] K. Singh, P.K. Addo, V. Thangadurai, J. Prado-Gonjal, B. Molero-Sánchez, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ as Air-Side Contact Material for $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ Reversible Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, *Crystals* 12 (2022) 73.

Метанольный реформер для ТОТЭ

С.Д. Бадмаев, В.А. Собянин, П.В. Снытников

ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.5

Methanol reformer for SOFC

S.D. Badmaev, V.A. Sobyenin, P.V. Snytnikov

Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Academician Lavrentieva, 5

e-mail: sukhe@catalysis.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.13

ТОТЭ считаются одними из перспективных среди известных электрохимических генераторов благодаря высокому КПД превращения химической энергии топлива в электрическую, отсутствию благородных металлов в их конструкции и минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа. Для обеспечения работы ТОТЭ может быть использован водородсодержащий газ, получаемый каталитической конверсией углеводородов или оксигенатов непосредственно на месте работы ТОТЭ. В последнее время метанол становится конкурентным носителем/источником водорода для применения в энергоустановках на базе топливных элементов благодаря [1]:

- развитой инфраструктуре;
- низкой стоимости (~20000 р за тонну);
- низкой температуре каталитических превращений (300-400 °С);
- отсутствию примесей соединений серы.

В работе представлены результаты создания в Институте катализа им. Г.К. Борескова (г. Новосибирск) реформера воздушной конверсии метанола для обеспечения работы ТОТЭ мощностью до 300 Вт (Рисунок 1). Продемонстрирована возможность автономного запуска и стационарной работы реформера без использования внешнего тепла. Реформер обеспечивал при атмосферном давлении и ~400 °С полное превращение метанола в водородсодержащий газ с высоким содержанием H_2 и CO (суммарно > 50 об. %) и высокую эффективность. Сформулированы рекомендации по созданию энергоустановки на базе ТОТЭ [2].

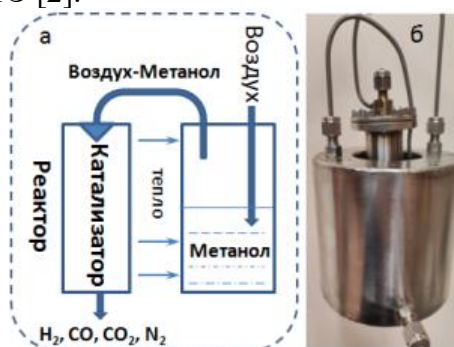


Рисунок 1. Схема (а) и внешний вид (б) метанольного реформера.

Литература

- [1] С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, В.А. Собянин, В.В. Хартон «Разложение метанола в синтез-газ на нанесенных Pt-содержащих катализаторах», Катализ в промышленности, Т.23, №2. С. 26-33, (2023).
- [2] С.Д. Бадмаев, А.Д. Кузнецова, В.Д. Беляев, В.А. Собянин, П.В. Снытников «Устройство получения энергии», Патент Р

Отечественные платино- и иридийсодержащие катализаторы для
низкотемпературных топливных элементов и электролизеров

**С.В. Беленов^{1,2}, Е.А. Могучих¹, А.С. Павлец¹, А.А. Алексеенко², Д.В. Алексеенко¹,
И.А. Новомлинская^{1,2}, К.О. Паперж¹, Д.К. Мауэр², В.Е. Гутерман²**

¹ООО «Прометей РД», 344090, Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова 4г, кв 36

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 344090, Ростов-на-Дону, Зорге 7,
к.215

Domestic platinum- and iridium-containing catalysts for low-temperature fuel
cells and electrolyzers

**S.V. Belenov^{1,2}, E.A. Moguchikh¹, A.S. Pavlets¹, A.A. Alekseenko², D.V. Alekseenko¹,
I.A. Novomlinskaya^{1,2}, K.O. Paperzh¹, D.K. Mauer², V.E. Guterman²**

¹LLC "Prometey RD", 344090, Rostov-on-Don, st. Zhmailova 4g, apt 36

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal
University", 344090, Rostov-on-Don, Zorge 7, room 215

e-mail: sbelenov@sfedu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.14

Для производства «зеленого» водорода и прямого преобразования энергии топлива в электрическую необходимы эффективные и конкурентоспособные электролизеры и низкотемпературные топливные элементы (НТЭ). В связи с этим актуальной задачей является создание для этих устройств высокоэффективных катализаторов с пониженным содержанием платины и иридия, высокой удельной активностью и увеличенным сроком службы [1,2]. Платиносодержащие катализаторы на высокодисперсном углеродном носителе являются эффективным решением для ускорения реакции окисления водорода на аноде НТЭ, восстановления кислорода на катоде ТЭ и реакции выделения водорода на катоде низкотемпературных электролизеров с протонообменной мембраной. В то же время для анодной реакции выделения кислорода в электролизерах такие катализаторы не подходят, по причине их недостаточной коррозионной стабильности. На сегодняшний день для ускорения реакции выделения кислорода в электролизерах используют наиболее эффективные иридийсодержащие катализаторы, несмотря на их высокую стоимость. Основная задача компании ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» – коммерческое производство платиноуглеродных электрокатализаторов для электролизеров и низкотемпературных топливных элементов с полимерной мембраной.

Разработан и запатентован метод синтеза платиносодержащих катализаторов в жидкой фазе [3], который позволяет получать высокодисперсные Pt/C катализаторы с содержанием платины от 10 до 70 % Pt, обозначаемые соответственно РМ10-РМ70. Выпускаемая линейка катализаторов с различным содержанием платины характеризуется малым размером металлических наночастиц (около 2 нм по данным ПЭМ), равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя и высокой величиной электрохимически активной площади поверхности до 120 м²/г(Pt). Оптимальная микроструктура катализаторов серии РМ приводит к высокой каталитической активности, превышающей аналоги, доказанной по результатам исследования как на вращающемся дисковом электроде, так и в составе мембранно-электродного блока топливного элемента.

Получены образцы Ir/IrOx катализаторов с характерным размером металлических наночастиц около 2 нм. (рисунок 1) с характеристиками, превышающими коммерческие аналоги. По результатам ТГА/ДСК содержание металлического иридия в полученных образцах Ir/IrOx составляет 83% масс. Перенапряжение выделения кислорода при плотности тока 10 мА/см² для полученного образца составляет 286 мВ, что значительно ниже, по сравнению с перенапряжением для коммерческого образца сравнения (321 мВ). Ведется работа над усовершенствованием и масштабированием методики синтеза катализаторов. Экспериментальные образцы Ir/IrOx катализаторов переданы для независимых испытаний

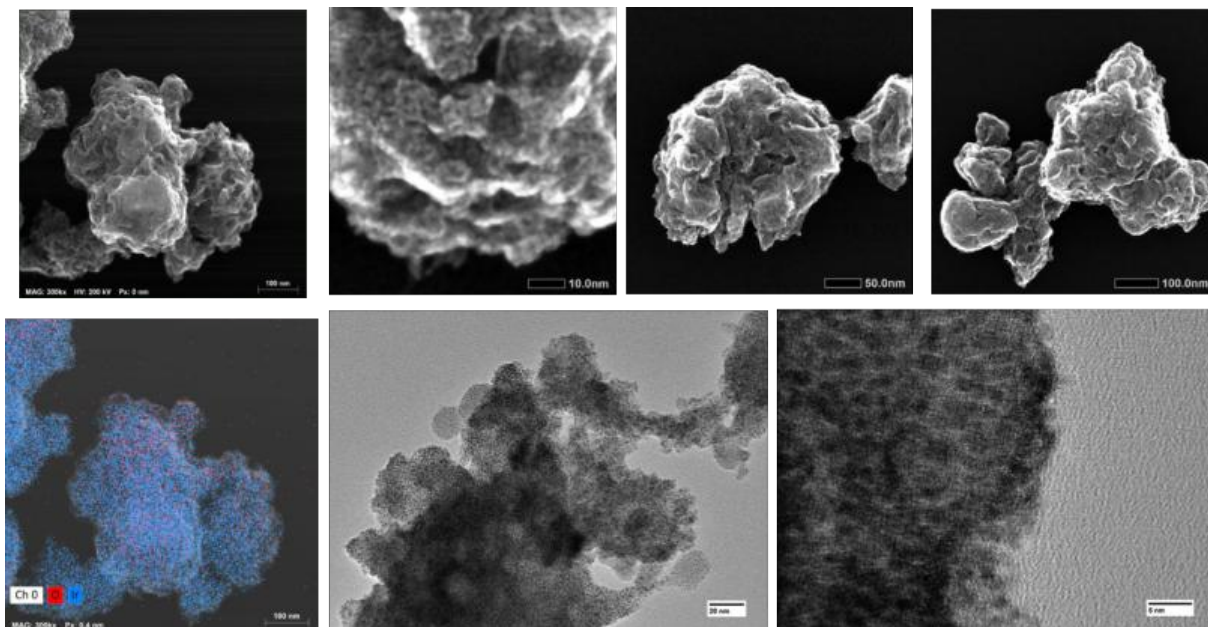


Рисунок 1. Фотографии ПЭМ и результаты элементного картирования для электрокатализатора PM-Ir-100.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №FENW-2023-0016.

Литература

- [1] A. Alekseenko, V. Guterman, S. Belenov, et al Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int J Hydrogen Energy*, V. 43, P.3676–3687, (2018).
- [2] S. Belenov, D. Mauer, et al. New Approach to Synthesizing Cathode PtCo/C Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells, *Nanomaterials*, V. 14, 856, (2024).
- [3] А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами, Патент RU 2695999

Синтез и структура наночастиц высокоэнтропийных сплавов на углеродном носителе в качестве электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов и электролизеров

С.В. Беленов^{1,2}, Д.К. Мауэр¹, А.А.Гаврилова¹, А.К. Невельская¹

¹ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 344090, Ростов-на-Дону, Зорге 7, к.215

²ООО «Прометей РД», 344090, Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова 4г, кв 36

Synthesis and structure of high-entropy alloy nanoparticles on a carbon carrier as electrocatalysts for low-temperature fuel cells and electrolyzers

S.V. Belenov^{1,2}, D.K. Mauer¹, A.A. Gavrilova¹, A.K. Nevelskaya¹

¹*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal University", 344090, Rostov-on-Don, Zorge 7, room 215*

²*LLC "Prometey RD", 344090, Rostov-on-Don, st. Zhmailova 4g, apt 36*

e-mail: sbelenov@sfedu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.15

На сегодняшний день для создания конкурентоспособных низкотемпературных топливных элементов и электролизеров актуальна проблема получения высокоэффективных катализаторов с пониженным содержанием платины и иридия, высокой удельной активностью и увеличенным сроком службы [1]. Стоимость каталитического слоя в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах составляет существенную долю (до 40-50%) в стоимости мембранно-электродного блока, что в сочетании с недостаточным сроком службы соответствующих устройств определяет высокую стоимость вырабатываемой электроэнергии или зеленого водорода. Снижение себестоимости вырабатываемой электроэнергии и самих устройств может быть достигнуто как за счет снижения содержания платины или иридия в каталитических слоях при сохранении высокой активности, так и за счет повышения стабильности катализатора и, следовательно, всего каталитического слоя. Одним из возможных путей решения этой проблемы является создание катализаторов с многокомпонентными (более 5) металлическими наночастицами со структурой высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), нанесенными на высокодисперсный углеродный носитель [2-3]. Известно, что уникальная структура ВЭС позволяет увеличить количество и разнообразие поверхностно-активных центров, что способствует повышению скорости и селективности каталитических реакций, а также может повысить стабильность катализатора, за счет ряда эффектов, связанных с особенностями поверхности ВЭС [2-3]. Несмотря на взрывной интерес к этому направлению в последние годы, разработка простых, технологичных и эффективных методов синтеза катализаторов на основе ВЭС остается актуальной научно-технической задачей, что обусловлено большой сложностью получения многокомпонентных катализаторов с требуемой структурой. Получение и аттестация структуры и активности таких материалов является сложной научной задачей, решение которой невозможно без использования комплекса современных физико-химических методов исследования. Методы низкотемпературного синтеза в жидкой фазе выгодно отличаются сочетанием простоты и множества влияющих факторов в процессе синтеза, позволяющих получать материалы с заданной

структурой. Постобработка полученных катализаторов позволяет целенаправленно изменять их структуру и состав поверхности, а, следовательно, и каталитическую активность. С другой стороны, в процессе термообработки происходит перестройка структуры отдельных наночастиц за счет взаимодиффузии атомов и агломерации наночастиц на поверхности углеродного носителя, что может привести к существенному снижению каталитической активности материала.

Таким образом, задача создания новых активных электрокатализаторов на основе ВЭС для топливных элементов и электролизеров является сложной и масштабной ввиду требований к высокой эффективности, стабильности, многофункциональности и технологической сложности данного процесса. Успешное решение этих сложных задач может внести существенный вклад в развитие водородной энергетики.

Для получения наночастиц ВЭС было использовано несколько подходов к синтезу. (1) Многостадийный синтез материалов со структурой оболочка-ядро [4] с последующей термической постобработкой [5], данный подход был нами ранее успешно апробирован при синтезе катализаторов PtCu/C. (2) Использование предварительно полученных высокодисперсных материалов Pt/C в качестве промежуточного компонента (затравки) при синтезе наночастиц ВЭС с последующей термической обработкой для формирования однофазной структуры ВЭС. (3) Многостадийный синтез материалов с использованием композитного носителя MOx/углерод и различных видов жидкофазного синтеза на каждой стадии, данный подход был нами ранее успешно апробирован при синтезе катализаторов PtCo/C [6].

Термическую обработку полученных образцов проводили с использованием печи ПТК-1,2-40 (Теплоприбор, Россия) в атмосфере аргона (99,998%) или восстановительной атмосфере (с добавлением 5% H₂) при температуре 600–800 °С по следующей схеме: быстрый нагрев до заданной температуры (~15 мин), выдержка заданной температуры в течение 60 мин, медленное естественное охлаждение до комнатной температуры в течение 240–300 мин после выключения нагрева.

Синтез биметаллических темплатов PtPd/C, PtRh/C, RhPd/C с массовой долей металлов от 25 до 30% по массе и триметаллических темплатов PtPdRh/C, PtPdIr/C с массовой долей металлов около 35% по массе проводился формальдегидным методом. На полученные темплаты проводилось осаждение неблагородных металлов (Co, Ni, Cu) в жидкой фазе. После осаждения материалы обрабатывались в восстановительной атмосфере.

Синтез материалов (оксидов) CoNiOx/C, CoCuOx/C, NiCuOx/C, CoNiCuOx/C проводился методом борогидридного синтеза. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа соотношение M1:M2 или M1:M2:M3 в полученных материалах составляет от 1:0,8 до 1:1,2, что близко к атомному соотношению по загрузке прекурсоров – 1:1 или 1:1:1. По данным рентгеноструктурного анализа присутствует только углеродная фаза, по-видимому, металлы находятся в виде рентгеноаморфных оксидов. Осаждение благородных металлов (Pt, Pd, Ir, Rh) на полученные композиционные материалы осуществлялось методом формальдегидного или полиольного синтеза. Получен многокомпонентный PtPdCoNiCu/C материал с высокой площадью поверхности 73 м²/г(МПП). Исследование активности и стабильности полученных наночастиц ВЭС продолжаются.

Благодарности. Данное исследование проведено в Южном федеральном университете при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-79-20045).

Литература

[1] G. Xu et al. Strategies for improving stability of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Advanced Sensor and Energy Materials*, V.2, P.100058, (2023).

- [2] Zhang Z., Hu J., Li B., Qi Q., Zhang Y., Chen J., Dong P., Zhang C., Y. Zhang. Recent research progress on high-entropy alloys as electrocatalytic materials, *J. Alloys Compd*, V.918, Article 165585, (2022).
- [3] Liu Da, Guo Peifang, Pan Hongge, Wu Renbing. Emerging high-entropy compounds for electrochemical energy storage and conversion, *Progress in Materials Science*, V. 145, P.101300, (2024).
- [4] A. Alekseenko, V. Guterman, S. Belenov, et al Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int J Hydrogen Energy*, V. 43, P.3676–3687, (2018).
- [5] A.K. Nevelskaya, S.V. Belenov, et al. Influence of the heat treatment on structural and functional characteristics of the PtCu/C electrocatalysts on various carbon supports, *Journal of Solid State Electrochemistry*, V. 9, P. 3367 – 3381, (2024).
- [6] S. Belenov, D. Mauer, et al. New Approach to Synthesizing Cathode PtCo/C Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells, *Nanomaterials*, V. 14, 856, (2024).

Эффективность работы энергоустановки на ТОТЭ
в режиме рециркуляции обогащенной топливной смеси.

И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов, Г.В.Мусатов, М.Н.Левин

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

Efficiency of SOFC system operating in
the enriched fuel mixture recirculation mode.

I.N.Burmistrov, A.U.Sharafutdinov, G.V.Musatov, M.N.Levin

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

e-mail: buril@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.16

Интерес к твердооксидным топливным элементам, как одному из базовых компонентов энергетики ближайшего будущего, основан на рекордных показателях эффективности генерации электроэнергии, при отсутствии жесткого требования высокой установленной мощности генератора. По этой причине, энергоустановки на ТОТЭ рассматриваются, в первую очередь, как способ энергообеспечения небольших удаленных объектов, а также, в качестве основы при создании высокоэффективной распределенной энергетики [1, 2].

Эффективность генератора на основе ТОТЭ определяется не только (и не столько) электрохимическими характеристиками используемых топливных элементов (величина и стабильность его внутреннего сопротивления), но также параметрами (рабочая точка по напряжению и току, состав и коэффициент использования топлива в батарее (КИТ_{БТЭ})) и подходом к организации работы ЭУ (использование сопутствующего тепла и повышение коэффициент использования топлива в энергоустановке (КИТ_{ЭУ})).

Одним из перспективных способов повышения эффективности ЭУ, работающих на углеводородном топливе, является использование выхлопных газов, как источника высокопотенциального тепла и продуктов работы ТОТЭ (CO₂ и H₂O) необходимых для обеспечения конверсии топлива – рецикл топливной смеси [3-4]. Такой подход позволяет уменьшить влияние теплообменников и снизить потери на подачу и подготовку реагентов, необходимых для сухой/паровой конверсии топлива (CO₂/H₂O). Доля выхлопных газов, возвращаемая на вход батареи ТОТЭ, определяется, в этом случае, требованием стабильности протекания процесса конверсии топлива. Несмотря на обеднение топливной смеси продуктами реакции, сопутствующим положительным эффектом частичного рецикла топливной смеси становится возвращение части неиспользованного в БТЭ топлива на вход батареи, что позволяет повысить КИТ_{ЭУ} при том же коэффициенте использования топлива в батарее. Стоит отметить, что обычно КИТ_{БТЭ} составляет не более 0.9, то есть, увеличивая долю повторно используемого топлива, можно существенно увеличить КПД энергоустановки на ТОТЭ.

Переход от частичного к полному рециклу топливной смеси позволяет реализовать энергоустановку с полной утилизацией топлива и значительно повысить ее КПД. Рисунок 1 иллюстрирует изменение энергетической диаграммы ЭУ на ТОТЭ при переходе от схемы работы с частичным использованием к схеме с полным использованием топлива при различных параметрах работы. Для расчета энергетических

диаграмм применялась поляризационная кривая МЭБ электролит-поддерживаемой конструкции, изготавливаемых в ИФТТ РАН. Как видно из рисунка, переход к схеме работы с полным использованием топлива позволяет, без снижения снимаемой мощности, повысить КПД электрогенерации с 48,5% до 66% и 73%, соответственно, в зависимости от способа реализации режима рециркуляции обогащенной топливной смеси в ЭУ на ТОТЭ.

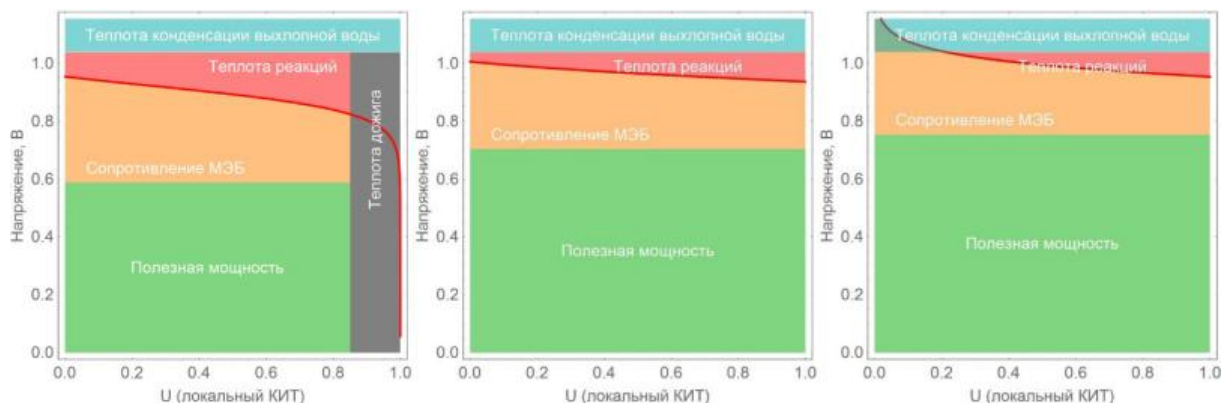


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма для ЭУ на ТОТЭ а) с неполным использованием топлива ($KИТ_{БТЭ}=KИТ_{ЭУ}=0,85$) и полным использованием ($KИТ_{ЭУ}=1$, $KИТ_{БТЭ}=1/3$) с прямой (б) и пост-конверсией (в) метана.

В данной работе подробно рассмотрены возможные подходы к организации работы энергоустановки на ТОТЭ с полным использованием топлива, включая вопросы: организации замкнутого топливного цикла, управления составом топливной смеси на разных этапах топливного цикла (обогащение метаном и очистка от продуктов работы ТОТЭ (CO_2 и H_2O)), управление соотношением CO/H_2 , поддержания условий устойчивой конверсии топлива, влияния тепловых потерь и затрат энергии на организацию топливного рецикла. На основе построенной математической модели проведены расчеты влияния различных параметров работы ЭУ на ТОТЭ в режиме рециркуляции обогащенной топливной смеси на предельно достижимый КПД электрогенерации.

Литература

- [1] Chiappini D. et al. «SOFC management in distributed energy systems», *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol.8. № 3, p. 031015, (2011).
- [2] de Almeida A. T., Moura P. S. «Distributed Generation Technologies Through 2025», *Energy Efficiency and Renewable Energy Handbook*, CRC Press, c. 275-312, (2015).
- [3] Peters R., Riensche E., Cremer P. «Pre-reforming of natural gas in solid oxide fuel-cell systems», *Journal of power sources*, vol. 86, №. 1-2, pp 432-441, (2000).
- [4] Shekhawat D. et al. «Effects of fuel cell anode recycle on catalytic fuel reforming», *Journal of power sources*, vol. 168, №. 2, pp. 477–483, (2007).

Комбинированное защитное покрытие интерконнекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии

**А.Н. Бушнев¹, Н.С. Саетова^{1,2}, А.В. Пугачева³,
И.В. Толстобров¹, А.В. Кузьмин^{1,2}**

¹ФГБОУ ВО «ВятГУ», 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

²ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская область, ул. Кутателадзе, д.18

³ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т академика
Семенова, д.1

Multilayered corrosion resistant protectivecoating of SOFC interconnectors

**A.N. Bushuev¹, N.S. Saetova^{1,2}, A.V. Pugacheva³,
I.V. Tolstobrov¹, A.V. Kuzmin^{1,2}**

¹Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, Moskovskaya, 36

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk
region, Kutateladze, 18

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov avenue, 1

e-mail: an_bushuev@vyatsu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.17

Одной из наибольших проблем при эксплуатации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является высокотемпературная коррозия металлических интерконнекторов, которые традиционно выполняются из таких высокохромистых сталей, как Crofer 22 APU, Sandvik Sanergy HT, AISI 441, AISI 430 и пр. При этом летучие соединения хрома, образующиеся при окислении сталей, вызывают деградацию катодных материалов, что влечет за собой выход из строя всей батареи ТОТЭ.

Наиболее эффективным способом борьбы с высокотемпературным окислением сталей являются защитные покрытия, из которых наиболее перспективным является марганцево-кобальтовая шпинель.

Авторами [1] показано, что сплавы со высоким содержанием марганца демонстрируют эффект самовосстановления трещин в окалине. Также известно [2], что покрытый марганцем AISI 430 обладает значительно большей электропроводностью поверхности при высоких температурах, что объясняется образованием проводящей фазы MnCr_2O_4 , а также снижением толщины Cr_2O_3 . Однако, электропроводность MnCr_2O_4 значительно уступает многим другим соединениям со структурой шпинели [3], и как самостоятельное покрытие для целей защиты интерконнекторов непригодно.

Таким образом, представляется перспективным использование в качестве защитной системы для интерконнекторов комбинированного двухслойного покрытия: тонкий слой марганца, обеспечивающий жаростойкость стали и снижающий толщину оксида хрома; слой высокопроводящей фазы MnCo_2O_4 , дополнительно препятствующий избыточному окислению стали и чрезмерному росту малопроводящей фазы MnCr_2O_4 .

Среди методов нанесения покрытий на стали и сплавы наиболее распространены электрохимическое осаждение (ЭХО) [4], и электрофорез (ЭФО) [5], благодаря удобству контроля толщины и простоте аппаратного оформления. В данной работе использован комбинированный подход: нанесение тонкого слоя металла с помощью гальванического осаждения, поверх которого наносится покрытие из суспензии. В качестве металла-

основы выбрана сталь 08X17T, т.к. она подходит по температурному коэффициенту линейного расширения и является умеренно стойкой в условиях высокотемпературной коррозии. При этом она значительно дешевле специальных сплавов, таких как Crofer APU и Sandvik Sanergy HT [6].

Таким образом, целью данной работы является разработка метода нанесения защитных электропроводящих покрытий на основе кобальта и марганца на жаростойкую сталь 08X17T и испытание полученных покрытий в условиях эксплуатации ТОТЭ.

На образцы из нержавеющей стали 08X17T наносили защитное покрытие двумя способами: 1) однослойное покрытие - электрофоретическое осаждение порошка шпинели состава MnCo_2O_4 с последующим спеканием; 2) двухслойное покрытие - электрофоретическое осаждение порошка шпинели поверх слоя металлического марганца.

Электроосаждение металлического марганца проводили гальваностатическом режиме. При нанесении покрытия методом ЭФО использовали шпинель MnCo_2O_4 , синтезированную цитрат-нитратным методом. Осаждение на поверхность образцов вели из суспензии в изопропанол при постоянном напряжении на ванне, после чего проводился отжиг образцов при температуре 1100°C .

Измерены константы скорости окисления при 850°C , которые составили $9.7 \cdot 10^{-13}$, $1.17 \cdot 10^{-13}$ и $0.71 \cdot 10^{-13} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{с}^{-2}$ для непокрытой стали, стали с покрытием MnCo_2O_4 и $\text{Mn-MnCo}_2\text{O}_4$ соответственно.

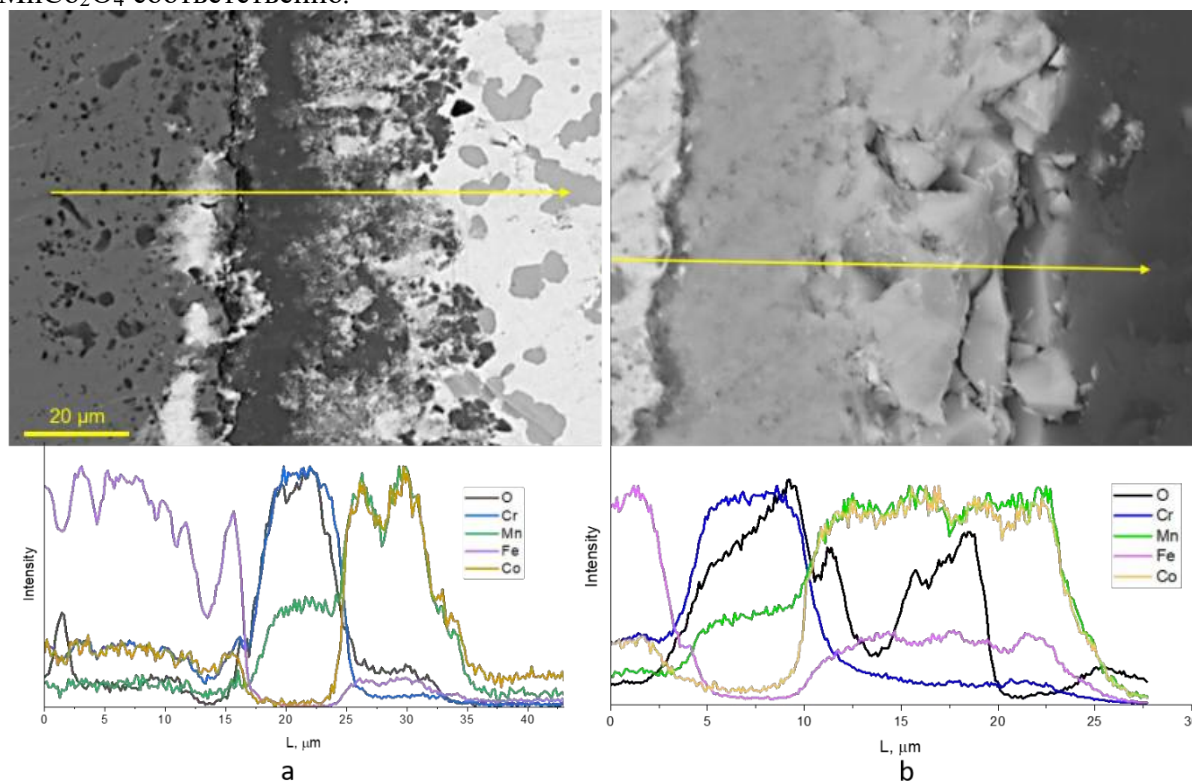


Рисунок 1. Микрофотографии шлифов покрытий с распределением элементов по глубине после 1000 часов испытаний на жаростойкость покрытий состава: а) MnCo_2O_4 , б) $\text{Mn-MnCo}_2\text{O}_4$.

При помощи методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии на шлифах покрытий (рис. 1) показано, что для обоих составов покрытий образуется реакционный слой $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnCr}_2\text{O}_4$. Однако, в случае покрытия чистой шпинелью основным источником марганца для формирования MnCr_2O_4 является нанесенная шпинель MnCo_2O_4 , что приводит к ее разрушению и формированию хромсодержащих фаз в верхних слоях покрытия. Это приводит к увеличению уноса оксидов хрома с поверхности покрытия, а также оксидных соединений кобальта,

образованных в результате разрушения MnCo_2O_4 . В случае покрытия $\text{Mn-MnCo}_2\text{O}_4$ за счет металлического марганца формируется плотный реакционный слой $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnCr}_2\text{O}_4$ меньшей толщины. При этом проникновение фазы MnCr_2O_4 в верхний слой покрытия значительно снижено, общая толщина сформированных оксидных слоев меньше.

Толщины полученных покрытий шпинелью и состава $\text{Mn-MnCo}_2\text{O}_4$ после испытаний в течении 1000ч составили 18-22 мкм и 14-16 мкм соответственно, что коррелирует с измеренными величинами констант скорости коррозии. Удельное электрическое сопротивление покрытия (ASR) шпинелью с подслоем марганца после 500ч выдержки при 850°C составило 38 мОм·см², что практически вдвое выше, чем у покрытия чистой шпинелью (18 мОм·см²), что, все же, заметно ниже требований, предъявляемым к интерконнекторам [7].

Таким образом, комбинированное защитное покрытие является эффективным барьером против диффузии хрома из стали 08X17T, а также превосходным ограничителем роста окарины.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051 и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] Т.-Н. Kim, R.-H. Song, M. T. Mehran [et al.], "Effects of Mn concentration on durability of Fe-Cr ferritic steels dispersed with La_2O_3 for solid oxide fuel cell interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol. 594, P. 234020, (2024).
- [2] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, "Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel cells", *Ionics*, Vol. 18, № 6, P. 615-624, (2012).
- [3] A. Petric, H. Ling, "Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, № 5, P. 1515-1520, (2007).
- [4] A. G. Sabato, E. Zanchi, S. Molin [et al.], "Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition: Up scaling, performance in SOFC stack at 850 °C and compositional modifications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, № 8, P. 4496-4504, (2021).
- [5] X. Si, D. Wang, C. Li [et al.], "Exploring the role of Mn-Co spinel coating on Crofer 22 APU in adjusting reactions with the Ag based sealant during reactive air brazing", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 16, P. 608-618, (2022).
- [6] M. V. Ananyev, A. A. Solodyankin, V. A. Eremin [et al.], "Protective Coatings La-Mn-Cu-O for Stainless-Steel Interconnector 08X17T for SOFC, Obtained by the Electrocrystallization Method from Non-Aqueous Solutions", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol. 59, № 1, P. 102-110, (2018).
- [7] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering: A*, Vol.

Среднетемпературные полимерные мембраны на основе полибензимидазола и кислотно-солевых систем

А.В.Гордиенко^{1,2}, И.С.Белоусов^{1,2}, Е.С.Втюрина³, Л.Э.Гарибян^{1,4}, Н.В.Смирнова²

¹Центр водородной энергетики, г. Черноголовка, Московская область, пр-кт Академика Семенова, д. 3, помещение 3

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, 132

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр.1

⁴Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Intermediate temperature polymer membranes based on polybenzimidazole and acid-salt systems

A.V.Gordienko^{1,2}, I.S.Belousov^{1,2}, E.S.Vtyurina³, L.E.Garibyan^{1,4}, N.V.Smirnova²

¹Hydrogen Energy Center LLC, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov Avenue, 3, room 3

²South Russian State Polytechnic University, Rostov Region, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya street, 132

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 28 Vavilova St., bld. 1

⁴Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

e-mail: a.gordienko@h2ru.pro

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.18

В настоящее время в большинстве твердотельных электрохимических устройствах используются Nafion-подобные мембраны. Они эффективно проводят в достаточно узких интервалах температур (0-80°C) и влажности окислителя и восстановителя близких к 100% отн. Это приводит к значительному усложнению устройств, необходимых для создания электрохимических генераторов на их основе. Более того, при таких условиях анодный катализатор легко отравляется примесями угарного газа и некоторых органических соединений [1].

Для преодоления этих недостатков достаточно создать эффективные протонообменные мембраны, работающие при температурах выше 120-150°C без дополнительного увлажнения. Известны 2 вида подобных материалов. Во-первых, это солевые системы на основе CsH₂SO₄, CsH₂PO₄ или их компонентов [2]. Во-вторых, это мембраны на основе ПБИ, допированного значительным количеством H₃PO₄ (ABPBI) [3]. Первые эффективно проводят после фазового перехода (120-232°C), во время которого меняются механические свойства материала, что приводит к значительному повышению газопроницаемости и трудностям по созданию ТЭ с хорошей цикличностью. Вторые обводняются при их охлаждении в средах, содержащих хотя бы незначительное количество воды. Это приводит к вымыванию фосфорной кислоты в процессах охлаждения устройства [4].

В работе предпринята попытка объединить достоинства обоих материалов и создать композитную мембрану со структурой ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄ с минимальным содержанием избыточной фосфорной кислоты.

Синтез мембраны проводился в следующей последовательности (рис. 1):

1) Смешение ABPBI и CsOH в смеси растворителей метанол (MeOH) и диметилсульфоксид (DMSO);

2) Полив с фиксированным зазором на горячую подложку;

3) Прогрев в вакууме.

Полученные мембраны имели ширину до 300 мм и толщину 10-90 мкм.

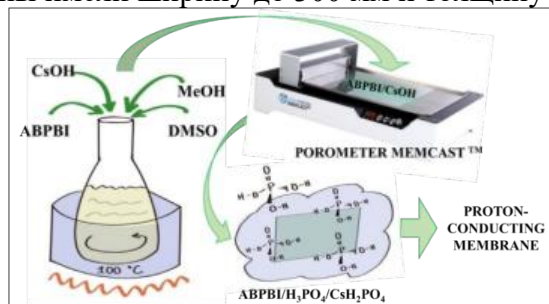


Рисунок 1. Процесс изготовления мембраны ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄.

Термические исследования полученных мембран проводились с помощью прибора NETZSCH STA 449F5 в инертной атмосфере, скорость нагрева 5 град/мин.

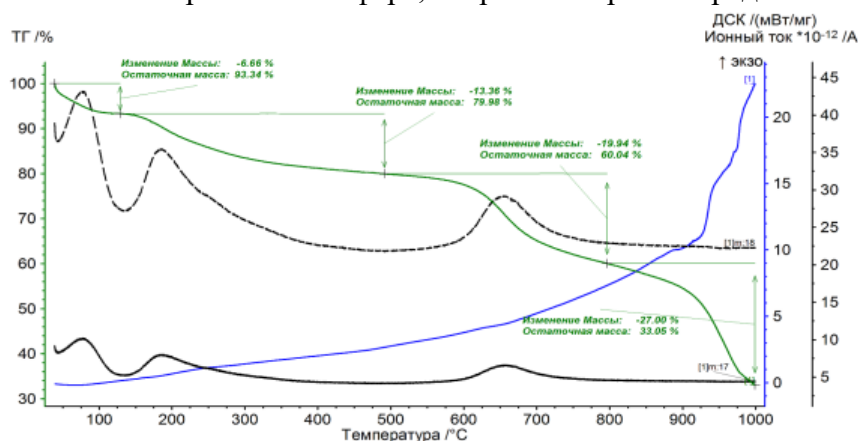


Рисунок 2. ТГ-ДСК мембраны ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄.

При низких температурах (около 150°C) наблюдается обратимая потеря физически адсорбированной воды, количество которой зависит от предыстории образца. Химически связанная вода высвобождается примерно при 150-170°C с уменьшением массы примерно на 13%. Разложение полимера происходит при температуре выше 500°C (рис.2).

При низких температурах на дифрактограммах (рис.3), присутствуют ярко выраженные пики в области углов 2θ 20-28 градусов. При температуре выше 150°C характер дифрактограмм меняется, наблюдается один пик при 2θ равном 25 градусов, что характерно для фазовых переходов I-ого рода. В ИК-спектрах охлажденных образцов наблюдаются линии, характерные для CsH₅(PO₄)₂.

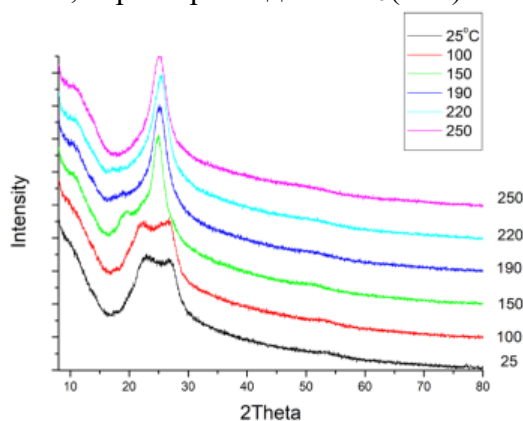


Рисунок 3. Дифрактограммы рентгенофазового анализа мембраны ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄, измеренные при различных температурах.

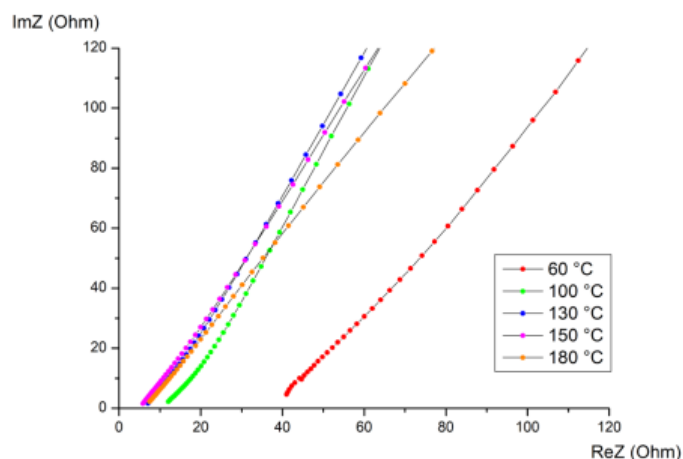


Рисунок 4. Годографы импеданса мембраны ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄, измеренные при различных температурах.

Для исследования проводимости мембран при различных рабочих температурах использовался метод импедансной спектроскопии (рис.4). Анализ спектров показал, что за протонную проводимость отвечает высокочастотная отсечка на оси действительных сопротивлений. Наибольшие значения проводимости соответствуют температуре фазового перехода 150 °C. В температурных зависимостях проводимости наблюдается гистерезис в процессах нагрева-охлаждения, обусловленный изменением влажности композита при нагревании (рис. 5).

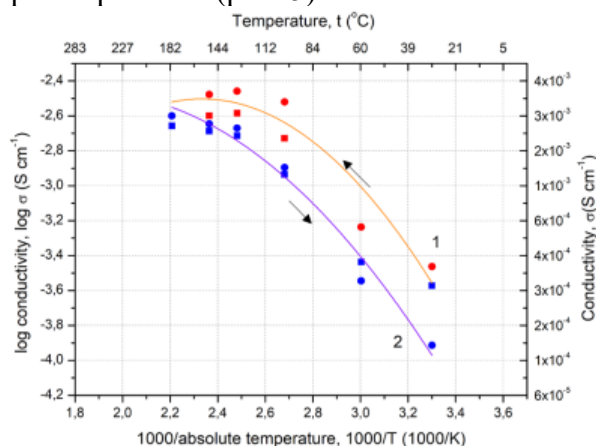


Рисунок 5. Температурные зависимости проводимости мембраны ABPBI- CsH₂PO₄- H₃PO₄ при температурах 30-180 °C.

На основе полученной мембраны с электродами «P-1000 MEAs» был собран единичный ТЭ, который показал высокие удельные характеристики без увлажнения. Для повышения эффективности ТЭ планируется оптимизация состава катализатора.

Литература

- [1] Li, Q., He, R., Gao, J.-A., Jensen, J. O., & Bjerrum, N. (2003). The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12), A1599-A1605. <https://doi.org/10.1149/1.1619984>.
- [2] Aili, D., Gao, Y., Han, J., & Li, Q. (2017). Acid-base chemistry and proton conductivity of CsHSO₄, CsH₂PO₄ and their mixtures with N-heterocycles. *Solid State Ionics*, 306, 13-19. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.012>.
- [3] Ting Qu, Jixiang Hu, Qiang Tan, Yan Liu, Yuanzhen Chen, Junjie Sun, Yongning Liu (2021) Effect of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes on the performance of H⁺-ion concentration cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 5, 19 January 2021, Pages 4354-4364.
- [4] Samuel Simon Araya, Fan Zhou, Vincenzo Liso, Simon Lennart Sahlin, Jakob Rabjerg Vang, Sobi Thomas, Xin Gao, Christian Jeppesen, Søren Knudsen Kær. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 46, 14 December 2016, Pages 21310-21344.

Утилизация сбросных газов в ТОТЭ: влияние соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

**М.С. Дякина, А.У. Шарафутдинов, Е.В. Ципис, Д.В. Матвеев, Н.В. Деменева,
С.Д. Родионова, В.В. Хартон, С.И. Бредихин**

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

Performance of SOFCs using waste gases: effects of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratio

**M.S. Dyakina, A.U. Sharafutdinov, E.V. Tsipis, D.V. Matveev, N.V. Demeneva,
S.D. Rodionova, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin**

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

e-mail: dyakina@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.19

Проблемы, связанные с функционированием полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) и мусороперерабатывающих заводов вблизи крупных населенных пунктов, требуют развития технологий утилизации биогаза с целью уменьшения загрязнения воздуха и получения возобновляемой энергии. Аналогично, метан, извлекаемый угольной промышленностью, включая заброшенные шахты, зачастую используется неэффективно. Основными компонентами как свалочного, так и шахтного газа, являются метан и диоксид углерода, а также азот и кислород. Существующие технологии, включая двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины, обладают низким КПД (30–40%) и требуют высокой концентрации метана (35–50%). Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой перспективную альтернативу благодаря высокой эффективности (до 50–65%), способности работать на различных топливах, умеренным требованиям к чистоте топлива, экологической безопасности и легкости масштабирования.

За исключением водорода, топливо для генераторов на основе ТОТЭ обычно подвергается частичной внешней конверсии или прериформингу, когда топливо частично преобразуется в смесь водорода и оксидов углерода в отдельном реакторе (риформере или конвертере). Соотношение между внешней и внутренней конверсией должно быть оптимизировано для каждой системы ТОТЭ с учетом состава топлива и условий эксплуатации батареи.

Для изучения особенностей работы ТОТЭ на модельных газах была изготовлена батарея с двумя электролит-поддерживающими мембранно-электродными блоками (МЭБ) планарной геометрии. Для изготовления МЭБ использовали трехслойные пластины твердого электролита на основе диоксида циркония размером 10×10 см и толщиной 150 мкм (НЭВЗ Керамикс). Для приготовления воздушных электродов ($\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PSM) и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)) были синтезированы глицин-нитратным методом с финальным отжигом на воздухе при 1473 К. Все остальные порошки были коммерчески доступными. Фазовую чистоту материалов подтверждали рентгенофазовым анализом (XRD). Электродные слои наносили методом трафаретной печати с последующим спеканием. Катод включал защитный подслой из $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), функциональный слой (60 вес.% PSM ($\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) - 40% GDC) и токосъемный слой LSM ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$). Анод состоял из функционального слоя (50 вес.% NiO - 50% GDC) и токосъемного слоя (60% NiO - 40% 10Sc1CeSZ). Все анодные слои содержали добавку 4 мол.% кобальта для улучшения спекаемости.

Сборка батареи проводилась с использованием двух МЭБ, биполярных пластин из стали Crofer 22 APU(H) с никелевым покрытием и стеклокерамического герметика Kerafol ST02. Активная площадь электродов составляла 81 см² для анода и 96 см² для катода. Испытания выполняли на стенде Evaluator C1000-HT (Horiba FuelCon) с измерительной системой на базе потенциостата/гальваностата Gamry Reference 3000 и частотного анализатора. Газы подавали с помощью контроллеров потока Bronkhorst. Перед началом исследований батарею нагревали до 1213 К в атмосфере азота, с последующим восстановлением анода в смеси 10% H₂ - 90% N₂ и охлаждением до рабочей температуры 1123 К со скоростью 1 К/мин. Затем на катоды подавали атмосферный воздух (5 л/мин) или газовые смеси O₂-N₂. В анодные камеры подавали смеси H₂, CH₄, CO₂ и H₂O; расходы газов приведены в Таблице 1. Увлажнение топливного газа осуществляли мембранным увлажнителем Fideris. Концентрации H₂, CH₄, CO₂ и H₂O рассчитывали для моделирования необходимой степени (от 0 до 100%) внешней конверсии метана, сохраняя постоянную термодинамическую равновесную активность углерода. Измерения в эквивалентном количестве водорода были выполнены для сравнения. В этом случае поток H₂ был равен потоку для 100% конвертированного метана, а влажность была установлена так, чтобы зафиксировать соотношение H₂/H₂O. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, микроскоп Supra 50VP CarlZeiss, Германия) использовалась для микроструктурного анализа до и после испытаний сборки.

Таблица 1. Выбранные топливные составы, используемые для испытаний ТОТЭ

CO ₂ content in dry fuel (%)	Pre-conversion (%) or equivalent H ₂	CH ₄ flux, (Nml/min)	H ₂ flux (Nml/min)	CO ₂ flux (Nml/min)	Absolute fuel humidity (%)
0	H ₂	0	400	0	28
	100	0	400	100	9
	50	50	200	50	33
	0	100	0	0	71
20	H ₂	0	400	0	31
	100	0	400	125	9
	50	50	200	75	32
	25	75	100	50	47
40	H ₂	0	400	0	35
	100	0	400	167	7
	50	50	200	117	28
	25	75	100	92	42
	0	100	0	67	60
60	H ₂	0	400	0	41
	50	50	200	200	20
	25	75	100	175	32
75	H ₂	0	400	0	48
	50	50	200	350	7
	25	75	100	325	16
	0	100	0	300	26

Электрохимические исследования проводили с использованием импедансной спектроскопии, измерений вольтамперных кривых и анализа зависимостей напряжения от времени. Обнаружено, что производительность ТОТЭ при фиксированном содержании CO₂ во входном топливе по существу не зависит от уровня предварительной конверсии. Такое поведение обусловлено высокой каталитической активностью анодов

в отношении паровой конверсии метана, реакции парового сдвига и реакций окисления H_2 и CO . При предварительной конверсии 50% и рабочем напряжении 0,7 В мощность снижается со 183 до 166 мВт/см² по мере увеличения доли CO_2 в топливе от 0 до 75% (Рис.1).

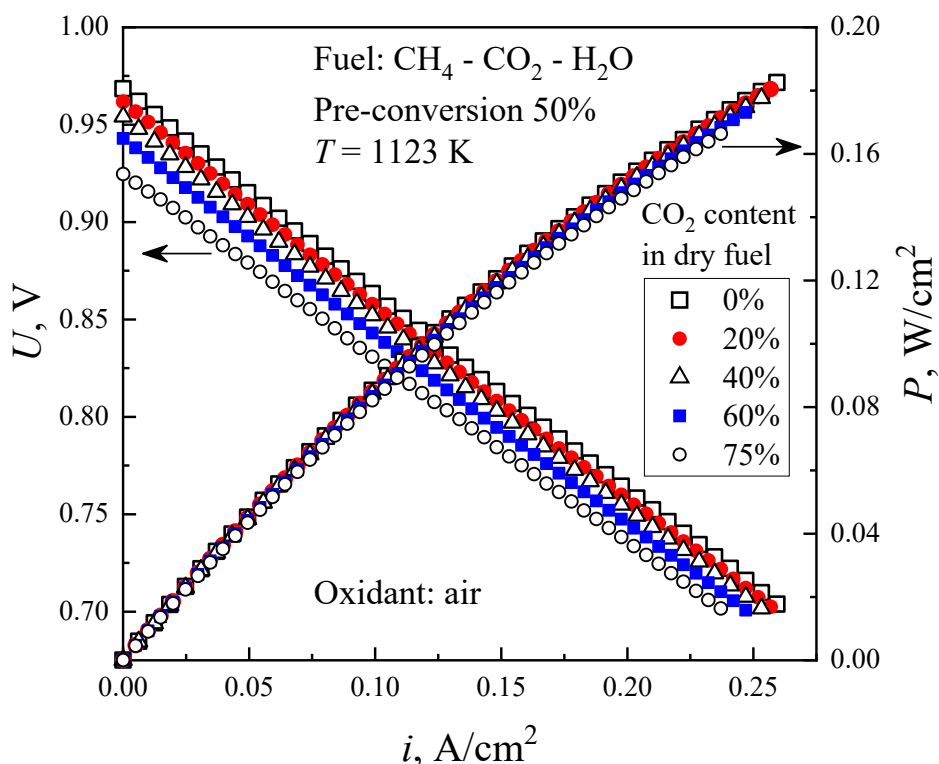


Рисунок 1. Вольт-амперные характеристики и плотности мощности для батареи ТОТЭ из двух МЭБ, работающей при температуре 1123 К с использованием в качестве топлива газовых $CH_4 - CO_2 - H_2O$. Данные приведены в расчете на один МЭБ.

Краткосрочные ресурсные испытания проводили в двух режимах: (i) в 50% риформате чистого метана и (ii) в топливе с долей CO_2 75%, предварительной конверсией 25% и влажностью 5%. В первом случае ухудшения производительности ТОТЭ не наблюдалось. Работа во втором режиме приводит к увеличению общего омического сопротивления на 0,5% за 10 часов, предположительно из-за поверхностного окисления токовых коллекторов из нержавеющей стали и/или анодов. Следов отложения углерода на анодах обнаружено не было. Экспериментальные результаты показывают, что в дополнение к уменьшению толщины электролита и оптимизации катода, значительного улучшения производительности ТОТЭ можно добиться за счет разработки новых анодных материалов и защитных покрытий интерконнекторов, устойчивых к окислению.

Для моделирования производительности батареи при использовании сбросных газов с различной степенью разбавления метана использовали нуль- и одномерные подходы. Максимальные КПД и плотность мощности анализировали в зависимости от состава топлива. Выход электроэнергии, по-видимому, зависит от общего количества H_2O и CO_2 во входной газовой смеси, а не от их соотношения. Было также показано, что ТОТЭ могут работать разбавленном топливе, содержащем 10% метана, сохраняя при этом достаточную теоретическую эффективность. Даже для сухой смеси 10% $CH_4 - 90\%$ CO_2 конверсия метана в основном происходит в пределах первых 10% топливного тракта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 24-79-10211).

Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы:
разработки АО «Гиредмет»

**В.А. Еремин, В.А. Дыбов, А.Р. Ахмадеев, С.А. Стрелков, А.Д. Прохоров,
Д.С. Боровитин, Г.С. Сафронов, А.А. Маркин, Ф.Ю. Бочканов**

АО «Гиредмет», 111524, Москва, ул. Электродная, д.2, стр. 1

Intermediate temperature solid oxide fuel cells:
developments of JSC Giredmet

**V.A. Eremin, V.A. Dybov, A.R. Akhmadeev, S.A. Strelkov, A.D. Prokhorov,
D.S. Borovitin, G.S. Safronov, A.A. Markin, F.Yu. Bochkanov**

Giredmet JSC, 111524, Moscow, ul. Electrodnaya, b. 2/1

e-mail: VAnEremin@rosatom.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.20

В 2022 году в АО «Гиредмет» было принято решение об открытии тематики по разработке технологии создания энергетических установок на основе среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ) в рамках приоритетного направления научно-технологического развития «Водородная энергетика» Госкорпорации «Росатом». Выбор в пользу данного вида топливных элементов среди прочих, таких как щелочные, с твердополимерной протонно-обменной мембраной, фосфорно-кислотные, среднетемпературные на основе кислых солей, расплавкарбонатные, основан на наиболее высоких значениях удельной энергоемкости, которые можно достигнуть по сравнению с вышеназванными топливными элементами. А гибридные энергоустановки на основе ТОТЭ и газовых турбин считаются в настоящее время технологией с наиболее высоким КПД [1].

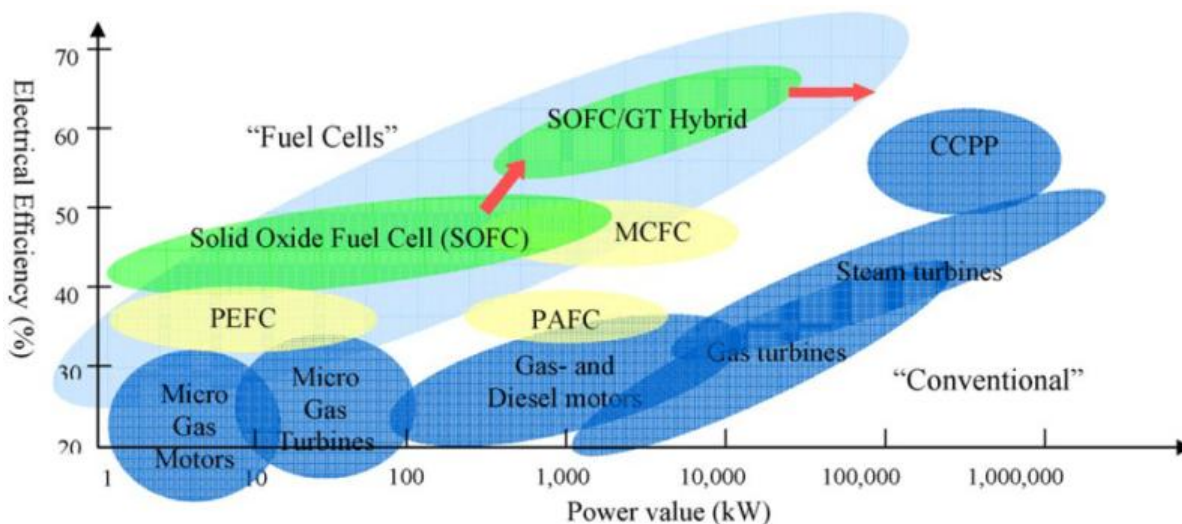


Рисунок 1. Потенциал эффективности различных технологий производства электроэнергии, цит. по [1].

На данный момент в лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики АО «Гиредмет» разработаны технологии синтеза и налажено производство функциональных материалов для изготовления сборочной единицы из твердооксидного

топливного элемента: твердофазный метод используется для получения электролита на основе галлата лантана, метод обратного осаждения для материалов на основе диоксида церия, цитрат-нитратный метод для материала коллекторного слоя воздушного электрода, метод спрей-пиролиза с дополнительной стадией окислительного обжига для материалов функциональных слоев воздушного (кобальтиты редкоземельных элементов и цериевого электролита) и топливного (оксид никеля и фаза на основе диоксида церия) электродов. Выбор материалов осуществлен на основе их химической и термомеханической совместимости.

Электропроводность полученных материалов и электродов в составе симметричных ячеек исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса. Установлено, что ионная проводимость электролита сопоставима по величине с мировыми аналогами, а поляризационное сопротивление катода и анода, сформированных методом трафаретной печати, при температуре 700°C в атмосфере воздуха и влажного водорода, соответственно, не превышает 0.15 Ом·см².

Разрабатываемая технология основана на идее формирования единичных элементов планарного типа на несущей металлической основе с прошитыми лазером газовыми каналами, расположенными со стороны топливного электрода. Разработаны специальные сплавы с защитными покрытиями для изготовления несущих основ единичных СТ-ТОТЭ, а также интерконнектов, входящих в состав сборочной единицы. Целью разработки новых сплавов и защитных покрытий к ним было обеспечение долговечности функционального катодного слоя в контакте с интерконнектом [2].

На данный момент методами машинного обучения оптимизированы геометрии слоев единичных элементов, параметров микроструктуры и геометрии газовых каналов несущей основы и сборочной единицы, отработана технология создания несущих основ для единичных СТ-ТОТЭ.

Разработаны эскизные проекты: 1) сборочной единицы СТ-ТОТЭ; 2) испытательных стендов для получения характеристик функциональных материалов и электрохимических ячеек; 3) батареи СТ-ТОТЭ номинальной мощностью 1,5 кВт, которая, в свою очередь, является сборочной единицей для энергоустановок на 10 кВт. Рабочие температуры лежат в диапазоне 600–750°C, топливом может служить водород, природный газ или синтез-газ, электрический КПД составляет до 45%.

Также, ведется системная работа по стандартизации разработок в области ТОТЭ [3]. 01.06.2024 введен в действие первый национальный стандарт по твердооксидным топливным элементам: ГОСТ Р МЭК 62282-7-2-2024 «Технологии топливных элементов. Часть 7-2. Методы тестирования – Тестирование производительности единичных элементов и батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)», созданный коллективом лаборатории. Стандарт устанавливает методы тестирования производительности и испытаний для проверки характеристик сборочной единицы из топливного элемента или батареи ТОТЭ, включая подготовку и процедуру тестирования в условиях циклирования и длительных испытаний, к таковым, например, относятся метод электрического импеданса переменному току, метод прерывания тока и другие электрохимические методы оценки производительности топливного элемента.

В лаборатории реализуется комплексный и системный подход к проектированию и разработке энергоустановки на основе СТ-ТОТЭ, что позволяет заметными темпами двигаться в сторону ее создания.

Благодарности

Работы выполняются при финансовой поддержке единого отраслевого тематического плана Госкорпорации «Росатом» и субсидии Минпромторга РФ по ППРФ №1649. Авторы признательны партнерам проекта: АО «ОДК» (рук-ль напр. А.П. Падучев), лаборатория ионики твердого тела ИХТТ УрО РАН (зав. лаб. А.Ю. Сунцов), ЦНИИчермет им. И.П. Бардина (директор НЦПССМ В.В. Соснин), кафедра

информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. каф. Э.М. Кольцова).

Литература

[1] A. Boudghene Stambouli “Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9), 4507-4520 (2011).

[2] Maxim Ananyev, Vadim Eremin, Vladimir Sosnin, Alexander Longinov, Ekaterina Bogdanova, Albert Akhmadeev, Alexander Markin, Artem Starikov and Dmitry Borovitin “Novel low Cr-containing alloys for intermediate temperature solid oxide electrochemical devices”, *Journal of Alloys and Compounds*, 1025, 180304 (2025).

[3] Артем Прохоров, Максим Ананьев, Елена Хунузиди, «Стандартизация испытаний производительности твердооксидных топливных элементов», *Стандарты и качество*, 6, 1044 (2024).

Влияние материала и микроструктуры катодного слоя на характеристики металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственной *in situ* высокотемпературной обработкой

**И.С. Ерилин¹, Д.А. Гайнуллина¹, Е.А. Смолянский², А.А. Соловьев³,
И.Н. Бурмистров¹, С.И. Бредихин¹**

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

²НИ ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, д.30

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

Effect of material and microstructure of a cathode layer on the performance of metal-supported SOFCs with a single *in situ* high-temperature treatment

**I.S. Erilin¹, D.A. Gaynullina¹, E.A. Smolyanskiy², A.A. Solovye³, I.N. Burmistrov¹,
S.I. Bredikhin¹**

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

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

³Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskii ave, 2/3

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.21

В металл-поддерживаемых ТОТЭ (МП-ТОТЭ) в качестве подложки используется пористый металл, что позволяет снизить толщины всех слоев мембранно-электродного блока (МЭБ) до требуемых с точки зрения электрохимии, что приводит к минимизации сопротивления. Металлическая подложка является значительно более стойкой к механическим нагрузкам по сравнению с керамическими и керметными подложками, позволяет обеспечивать герметизацию газовых пространств сваркой, облегчает тепловой баланс.

Минимизация количества и температуры обжига МЭБ является одной из основных задач разработки МП-ТОТЭ. Обжиги на высоких температурах на воздухе приводят к формированию низкопроводящих оксидных слоев на границе металлическая подложка – анод, обжиги на высоких температурах в восстановительной атмосфере приводят к агломерации никеля и снижению трехфазной границы анода. Кроме того, высокие температуры приводят к диффузии между металлической подложкой и анодом, что ухудшает его характеристики.

Был разработан технологический маршрут формирования МЭБ МП-ТОТЭ в котором отсутствуют промежуточные высокотемпературные обработки, а температура *in situ* обжига не превышает 950 °C [1].

На рисунке 1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) и годографы импеданса, измеренные около напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) на температуре 600 °C, МП-ТОТЭ с Ni/GDC анодом, изготовленным методом аэрозольного осаждения в вакууме, мембраной электролита однослойной GDC или трехслойной GDC-8YSZ-GDC, изготовленной методом магнетронного напыления, катодом LSC или LSCF/GDC-LSCF, изготовленным методом трафаретной печати. Единственная высокотемпературная обработка образцов была проведена в процессе запуска в работу при температуре 950 °C или 1000 °C.

НПЦ для образцов с мембраной GDC-8YSZ-GDC при температуре 600 °C находится на значениях 1,05 – 1,10 В (рисунок 1а), что свидетельствует о высокой степени газоплотности и низкой электронной проводимости мембран. Низкие значения НПЦ образца с однослойной GDC мембраной в основном связаны с высокой электронной проводимостью материалов на основе оксида церия в восстановительной атмосфере.

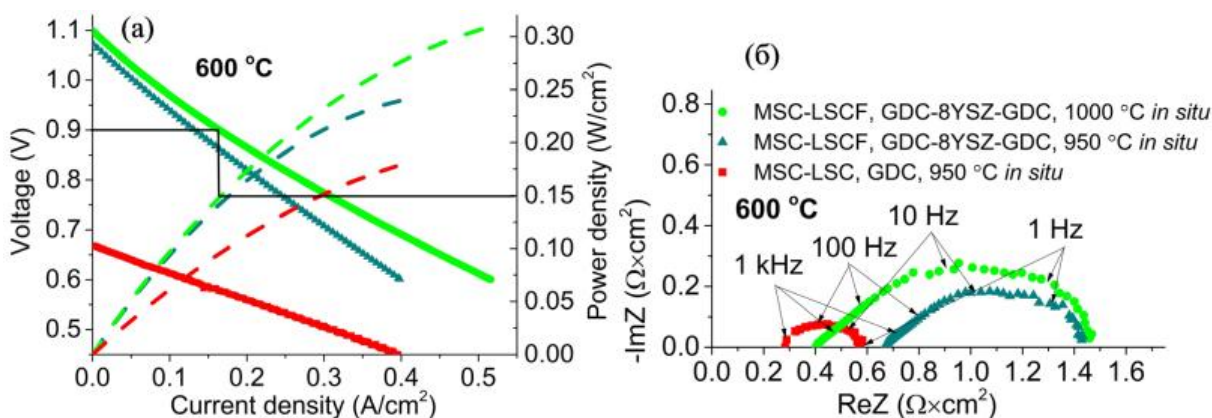


Рисунок 1. Электрохимические характеристики образцов металл-поддерживаемых ТОТЭ с LSCF/GDC-LSCF или LSC катодом, трехслойной GDC-8YSZ-GDC или однослойной GDC мембраной при температуре *in situ* обжига 950 °C, 1000 °C (а) ВАХ, (б) годографы импеданса.

Образец MSC-LSC после единственного обжига всех слоев МЭБ *in situ* при температуре 950 °C демонстрирует существенно меньшие значения как омической части, так и поляризационной части сопротивления по сравнению с образцами MSC-LSCF, что свидетельствует об основном вкладе катода в полное сопротивление MSC на температуре 600 °C. Данный факт в том числе связан с высокой электрохимической активностью Ni/GDC анода, изготовленного методом AD, в связи с развитой трехфазной и двухфазной границей. Исследования микроструктуры образцов MSC-LSC после испытаний всегда демонстрируют частичное отслоение LSC катода, что связано с его высоким КТР около 19 ppm·K⁻¹. Таким образом, при пересчете на полную площадь катода, значения удельного сопротивления, вероятно, были завышены (рисунок 1 б).

MSC-LSCF 1000 °C *in situ* демонстрирует меньшие значения омической части сопротивления по сравнению с MSC-LSCF 950 °C *in situ*, но большие значения поляризационной части сопротивления за счет вклада на 10 Гц, который в основном связан с процессами на LSCF/GDC-LSCF катоде. Меньшие значения поляризационного сопротивления в случае MSC-LSCF 950 °C *in situ*, вероятно, связаны с более развитой трехфазной и двухфазной границей. Разница в значениях удельной мощности образцов MSC-LSCF увеличивается с увеличением тока, однако, на напряжении около 0,9 В, с учетом поправки на разницу НПЦ, значения удельной мощности для двух образцов MSC-LSCF практически одинаковые (около 150 мВт/см²), что связано с низкой степенью снижения активационных барьеров реакций на LSCF катоде при низких перенапряжениях.

Образец MSC-LSCF 950 °C *in situ* показал отсутствие деградации при выдержке на токе 170 мА/см² в течение 60 часов. Термические циклирования со скоростью нагрева 500 °C/час не привели к деградации НПЦ, существенное увеличение сопротивления (в 1,5 раза) наблюдалось после 2 цикла, при последующих циклах сопротивление было стабильным.

Литература

[1] I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, E.A. Smolyanskiy, A.A. Solovyev, O.V. Pikalov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin, "Metal-supported solid oxide fuel cell mini-stack with single *in situ* firing at 950° C", *Mater. Sci. Eng. B*, vol.318, pp. 118260 (2025).

Кристаллизация в стеклогерметиках системы $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ для твердооксидных топливных и электролизных элементов

А.О. Жигачев¹, Д.С. Катрич¹, М.А. Алексеева^{1,2}, И.И. Зверькова¹, С.И. Бредихин¹

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

²*Высшая школа экономики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20*

Crystallization in $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass sealants for solid oxide fuel and electrolysis cells

A.O. Zhigachev¹, D.S. Katrich¹, M.A. Alekseeva^{1,2}, I.I. Zverkova¹, S.I. Bredikhin¹

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

²*Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya str., 20*

e-mail: zhigachev@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.22

Твердооксидные топливные (ТОТЭ) и электролизные (ТОЭЛЭ) элементы – перспективные электрохимические устройства. ТОТЭ преобразуют химическую энергию водорода или углеводородного топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит напрямую через электрохимические реакции, минуя стадию сгорания топлива. Совместимость ТОТЭ с углеводородным топливом вместе с высокой эффективностью и практически бесшумной работой делает их привлекательными для промышленной генерации энергии. Системы на основе ТОЭЛЭ позволяют преобразовывать избыток электрической мощности, например, на АЭС, в водород для дальнейшей транспортировки или локального использования при пиковых потреблении электроэнергии.

Для надёжной долговременной работы ТОТЭ и ТОЭЛЭ необходимо: газонепроницаемое разделение газового и воздушных каналов, а также изоляция рабочего пространства от внешней среды (герметизация). Кроме того, нужна механическая консолидация отдельных элементов в батарею при помощи электроизолирующего состава. Все эти функции должен выполнять один материал. Поскольку ТОТЭ и ТОЭЛЭ работают при высокой температуре, обычно при 700-900 °С, то для герметизации используют стекло- и стеклокерамические герметики, обычно, на основе силикатов, боросиликатов или алюмосиликатов [1–3].

Выбор подходящего химического состава стеклокерамических герметиков и условий их термообработки при заклеивке – сложная задача, поскольку герметики должны удовлетворять множеству требований: термомеханическая совместимость с компонентами ТОТЭ и ТОЭЛЭ, фазовая и химическая стабильность, адгезия к поверхности склеиваемых компонентов. Термомеханическая совместимость, в свою очередь, определяется не только химическим составом, но и процессами кристаллизации, то есть степенью кристаллизации, количественным и качественным соотношением образовавшихся кристаллических фаз и их коэффициентами термического расширения.

В этой работе рассмотрены герметики системы $0,17\text{BaO}-0,17\text{CaO}-(0,61-x)\text{SiO}_2-0,05\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0-0,09$. Далее составы обозначены в формате SiXXBYY, где XX и YY, мольные доли SiO_2 и B_2O_3 . Произведена оценка их степени кристаллизации и состава кристаллических фаз после термообработки (заклейки) при разных температурах. Температура обработки лежала в диапазоне 750-950 °С, время термообработки для всех образцов было одинаковым – 1,5 часа. Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре Rigaku SmartLab.

На рисунке 1 показаны дифрактограммы, полученные на всех изученных составах после термообработки. Выдержка при температурах вплоть до 800 °С не вызывает кристаллизации герметика кроме состава Si58B03, где появляются первые признаки кристаллизации. При дальнейшем повышении температуры происходит частичная кристаллизация герметиков. Сохранение части аморфной фазы – благоприятный фактор для использования этих материалов в ТОТЭ и ТОЭлЭ, поскольку аморфная фаза обеспечивает пластичность заклейки и термомеханическую совместимость стекла с другими компонентами батареи. Доля аморфной фазы после термообработки составляет 40-90 об.% в зависимости от состава и температуры обработки.

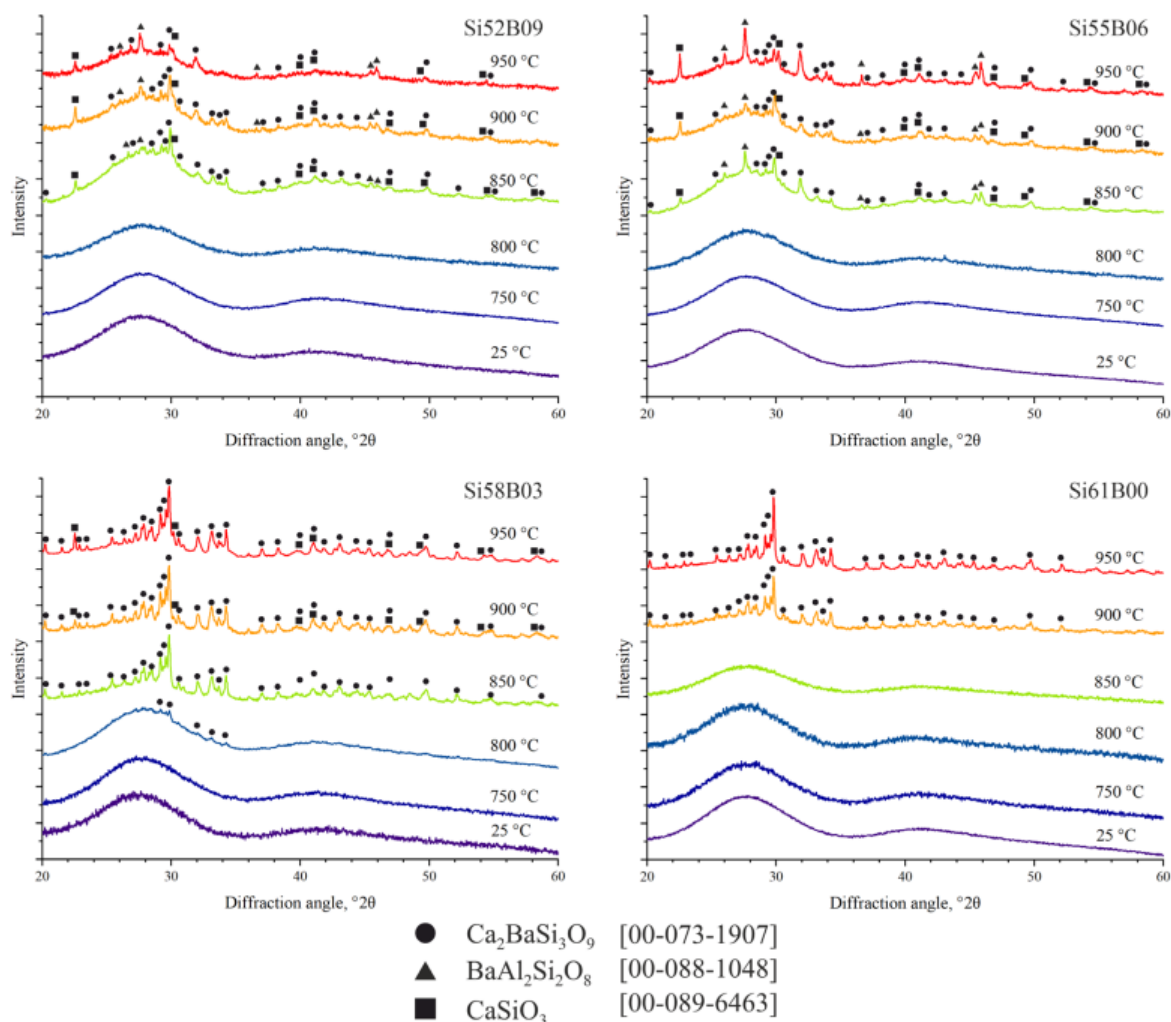


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы стеклогерметиков после выдержки в течение 1,5 часов при разных температурах.

Основная кристаллическая фазы, образующаяся при термообработке герметиков – смешанный силикат бария-кальция $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Его содержание особенно велико в Si58B03 и Si61B00, там его доля превышает 90 %. Второстепенная фаза, которая

наблюдается на всех герметиках – алюмосиликат бария со структурой гексацельзиана $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Его содержание не превышает 15 %. Эти две фазы являются желательными для стеклогерметиков, поскольку коэффициенты их теплового расширения лежат в диапазоне $9\text{--}12 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$, что близко к соответствующим значениям жаропрочной стали, используемой в токовых коллекторах, и керамических электролитов ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Соответственно, появление этих фаз не приводит к появлению заметных термомеханических напряжений при работе батареи, даже если доля кристаллической фазы становится заметной.

В герметике Si55B06 мы наблюдали выпадение фазы CaSiO_3 со структурой псевдоволластонита, во всех остальных составах мы не обнаружили даже следовых количеств этой фазы. Такая особенность поведения прекрасно иллюстрирует сложную немонотонную зависимость кристаллизационного поведения от состава герметика и необходимость его детального изучения.

Полученные результаты демонстрируют выраженное влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ на характер и скорость кристаллизации и сохранение в значительной степени аморфности исследованных герметиков. Дальнейшая кристаллизация при выдержке при рабочей температуре предположительно, к росту содержания уже существующих фаз при сохранении некоторой доли аморфной фазы. Коэффициент теплового расширения стеклогерметиков при этой кристаллизации не будет меняться в сторону ухудшения термомеханических свойств из-за тепловых свойств образующихся фаз. Сохранение доли аморфной фазы предположительно может обеспечить способность стекла к самозалечиванию трещин, образующихся при работе батарей ТОТЭ и ТОЭЛЭ.

Литература

- [1] K. Singh, T. Walia, «Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell», *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, N15, pp. 20559-20582 (2021).
- [2] P.A. Lessing, «A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3465–3476 (2007).
- [3] P. Namwong, N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon, T. Chairuangsi, «A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs», *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 37, pp. 231-242 (2010).

Влияние CO₂ на процесс парциального окисления метана в каталитическом мембранном реакторе: моделирование и оптимизация

М.А.Завьялов¹, А. А. Марков¹, М. В. Патракеев^{1,2}, О. В. Меркулов¹

¹ ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д.91
² ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

The Influence of CO₂ on the Partial Oxidation of Methane in a Catalytic Membrane Reactor: Modeling and Optimization

M.A. Zavvalov¹, A.A. Markov¹, M.V. Patrakeev^{1,2}, O.V. Merkulov¹

¹ Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomayskaya, 91

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

e-mail: mazavyalov@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.23

Современные тенденции в каталитической химии направлены на разработку энергоэффективных процессов конверсии углеводородов, сочетающих высокую селективность и стабильность температурного профиля. Хотя паровой риформинг метана остается основным методом получения синтез-газа, его высокие энергозатраты и выбросы CO₂ стимулируют поиск альтернатив. Одним из перспективных подходов является интеграция парциального окисления метана (ПОМ) и сухого риформинга (DRM), что позволяет нивелировать экзотермические и эндотермические эффекты соответственно. Ключевым элементом такой системы выступают кислородпроводящие мембраны на основе перовскитоподобных оксидов, обеспечивающие контролируемый транспорт кислорода в реакционную зону. Такой подход обеспечивает оптимальное соотношение H₂/CO (2:1) непосредственно подходящего для синтеза метанола при сниженных энергозатратах. Ключевой проблемой остаётся термическая нестабильность мембран и дезактивация катализатора.

В данной работе исследуется возможность комбинирования парциального окисления метана с углекислотной конверсией для стабилизации температурного режима. Эксперименты по парциальному окислению метана проводились в каталитическом реакторе с трубчатой мембраной на основе La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ}, обладающей высокой смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью. Феррит состава La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} получен методом глицин-нитратного горения, обеспечивающего высокую гомогенность и стехиометрическую точность. Фазовые и структурные свойства материалов были проанализированы с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Экспериментальные результаты по электропроводности описаны моделью, учитывающей парциальные вклады в проводимость ионов кислорода и электронных носителей заряда n- и p-типа. Для расчета кислородной проницаемости состава в зависимости от pO₂, использовалось уравнение Вагнера, применимое к материалам со смешанной ионно-электронной проводимостью. Моделирование процесса выполнено с использованием комплексного подхода, сочетающего метод минимизации энергии Гиббса с уравнением Вагнера. Это позволило точно предсказать ключевые параметры ПОМ процесса.

При запуске реактора резкий перепад парциального давления кислорода вызывает механические напряжения в керамической мембране, приводящие к её разрушению. Использование CO_2 в качестве газа-носителя вместо инертных газов (Ar , He , N_2) позволяет смягчить этот перепад, повышая p_{O_2} на 10 порядков и обеспечивая плавный переходной режим (табл. 1). Эксперименты подтвердили, что смеси Ar/CH_4 вызывают разрушение мембраны, тогда как CO_2/CH_4 сохраняет её целостность, демонстрируя преимущества CO_2 как экономически выгодной и технологически эффективной альтернативы.

Таблица 1. Равновесное парциальное давление кислорода при температуре 900 °С и различных соотношениях метана с газами-носителями Ar и CO_2 .

	CH_4/Ar			CH_4/CO_2		
Мольное соотношение	0.1	0.29	0.83	0.1	0.29	0.83
$\log(p_{\text{O}_2})$, атм	< -36			-15.41	-16.59	-18.57

Исследования показали, что комбинирование POM и DRM – процессов позволяет эффективно управлять тепловыми потоками в реакторе. Введение 11.8% CO_2 в питающий-газ компенсирует тепловыделение 0.18 Вт при 850°С, сохраняя селективность по CO выше 92.5%. Однако при более интенсивном нагреве ($\Delta P=0.37$ Вт) требуется увеличение концентрации CO_2 до 25%, что приводит к снижению селективности ниже 90% (рис. 1).

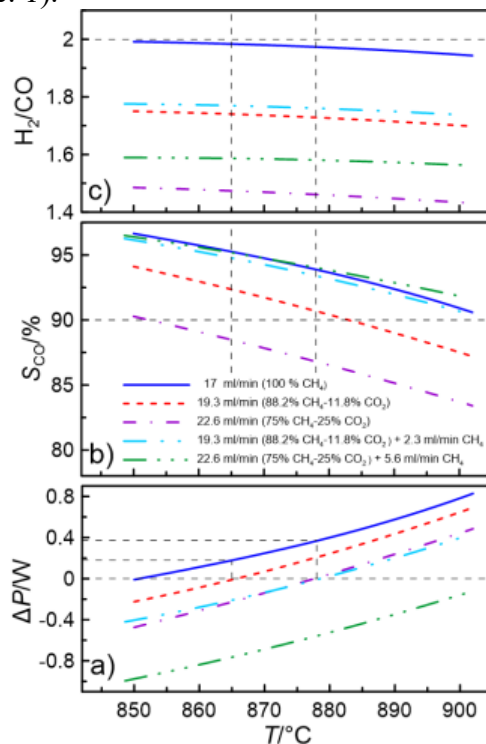


Рисунок 1. Расчетные зависимости тепловой мощности (а), селективности по CO (b) и соотношения H_2/CO (с) от температуры зоны реакции для различных составов питающего газа. Основной расход питающего газа (CH_4) составляет 17 мл/мин.

Оптимальный баланс достигается при комбинированном регулировании: добавление 11.8% CO_2 с увеличением расхода CH_4 на 2.3 мл/мин позволяет поддерживать селективность $>90\%$ при эффективном контроле температуры. При этом следует учитывать, что такой режим приводит к снижению соотношения H_2/CO вследствие протекания параллельных реакций риформинга. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования CO_2 для управления тепловым режимом процесса без существенного ущерба для его эффективности.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием для Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, тема № 124061300025-8

Сравнительный анализ транспортных характеристик и фазового состава двух- и многокомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония

**Д.М.Захаров^{1,2}, М.А.Борик¹, А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына³, Е.Е.Ломонова¹,
В.А.Мызина¹, А.А.Реу¹, Н.Ю.Табачкова^{1,2}**

¹ИОФ РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, д.38

²НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4

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

Comparative analysis of transport properties and phase composition of two- and multicomponent solid solutions based on zirconium dioxide

**D.M.Zakharov^{1,2}, M.A.Borik¹, A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna³, E.E.Lomonova¹,
V.A.Myzina¹, A.A.Reu¹, N.Yu.Tabachkova^{1,2}**

¹Prokhorov General Physics Institute RAS, 119333, Moscow, Vavilov str., 38

²NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskiy prospekt, 4

³Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Osipyan str., 2

e-mail: deniszakharovm@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.24

Разработка новых подходов к созданию материалов с уникальными свойствами, а также новых передовых методов синтеза, способствуют прогрессу в области материаловедения. Одним из примеров такого подхода является развитие концепции оксидных высокоэнтروпийных материалов. Основным преимуществом многокомпонентных высокоэнтропийных материалов является возможность существенного расширения диапазона составов, позволяющая контролируемо управлять и улучшать его функциональные характеристики для конкретных применений, а также меньшая склонность к деградации функциональных характеристик при долговременном высокотемпературном воздействии из-за снижения скорости диффузии в многокомпонентных материалах.

В твердооксидных топливных элементах электролиты должны обладать не только высокой ионной проводимостью, но и достаточной термической стабильностью. Материал, используемый для электролита, должен сохранять высокий уровень ионной проводимости на протяжении всего рабочего цикла, многократно повторяющегося длительного термического воздействия. Растворы на основе диоксида циркония хоть и обладают достаточно высокой проводимостью, они склонны к температурной деградации. Снижение ионной проводимости после нескольких часов термической обработки может составлять от 30 до 50 %. Всё это касается бинарных твёрдых растворов с одним легирующим компонентом.

Особое внимание привлекают многокомпонентные твёрдые растворы со структурой флюорита на основе диоксида, содержащие пять и более легирующих компонент. Благодаря многокомпонентному составу они могут обладать повышенной энтропией. За счёт подобной термодинамической характеристики могут проявляться неожиданные свойства, которые проявляются при большом числе компонентов в составе. Меняя

концентрацию отдельных компонентов можно варьировать довольно в широком диапазоне различные функциональные характеристики материала [1,2].

В данной работе получены многокомпонентные твердые растворы на основе диоксида циркония $Zr_{0.818}(R_{1/5} R_{1/5} R_{1/5} R_{1/5} R_{1/5})_{0.182}O_{1.909}$ при разном сочетании катионов стабилизирующих оксидов, где R – Ce, Y, Gd, Tb, Tm, Ho, Er, Yb, Sc, Lu. Получение многокомпонентных кубических твердых растворов на основе ZrO_2 , содержащих оксиды редкоземельных элементов в эквимоллярных количествах, представляет собой большой практический интерес, поскольку полученные результаты могут быть использованы для разработки новых функциональных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Многокомпонентные твердые растворы были выращены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Фазовый состав и структуру монокристаллов исследовали методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Электропроводность кристаллов измеряли с помощью импедансной спектроскопии в диапазоне температур от 350 до 900 °C.

Выращенные монокристаллы были прозрачными и однородными, имели форму и размер аналогичные кубическим кристаллам диоксида циркония, стабилизированным оксидом иттрия [3]. Исследование состава твердых растворов методом энергодисперсионного анализа показало равномерность распределения компонентов твёрдого раствора по длине кристаллов. Все выращенные кристаллы имели псевдокубическую структуру t'' -фазы и высокое структурное совершенство. Показано, что параметры решётки многокомпонентных монокристаллов линейно увеличиваются с увеличением среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида. Значения проводимости многокомпонентных кристаллов, содержащих только трехвалентные катионы стабилизирующих оксидов, увеличиваются при уменьшении среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида. Стоит отметить, что на данную линейную зависимость не укладывались значения проводимости многокомпонентных кристаллов содержащих катионы магния и тербия. Возможной причиной отклонения проводимости данных кристаллов от линейной зависимости является наличие катионов Mg^{2+} и Tb^{4+} в многокомпонентных кристаллах, что приводит к изменению концентрации и подвижности вакансий.

Результаты этой работы показывают, что для многокомпонентных монокристаллов электропроводность зависит, главным образом, от геометрического фактора (среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида). На долговременную стабильность проводимости многокомпонентных твердых растворов при высоких температурах оказывает влияние не только энтропийный фактор, но и концентрация вакансий, зависящая от валентного состояния стабилизирующих оксидов и их суммарной концентрации.

[1] A.-J. Wright, Q. Wang, Ch. Huang, A. Nieto e.a. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides, *J. European Ceram. Soc.*, vol.40, pp. 2120-2129 (2020).

[2] A. Kabir, B. Lemieszek, M. Varenik, V.-B. Tinti e.a. Enhanced Mechanical and Electromechanical Properties of Compositionally Complex Zirconia $Zr_{1-x}(Gd_{1/5}Pr_{1/5}Nd_{1/5}Sm_{1/5}Y_{1/5})_xO_{2-8}$ Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.16, pp. 12765-12772 (2024).

[3] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova Synthesis of Refractory Materials by Skull Melting. In Springer handbook of crystal growth. Springer, New York 2010:433–477.

Электрохимические свойства и стабильность никель-кобальтовых анодов трубчатых ТОТЭ при работе на водороде и пропане

А.В.Иванов^{1,2}, С.А.Чикишев¹, Р.О. Панамарев¹, А.В.Кузьмин^{1,2}

¹*Вятский государственный университет, 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36*

²*ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18*

Electrochemical performance and stability of Nickel-Cobalt composite anodes of tubular SOFCs using hydrogen and propane as fuel

A.V.Ivanov^{1,2}, S.A.Chikishev¹, R.O. Panamarev¹, A.V.Kuzmin^{1,2}

¹*Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, Moskovskaya, 36*

²*ISSCM SB RAS, 630128, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze, 18*

e-mail: alehaww@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.25

В последние годы исследования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) направлены на поиск материалов, совместимых с углеводородными топливами — природным газом, синтез-газом, биогазом и др. [1]. Для этого используют две стратегии: Риформинг углеводородов (внешний или внутренний) с получением синтез-газа ($H_2 + CO$), пригодного для использования на аноде. И разработка стабильных анодных материалов с высокой каталитической активностью к углеводородам. Аноды ТОТЭ должны быть химически и механически стабильны в агрессивных окислительно-восстановительных средах при высоких температурах [2]. Однако жесткие условия эксплуатации сильно ограничивают выбор материалов. Сегодня стандартом остаются никель-керамические композиты (на основе оксидов циркония или церия), но они имеют существенные недостатки. Никель катализирует крекинг углеводородов, что приводит к образованию углеродных отложений и быстрой деградации элемента [3]. Кроме того, примеси серы в топливе отравляют никель, снижая его активность. Для решения этих проблем были исследованы альтернативные материалы анодов [4–6]. Оксидные аноды со структурой типа перовскит показали подходящую каталитическую активность в отношении разложения углеводородного топлива и устойчивость к осаждению углерода и отравлению серой. Однако многие составы являются нестабильными в восстановительных условиях, имеют низкую электропроводность, высокий коэффициент теплового расширения, что ограничивает их практическое применение [4–6]. Поэтому они не получили широкого распространения, и зачастую применяются в качестве дополнительного компонента к классическим керметам [4–6]. Другим многообещающим подходом является замена никеля на другие металлы или сплавы, что позволяет сохранить многие преимущества керметов. Кобальт обладает свойствами наиболее близкими к никелю и композиты на основе его сплавов с никелем показали хорошие результаты при работе на углеводородном топливе. Электрохимические исследования показали, что добавление кобальта в сплав улучшает производительность и стабильность при работе с метаном, однако его эффективность зависит от метода синтеза сплава и микроструктуры электрода. с применением симметричных ячеек или на ячейках с электролит-поддерживающей конструкцией с использованием водорода и метана в качестве топлива. Однако всесторонние исследования стабильности этих материалов в других распространенных углеводородах остаются ограниченными.

В данной работе представлены результаты сравнительных испытаний трубчатых ТОТЭ с классическим никель-керметным анодом и модифицированным никель-кобальтовым при использовании водорода и пропана в качестве топлива. В качестве метода синтеза использовали твердофазный метод. Были исследованы физические и электрохимические свойства композитов, определены оптимальные составы слоев, изготовлены трубчатые анодные подложки с различными составами и проведена оптимизация микроструктуры для получения наиболее близких характеристик для обеспечения адекватного сравнения. Изготовленные топливные элементы тестировались с использованием как водорода (рис.1), так и смеси пропан-аргон в качестве топлива.

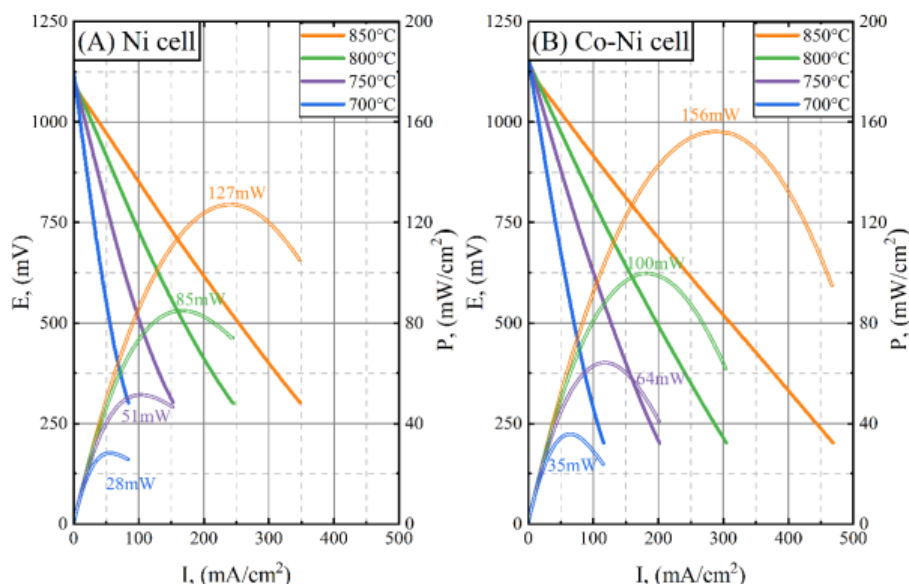


Рисунок 1. Вольтамперные и мощностные кривые при различных температурах (А) ячейки с классическим Ni/SSZ-Ni/YSZ анодом и (В) модифицированным $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ-Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ}$ анодом в водороде.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051).

Литература

- [1] A. Pappacena, L. Bardini, M. Boaro «Catalysts and processes in solid oxide fuel cells» CISM International Centre for Mechanical Sciences, Courses and Lectures, vol. 574, 155–221 (2017).
- [2] Y. Liu, Z. Shao, T. Mori, S.P. Jiang «Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and future» Materials Reports: Energy, vol. 1, N1, 100003 (2021).
- [3] J-W. Park, Y-T. Park, S-H. Lee, K-T. Lee «A Study on Degradation of Ni-YSZ Anode Materials in Terms of Redox Stability for Solid Oxide Fuel Cells» ECS Meeting Abstracts, vol. MA2016-02, N53, 3952 (2016).
- [4] F. Yu, T. Han, Z. Wang, Y. Xie, Y. Wu, Y. Jin, N. Yang, J. Xiao, S. Kawi «Recent progress in direct carbon solid oxide fuel cell: Advanced anode catalysts, diversified carbon fuels, and heat management» Int. J. Hydrogen Energy, vol. 46, N5, 4283–4300 (2021).
- [5] S.P.S. Shaikh, A. Muchtar, M.R. Somalu «A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells» Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 51, 1–8 (2015).
- [6] A. N Zainon, M. R. Somalu, A. Majdan, K. Bahrain, A. Muchtar, N. A. Baharuddin, M. A. S.A, N. Osman, A. A. Samat, A. K. Azad, N. P. Brandon «Challenges in using perovskite-based anode materials for solid oxide fuel cells with various fuels: a review» Int. J. Hydrogen Energy, vol. 48, N53, 20441–20464 (2023).

Транспортные, термомеханические и электрохимические свойства
перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ как воздушных
электродов для ТОТЭ и ТОЭЛЭ

**А.И.Иванов, М.С.Дякина, С.С.Никитин, М.В.Патракеев, Е.В.Ципис,
И.И.Зверькова, Д.А.Агарков, В.В.Хартон**

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

Transport, thermomechanical and electrochemical properties of perovskite-type
 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as air electrodes for SOFCs and SOECs

**A.I.Ivanov, M.S.Dyakina, S.S.Nikitin, M.V.Patrakeev, E.V.Tsipis,
I.I.Zverkova, D.A.Agarkov, V.V.Kharton**

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.26

В настоящее время перовскитоподобные твердые растворы на основе феррита празеодима-бария ($\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$) и их структурные аналоги составляют одну из наиболее перспективных групп смешанных проводников, которые широко применяются в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ) и компонентов мембран для генерации кислорода. Было установлено, что введение никеля в *B*-подрешетку феррита приводит к увеличению электропроводности и электрохимической активности электродов. В частности, сообщалось, что 20 % допирование электрода $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ никелем позволило увеличить удельную мощность топливного элемента с 259.65 до 528.79 мВт/см² при 700 °С [1] и повысить производительность симметричной ячейки электролиза CO₂ на 39.1 % при одинаковых условиях эксперимента [2]. В нескольких работах [3-6] были также показаны возможные перспективы использования Ni-замещенных ферритов празеодима-бария как электродов ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Настоящая работа посвящена систематическому исследованию влияния концентрации никеля на высокотемпературные свойства материалов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Оксиды $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) синтезированы глицин-нитратным методом с дальнейшим отжигом на воздухе при 1280-1370 °С. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что материалы при концентрациях $x = 0-0.2$ имеют структуру кубического перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$), а при $x = 0.3-0.4$ - кристаллизуются в тетрагональной модификации (пространственная группа $P4/mmm$). Термогравиметрический анализ порошков проводили в потоке воздуха с использованием прибора Setaram Setsys EVO 16; измерения проводили в режиме непрерывного охлаждения (1 °С/мин) после установления равновесия при температуре 950 °С в течение 5 ч. Было установлено, что допирование никелем уменьшает температуру начала обмена сложного оксида с газовой фазой и одновременно увеличивает диапазон изменений относительной массы образцов.

Керамические образцы изготавливали путем гидравлического прессования (80-100 МПа) с дальнейшим спеканием при 1280-1350 °С на воздухе. Электропроводность была измерена стандартным четырёхзондовым методом на постоянном токе при температурах 100-1000 °С на воздухе и в интервале парциальных давлений кислорода от

10^{-20} до 0.5 атм при температурах 750-950 °C (шаг 50 °C) одновременно с измерением коэффициента Зеебека. Установлено, что указанный выше структурный переход $Pm\bar{3}m \rightarrow P4/mmm$ сопровождается снижением общей электропроводности, но в целом прослеживается тенденция роста проводимости и снижение её энергии активации при замещении железа никелем.

Термомеханические испытания проводили в режиме непрерывного нагрева до 1100 °C со скоростью 3 °C/мин в потоке воздуха на вертикальном dilatометре Linseis L75VS1400, откалиброванном на цилиндрическом образце из Al_2O_3 . Коэффициенты термического расширения керамики $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ находятся в интервале $(20.71-23.72) \times 10^{-6} K^{-1}$ (рассчитаны при 400-1100 °C) и немонотонно зависят от концентрации никеля.

С целью моделирования условий эксплуатации воздушных электродов ТОТЭ и ТОЭЛЭ электрохимическая активность электродов $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ была исследована при токовых нагрузках в обоих направлениях. Для этого использовались модельные трёхэлектродные ячейки с электролитом на основе 10Sc1YSZ, подслоем GDC10 и электродами из $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$. Измерения проводили с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab PGSTAT302N при температурах 750-950 °C на воздухе. Показано, что значения поляризационного сопротивления меньше при анодной поляризации, чем при катодной токовой нагрузке. Например, значения поляризационного сопротивления ячейки с электродом $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ составляли $\sim 0.5 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $\sim 1 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при плотности тока +201 и -191 мА/см², соответственно (температура измерений 850 °C).

Литература

- [1] Yu Meng, Q. Zhang, Zh. Chen, X. Chen, J. Zhou, X. Zhu, N. Wang, D. Zhou, “Novel cobalt and strontium-free perovskite $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ($x=0$ and 0.2) as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.”, *Ionics.*, vol.27, pp.3951-3965 (2021).
- [2] Yu. Tian, Yi. Xue, M. Zhang, J. Wang, X. Wang, F. Jin, Yi. Ling, J. Pu, B. Chi, “Boosting the Electrocatalytic Activity of $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ via Ni Doping in Symmetric Solid Oxide Electrolysis Cells.”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol.14, N42, pp.9403-9411 (2023).
- [3] A.I. Ivanov, V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton, “Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Perovskites $PrBaFe_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$.”, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, pp.533-540 (2018).
- [4] Y. Chen, Zh. Cheng, Y. Yang, Q. Gu, D. Tian, X. Lu, W. Yu, B. Lin, “Novel quasi-symmetric solid oxide fuel cells with enhanced electrochemical performance.”, *J. Power Sources.*, vol.310, pp.109-117 (2016).
- [5] X. Wang, H. Hu, C. Xie, Y. Wang, H. Li, X. Ding, “*In situ* construction of a double perovskite heterostructure with exsolved $FeNi_3$ alloy nanoparticles for CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells.”, *J. Mater. Chem. A.*, vol.12, N19, pp.11701-11709 (2024).
- [6] Y. Wang, H. Hu, Zh. Zhao, H. Zheng, X. Ding, “Enhancing the CO_2 Adsorption of the Cobalt-Free Layered Perovskite Cathode for Solid-Oxide Electrolysis Cells Gains Excellent Stability under High Voltages via Oxygen-Defect Adjustment.”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, vol.16, N26, pp.33548-33558 (2024).

Разработка новых композитов для хранения водорода на основе гидрида магния и наноразмерных добавок

В.Н.Кудияров, А.М.Лидер, Р.Р.Эльман, Н.Е.Курдюмов, А. Кенжиев

НИ ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, д.30

Development of new composites for hydrogen storage based on magnesium hydride and nanoscale additives

V.N.Kudiyarov, A.M.Lider, R.R.Elman, N.E.Kurdiumov, A. Kenzhiyev

Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenina Avenue, 30

e-mail: kudiyarov@tpu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.27

Материалы-накопители водорода на основе магния способны аккумулировать до 7,6 масс. % водорода. Однако гидрирование чистого магния осуществляется медленно и требует значительного повышения температуры вплоть до 350 °С и выше. В связи с этим многие исследования направлены на снижение температуры и давления гидрирования путем проведения дополнительной активационной обработки, в частности, включающей механическое измельчение в шаровой мельнице, а также добавления легирующих элементов. Несмотря на положительное влияние измельчения в шаровой мельнице, кинетика реакции поглощения водорода даже чистого магния без поверхностного оксидного слоя далека от идеала из-за низкой скорости диссоциации молекул водорода на поверхности магния и диффузии водорода в объем материала из-за возникновения барьерного слоя гидрида. В то же время реакция десорбции водорода из гидрида магния происходит при высоких температурах, в связи с чем требуется подвод энергии, недостижимой при использовании водяного охлаждения.

Для того чтобы снизить негативные факторы и улучшить характеристики гидрида магния осуществляется модификация его поверхности путем добавления различных элементов и соединений, выполняющих роль катализатора гидрирования/дегидрирования, предотвращающих агломерацию и/или повышающих теплопроводность. Авторским коллективом разработаны новые композиты на основе гидрида магния (MgH_2) с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), метало-органических каркасных структур (МОКС) MIL-101(Cr), наноразмерных порошков алюминия (наноAl) и никеля (наноNi), полученных методом электрического взрыва проводников. На основе теоретических и экспериментальных исследований авторского коллектива, анализа большого объема литературных данных, а также за счет применения методов позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) разработано описание механизмов влияния материалов-добавок на водородные свойства гидрида магния при их совместном измельчении в шаровой планетарной мельнице.

В общем случае улучшение термодинамических и кинетических характеристик взаимодействия магния с водородом, заключающееся в снижении температуры и повышении скорости процессов сорбции и десорбции водорода, при синтезе композитов в шаровой планетарной мельнице с добавлением различных материалов достигается за счет синергетического эффекта, состоящего из увеличения удельной площади поверхности композита за счет уменьшения размера его частиц; более активного взаимодействия водорода с чистой поверхностью магния благодаря разрушению оксидной пленки на поверхности частиц; повышение циклической стабильности

композитов в процессах сорбции-десорбции водорода за счет ингибирования агломерации частиц; формирования дефектов, которые служат центрами зарождения новых фаз и местами локализации водорода, который десорбируется при низких температурах; каталитического эффекта, заключающегося в ослаблении связей магний-водород в присутствии на поверхности атомов материала-добавки; а также образования интерметаллических соединений, действующих как «водородный насос», механизм проявления которого заключается в ускоренной диффузии водорода вглубь магния за счет объемного расширения и микродеформаций кристаллической решетки. Отдельно стоит отметить, что добавление ряда материалов, включая углеродные нанотрубки, оказывает положительное влияние на улучшение теплопроводности металлгидридной засыпки, что важно при разработке крупномасштабных систем металлгидридного хранения водорода для улучшения их характеристик по накоплению водорода, в первую очередь скорость зарядки-разрядки, и подавления эффекта кризиса тепло- и массопереноса.

В дополнении к эффектам от механохимической обработки в шаровой планетарной мельнице в случае композита MgH_2 -ОУНТ основной вклад в улучшение характеристик оказывает развитая дефектная структура, при этом степень положительного влияния наименьшая из всех изученных композитов (снижение энергии активации десорбции водорода на 15% по сравнению с гидридом магния). Для композита MgH_2 -MIL-101(Cr) основным механизмом является каталитический эффект, и наблюдается более выраженный эффект (снижение энергии активации десорбции водорода на 36%). В случае формирования композита MgH_2 -наноAl синергетическое влияние сформированной дефектной структуры и каталитического эффекта приводит к снижению энергии активации десорбции водорода на 42% по сравнению с гидридом магния. И, наконец, композит MgH_2 -наноNi характеризуется наименьшей энергией активации десорбции водорода (снижение на 77% по сравнению с гидридом магния) из всех изученных композитов, за счет наибольшего синергетического эффекта дефектной структуры, каталитического влияния и механизма «водородного насоса». Важно отметить, что для композита MgH_2 -наноNi значения температур сорбции-десорбции водорода в диапазоне 100-150 °C позволяет эффективно применять разработанный композит в системах накопления энергии с использованием бросового тепла и воды как теплоносителя.

Дальнейшее развитие представленной в настоящей работе тематики направлено на создание тройных композитов на основе гидроксида магния как накопителя водорода, наноразмерного порошка никеля для улучшения термодинамических и кинетических характеристик взаимодействия водорода с магнием, а также теплопроводящих добавок, таких как углеродные материалы (углеродные нанотрубки, графен, терморасширенный графит) и с применением металлических теплообменных элементов для оптимизации процессов тепло- и массопереноса в металлгидридных системах накопления энергии в виде водорода. Создание подобных высокоэффективных систем накопления энергии позволит интегрировать их в уже существующие сети генерации энергии (с применением ветрогенераторов, солнечных электростанций, атомных станций) для повышения эффективности их работы и сглаживания суточных колебаний генерации, а также, в качестве резервных источников энергоснабжения объектов I категории надежности, таких как объекты телекоммуникации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Исследование и разработка алгоритмов управления энергоустановками при совместном использовании нескольких батарей ПОМТЭ

И.А. Липужин, А.В. Шалухо

НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

**Research and development of control algorithms for power plants
based on several PEMFC batteries**

I.A. Lipuzhin, A.V. Shalukho

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, 603155, Nizhny Novgorod,
Minin St., 24*

e-mail: lipuzhin@nntu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.28

Для интеграции топливных элементов в систему электроснабжения объекта используются энергетические установки, которые могут включать несколько батарей топливных элементов, накопители энергии, и, при необходимости, другие типы источников энергии. Эффективность работы такой системы зависит не только от параметров источников, входящих в ее состав, но и от выбора схемы соединения источников в энергоустановке, используемых преобразователей энергии и алгоритмов управления.

В рамках данной работы исследуются энергетические установки с модулями топливных элементов, которые включают в себя несколько батарей топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) с открытым катодом. Выбор алгоритма управления (стратегии распределения мощности) существенно влияет на эффективность работы энергоустановки и ее ресурс. Наибольшее распространение получили оптимизационные алгоритмы, в основе которых лежат сложные математические модели объекта управления, а в качестве критерия эффективности используются суммарный расход водорода, выбросы CO₂ или затраты на работу системы.

Для подтверждения эффективности разрабатываемые алгоритмы обычно сравниваются с базовыми, среди которых можно выделить стратегии равномерного и последовательного распределения мощности нагрузки между батареями топливных элементов. Для исследования эффективности широко применяются методы компьютерного моделирования, а результаты расчетов существенно зависят от принятых допущений, точности модели и качества исходных данных.

При моделировании энергоустановок с топливными элементами в качестве исходных данных используются вольтамперная характеристика (поляризационная кривая) и расход водорода, которые вводятся в модель в виде функции. На рис. 1 представлена зависимость расхода водорода от мощности для топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) с открытым катодом мощностью 1000 Вт. Для аппроксимации данной функции могут быть использованы как полином 2ой степени, так и линейная функция. Коэффициент детерминации даже для линейной функции превышает 99%, что говорит о высокой степени соответствия функции исходным данным.

В то же время, выбор аппроксимирующей функции влияет на результаты расчета. На рис. 2 приведены результаты расчета суммарного расхода энергоустановки с тремя одинаковыми батареями ПОМТЭ при использовании стратегий равномерного и последовательного распределения нагрузки с отключением неиспользуемых батарей и

при их работе на холостом ходу. На рис. 2а результаты получены при использовании линейной функции, а на рис. 2б – полиномиальной функции 2-ого порядка.

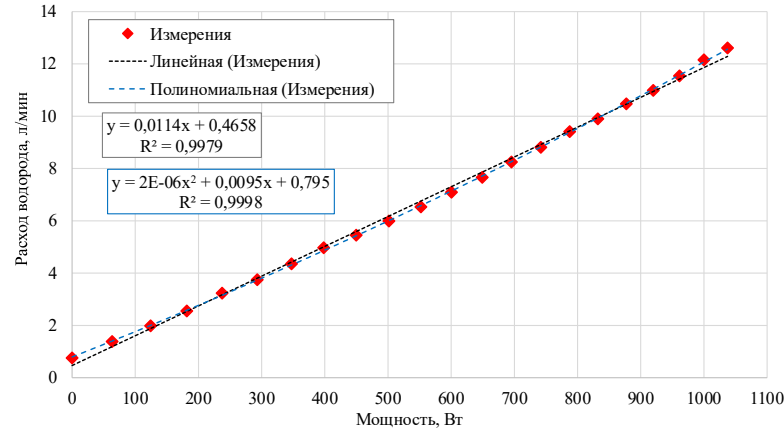


Рисунок 1. Зависимость расхода водорода от мощности ПОМТЭ мощностью 1000 Вт

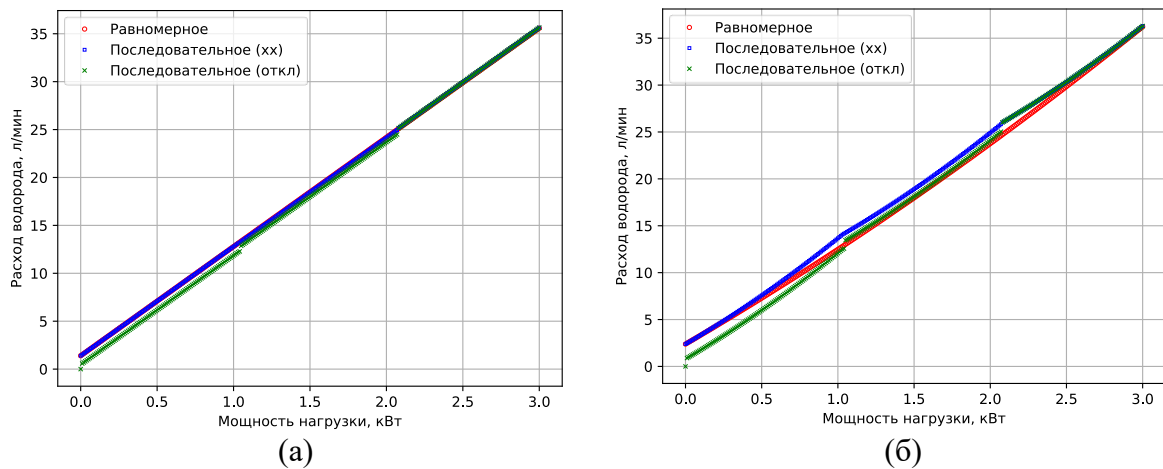


Рисунок 2. Расход водорода энергоустановкой с тремя батареями ПОМТЭ при использовании базовых стратегий распределения мощности для исходной функции: линейная (а); 2-ого порядка (б)

При использовании линейной функции разница в расходе водорода между представленными стратегиями отсутствует при условии, что не используемые батареи не отключаются. При использовании функции 2-ого порядка расход водорода в стратегии равномерного распределения будет минимален. Однако, необходимо учесть, что такая стратегия постоянно требует одновременной работы всех батарей ПОМТЭ в составе энергоустановки, что может существенно повлиять на ресурс системы.

Одной из ключевых проблем, связанных с использованием ПОМТЭ, является изменение выходных характеристик батареи вследствие деградации. Изменение характеристик приводит к снижению эффективности функционирования энергоустановки, поэтому требуются адаптивные системы управления, которые в режиме реального времени способны подстроиться под текущие параметры ПОМТЭ.

Таким образом, задача оптимального управления для энергоустановки с модулем ПОМТЭ с учетом критерия минимума расхода водорода и сохранения ресурса работы системы может быть сформулирована как:

$$\sum_{i=1}^n f_{TЭi}(t) \rightarrow \min; \quad \sum_{i=1}^n p_{TЭi}(t) = p_n(t); \quad 0,2P_{TЭi} \leq p_{TЭi}(t) \leq 0,8P_{TЭi}, \quad (1)$$

где $f_{TЭi}(t)$ – потребление водорода i -ым ПОМТЭ в момент времени t ; n – количество ПОМТЭ в энергоустановке; $p_{TЭi}(t)$ – текущее значение мощности i -ого ПОМТЭ; $p_n(t)$ – текущее значение мощности нагрузки; $P_{TЭi}$ – номинальная мощность i -ого ПОМТЭ.

На рис. 3 приведены результаты моделирования работы энергоустановки с тремя одинаковыми батареями ПОМТЭ при использовании стратегии (1).

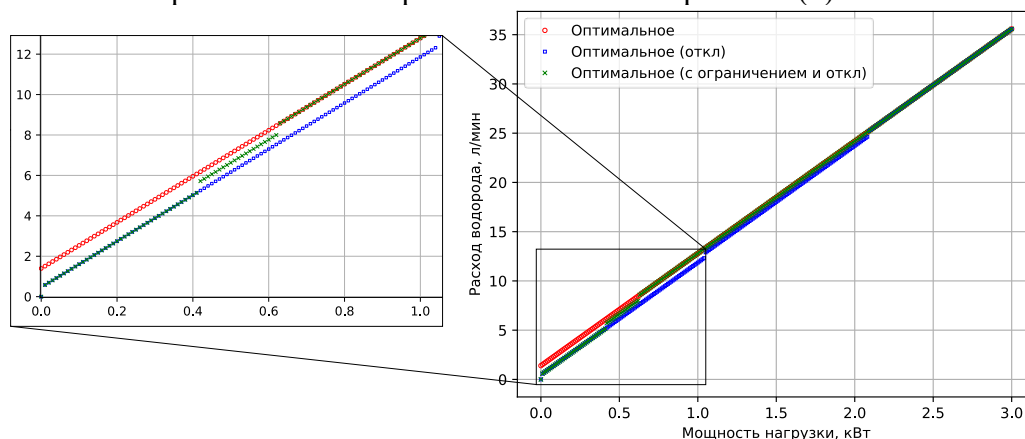


Рисунок 3. Расход водорода энергоустановкой с тремя батареями ПОМТЭ при использовании стратегии (1)

Одним из возможных подходов к получению фактических характеристик топливных элементов является применение искусственных нейронных сетей для прогнозирования характеристик элементов в процессе эксплуатации.

В результате проведенных исследований разработаны архитектуры нейронных сетей и определены минимальные объемы исходных массивов данных, необходимых для обучения [1]. На рис. 4 приведены результаты прогнозирования характеристик расхода водорода батареи ПОМТЭ с открытым катодом при изменении температуры окружающей среды. Результаты получены с помощью рекуррентной нейронной сети, обученной на массиве данных, содержащем 8939 строчек. Для сравнения на рисунке также приведены экспериментальные данные, полученные в ходе опытов в климатической камере, которые были использованы для обучения нейронной сети.

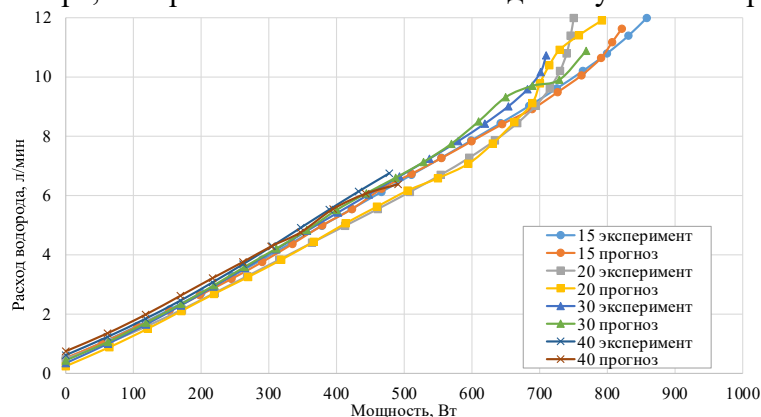


Рисунок 4. Характеристика расхода водорода ПОМТЭ с открытым катодом при изменении температуры окружающего воздуха.

Задачей дальнейших исследований является подтверждение эффективности предложенных алгоритмов управления с использованием механизма нейронных сетей. Для этого планируется смоделировать полный цикл работы энергоустановки в течении года с учетом деградации ПОМТЭ и определить срок службы системы и основные показатели эффективности при использовании различных алгоритмов управления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00804, <https://rscf.ru/project/24-29-00804/>.

Литература

[1] А.В. Шалухо, И.А. Липужин, А.Н. Санников, Ю.Н. Шувалова, “Разработка искусственной нейронной сети для системы управления энергоустановкой на топливных элементах”, *Актуальные проблемы электроэнергетики*, с. 285-291 (2024).

Поиск новых электродных материалов на основе молибдатов РЗЭ для симметричных ТОТЭ

Н.В.Лысков¹, С.Я.Истомин², Г.Н.Мазо²

¹ФИЦ ПФХ и МХ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1

²МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3

Search for new electrode materials based on rare-earth molybdates for symmetric SOFCs

N.V.Lyskov¹, S.Ya. Istomin², G.N.Mazo²

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1/3, Moscow, 119992, Russia*

e-mail: lyskov@icp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.29

В последние годы одним из активно развивающихся направлений в области водородной энергетики является создание симметричных твердооксидных топливных элементов (С-ТОТЭ) [1]. Их ключевое преимущество заключается в использовании идентичного по химическому составу материала для анода и катода, что позволяет сократить энергозатраты на производство за счет минимизации стадий термообработки и нивелировать проблему деградации анода при работе на углеводородном топливе (отравление серой и углеродными отложениями) путем периодической подачи окислительной атмосферы. К электродным материалам С-ТОТЭ предъявляются строгие требования, обусловленные необходимостью функционирования в условиях как окислительной (O₂ или воздух), так и восстановительной (H₂, синтез-газ, углеводороды) сред при температурах 600-900 °С. Основные критерии применимости материалов включают:

1. Химическую стабильность в широком диапазоне парциальных давлений кислорода;
2. Высокую электропроводность (≥ 0.1 См/см) в обеих газовых средах в интервале рабочих температур;
3. Отсутствие химического взаимодействия с материалом электролита;
4. Электрохимическую активность в реакциях восстановления кислорода и окисления топлива.
5. Совместимость коэффициентов термического расширения (КТР) с электролитом.

Несмотря на доминирование работ, в которых рассматриваются перовскитные материалы в качестве электродов С-ТОТЭ, поиск альтернативных материалов с неперовскитной структурой остается актуальной задачей. Перспективными кандидатами на эту роль могут являться флюоритоподобные оксиды состава Ln₅Mo₃O_{16+δ} (Ln = РЗЭ). В кристаллической структуре этих фаз присутствуют изолированные тетраэдры MoO₄, а также катионы Ln³⁺ в кубической координации. В окислительно-восстановительных условиях эти соединения являются устойчивыми и демонстрируют приемлемый уровень электропроводности, которая в окислительных условиях определяется преимущественно кислород-ионным вкладом [2, 3]. В восстановительной атмосфере может происходить частичное восстановление катионов молибдена (Mo⁺⁶→Mo⁺⁵), что способствует увеличению концентрации электронных носителей заряда и повышению

электропроводности [3, 4]. Таким образом, оксиды $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ могут представлять потенциальный интерес для использования в качестве перспективных электродных материалов С-ТОТЭ.

В данной работе проведен сравнительный анализ физико-химических свойств молибдатов празеодима (РМО) и неодима (НМО) с точки зрения оценки перспектив их использования в качестве электродных материалов С-ТОТЭ. В рамках проведенного исследования на воздухе и в восстановительных (Ar/H_2) условиях изучена их высокотемпературная электропроводность, определены коэффициенты термического расширения, а также проведена оценка термохимической устойчивости по отношению к материалам твердых электролитов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ). С использованием симметричных электрохимических ячеек электрод/GDC/YSZ/GDC/электрод изучена электрохимическая активность электродных материалов РМО и НМО в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода. Исследованы мощностные характеристики модельных образцов С-ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции с электродными материалами на основе РМО и НМО. Полученные результаты указывают на потенциальную возможность использования молибдатов РЗЭ в качестве электродных материалов ТОТЭ.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Литература

- [1] S.Ya. Istomin, N.V. Lyskov, G.N. Mazo, E.V. Antipov, “Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells”, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 90, N6, pp. 644-676 (2021).
- [2] M. Tsai, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, “Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $x \sim 0.5$) with a fluorite-related structure”, *Chem. Mater.*, vol. 1, pp. 253-259 (1989).
- [3] V.I. Voronkova, I.A. Leonidov, E.P. Kharitonova, D.A. Belov, M.V. Patrakeev, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov, “Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 395-400 (2014).
- [4] S.Ya. Istomin, A.I. Kotova, N.V. Lyskov, G.N. Mazo, E.V. Antipov, “ $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$: A new anode material for solid oxide fuel cells”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 63, N10, pp. 1291-1296 (2018).

Влияние геометрических параметров биполярной пластины на эффективность топливного элемента с протонообменной мембраной

В.Д. Михневич¹, С.И. Нефедкин¹, С.А. Григорьев¹, А.А. Калинин², В.А. Зайцев¹

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

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

Influence of geometric parameters of the bipolar plate on the proton exchange membrane fuel cell efficiency

V.D. Mikhnevich¹, S.I. Nefedkin¹, S.A. Grigoriev¹, A.A. Kalinnikov², V.A. Zaitsev¹

¹*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", ul. Krasnokazarmennaya 14, Moscow, 111250 Russia*

²*National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*

e-mail: MikhnevichVD@mpei.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.30

Разработка современных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) представляет собой перспективное направление в энергетике благодаря высокой удельной мощности и экологичности. Особое внимание в данном исследовании уделено моделированию процессов в ПОМ ТЭ, позволяющему повысить энергоэффективность топливного элемента за счет оптимизации каналов биполярной пластины и режима работы.

С использованием нескольких подходов к моделированию была создана трёхмерная изотермическая модель топливного элемента, включающая описание гидродинамики, массопереноса и электрохимических процессов. Была проведена валидация модели по экспериментальным данным, полученным на изготовленном мембранно-электродном блоке, что показало высокую точность численного расчета.

В модели варьировалась ширина каналов и ребер (расстояние между каналами) биполярной пластины при фиксированном соотношении 1:1 и постоянной высоте канала. Выявлено, что уменьшение размеров каналов и ребер способствует равномерному распределению кислорода в катодной области, снижает поляризационные потери и увеличивает напряжение ячейки при заданной плотности тока. Также продемонстрировано, что чрезмерное уменьшение ширины каналов вызывает рост гидравлических потерь, требующих учета при проектировании вспомогательных систем. Эти результаты согласуются с выводами, представленными в исследовательских работах [1,2].

Для более детального анализа влияния геометрии каналов и ребер биполярной пластины на распределение локальной плотности тока в различных участках катодного канала было проведено дополнительное квазитрёхмерное моделирование. Результаты расчетов показали, что уменьшение ширины каналов и расстояния между ними увеличивает среднюю плотность тока. При этом определено наличие максимума плотности тока при определенной ширине канала и ребра при фиксированном отношении ширины канала и ребра. Характер распределения почти не меняется по длине канала. Исключение – середина канала, где плотность тока меняется слабо во всем диапазоне изменения ширин каналов и ребер. В среднем по длине канала уменьшение

размеров способствует более равномерному распределению плотности тока и более высокой эффективности топливного элемента.

Квазитрёхмерное моделирование подтвердило общие тенденции, выявленные в трёхмерной модели, и подчеркнуло важность анализа локального распределения плотностей тока и концентраций компонентов, определяющих эффективность функционирования топливного элемента в широком диапазоне рабочих режимов.

Таким образом, проведённое моделирование подтвердило важность оптимизации геометрии каналов биполярной пластины для повышения эффективности работы ПОМ ТЭ. Полученные результаты могут быть использованы для проектирования компактных энергетических установок с высокой плотностью мощности.

Литература

- [1] M. Muthukumar, P. Karthikeyan, M. Vairavel, C. Loganathan, S. Praveenkumar, A.P. Senthil Kumar, “Numerical Studies on PEM Fuel Cell with Different Landing to Channel Width of Flow Channel”, *Procedia Engineering*, vol.97, 1534-1542 (2014).
- [2] Y. Zhang, D. Li, J. Shen, Z. Guo, Y. Li, “Effect of channel-rib width ratio and relative humidity on performance of a single serpentine PEMFC based on electrochemical impedance spectroscopy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.47, 18026–18037 (2022).

Высокоэффективные электрокатализаторы с пониженным содержанием иридия для анода электролизеров с протонообменной мембранной

Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокар Е.Л., Соловьева А.А., Алексеенко А.А.

Южный федеральный университет, химический факультет, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42

High-efficiency low-iridium electrocatalysts for anodes of proton-exchange membrane electrolyzers

Moguchikh E.A., Pavlets A.S., Kozhokar E.L., Solovieva A.A., Alekseenko A.A.

Southern Federal University, Faculty of Chemistry, 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya St., 105/42

e-mail: liza.moguchix@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.31

Электролизеры с протонообменной мембраной (ПОМ) играют ключевую роль в развитии водородной энергетики. Важнейшим компонентом таких систем являются электрокатализаторы, обеспечивающие протекание основных электрохимических реакций: выделения кислорода (OER) на аноде и выделения водорода (HER) на катоде [1, 2]. Наибольший научный интерес представляет анодная реакция, которая протекает при высоком перенапряжении по сложному четырехэлектронному механизму. На сегодняшний день наиболее эффективными катализаторами для реакции выделения кислорода являются иридий и его оксиды, демонстрирующие высокую активность и стабильность в агрессивных условиях работы электролизера [3]. Однако высокая стоимость и ограниченные природные запасы иридия существенно сдерживают масштабное внедрение этой технологии в промышленность. Снижение стоимости электролизеров возможно за счет уменьшения содержания иридия в катализаторах при сохранении их каталитической активности и стабильности. Функциональные характеристики напрямую зависят от микроструктуры и химического состава материалов [4]. Перспективным направлением повышения активности катализаторов является легирование иридия другими металлами, такими как Ru, Pt. Особый интерес представляют би- и триметаллические сплавы (Ir–M1–M2). Синергетический эффект позволяет одновременно повысить каталитическую активность, снизить расход иридия и уменьшить деградацию катализаторов.

Данная работа направлена на получение IrPt и IrPtRu электрокатализаторов и изучения взаимосвязи между структурно-морфологическими характеристиками и активностью в реакции выделения кислорода.

Методом жидкофазного синтеза были получены биметаллический и триметаллический катализаторы. Структура электрокатализатора была изучена методом ПЭМ. На фотографии ПЭМ видно, все материалы представляет собой совокупность мелких наночастиц 2-3 нм, собранных в крупные агломераты диаметром 50 - 100 нм (Рисунок 1). Структура IrPt и IrPtRu является хорошо окристаллизованная. Состав электрокатализаторов составляет Ir₅₈Pt₄₃ и Ir₄₉Pt₂₂Ru₂₉. Активность материалов оценивалась по значениям наклона Тафеля, плотности тока, определённого при перенапряжении 1.53В. Дополнительно была рассчитана масс-активность материалов, нормированная на количество МПП и Ir на электроде. Угол наклона Тафеля изменяется в ряду IrPt>IrPtRu.

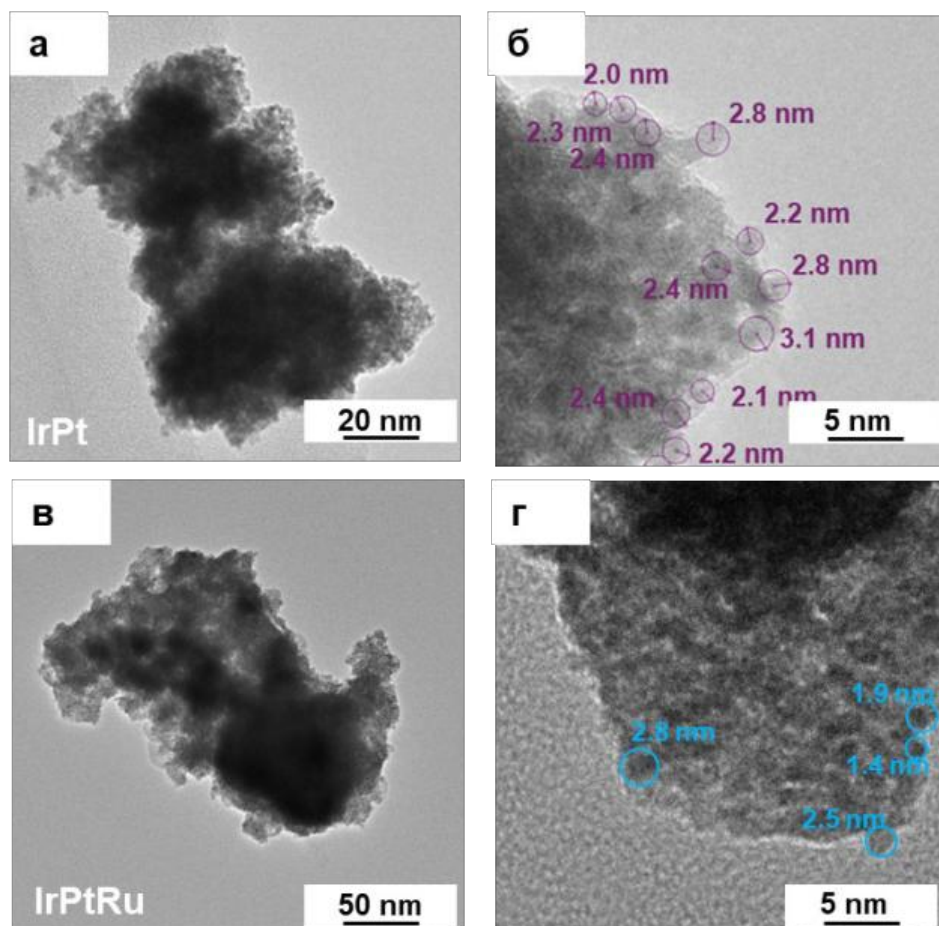


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭМ для IrPt (а, б) и IrPtRu (в,г).

Значение плотности тока и масс-активности, нормированной на количество МПГ на электроде, определенной при потенциале 1.53В изменятся аналогично наклону Тафеля. Несмотря на наличие в составе триметаллического катализатора рутения, который проявляет высокую каталитическую активность в РВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-79-00280 реализуемого в Южном федеральном университете

Литература

- [1] S. Li, S. Zhao, F. Hu, L. Li, J. Ren, L. Jiao, S. Ramakrishna, S. Peng, «Exploring the potential Ru-based catalysts for commercial-scale polymer electrolyte membrane water electrolysis: A systematic review», *Prog Mater Sci*, vol. 145, 101294, (2024).
- [2] F. Ikram, S. Cheong, I. Persson, Z.R. Ramadhan, A.R. Poerwoprajitno, J.J. Gooding, R.D. Tilley, «Iridium Nanocrystals Enriched with Defects and Atomic Steps to Enhance Oxygen Evolution Reaction Performance», *J Am Chem Soc*, (2025).
- [3] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, 4901–4934, (2013).
- [4] Y. Zhao, X. Cai, S. Liu, R. Lin, «Investigation of Metal-Doped IrO₂ in Rotating Disk Electrode and Membrane Electrode Assembly Configurations for Acidic Oxygen Evolution Reaction», *Journal of Physical Chemistry C*, (2024).

Влияние церия на стабильность, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$

С.С.Никитин¹, А.А.Марков², О.В.Меркулов², М.В.Патракеев¹

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

²ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

The Impact of Cerium on Structure, Defect Equilibrium, and Charge Transport in $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$

S.S.Nikitin¹, A.A.Markov², O.V.Merkulov², M.V.Patrakeev¹

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

²*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Pervomaiskaya, 91*

e-mail: nikitin@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.32

Материалы, обладающие сочетанием электронной, кислород-ионной и протонной проводимости, представляют интерес для использования в качестве электродов твердооксидных топливных и электролизных элементов (ТОТЭ и ТОЭЛЭ). Материалы с тройной проводимостью находят применение как с оксидными (например, стабилизированный иттрием диоксид циркония), так и с протонными (например, церат-цирконат бария) электролитами. Большой интерес представляют двухкомпонентные композиты, в которых одна фаза отвечает за перенос протонов, а другая – за перенос электронов. В последнее время значительное внимание привлекает материал $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, благодаря уникальному фазовому превращению в процессе синтеза, приводящему к образованию протонпроводящей и электронпроводящей фаз. В работах [1,2] показано, что данный композит обладает потенциалом для использования в качестве катодного материала как в протон-проводящих [1], так и в кислород-ионных ТОТЭ [2]. В литературе имеется значительный объем данных о применимости этого композита, однако существует противоречивая информация о фазах, входящих в его состав. В настоящей работе предпринята попытка установить влияние церия на структуру, содержание кислорода, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Сложные оксиды состава $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 синтезированы твердофазным методом. Температура синтеза составила $1200 - 1350$ °C в зависимости от содержания церия. Данные рентгеновской дифракции при комнатной температуре получены на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с Cu-K α излучением. Анализ полученных данных методом Ритвельда выполнен с использованием программного обеспечения GSAS-II. Содержание кислорода в $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе при различных температурах измеряли методом кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке. Зависимость проводимости от температуры и парциального давления кислорода получена четырехзондовым методом на постоянном токе.

Результаты описания данных рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что все полученные образцы $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются однофазными и введение церия позволяет стабилизировать кубическую структуру. Увеличение параметров элементарной ячейки с увеличением содержания церия согласуется с замещением катионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN}6} = 0.645$ Å) и Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 0.585$ Å) катионами Ce^{4+} большего радиуса

($R_{\text{CN6}} = 0.87 \text{ \AA}$) [3]. Следует отметить, что получение однофазного феррита бария возможно только при низких температурах (200 °C) окислением озоном [4], в то время как синтез при более высоких температурах приводит к образованию смеси фаз.

Для описания данных по содержанию кислорода рассмотрены несколько моделей дефектной структуры, основное различие которых заключалось в степени участия ионов церия, расположенных в В-подрешетке, в окислительно-восстановительных процессах. Хорошее согласие результатов модельных расчетов и экспериментальных данных получено в модели, предполагающей что только часть церия находится в электрохимически активной форме. Пример описания зависимости содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры для состава $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ представлен на рисунке 1.

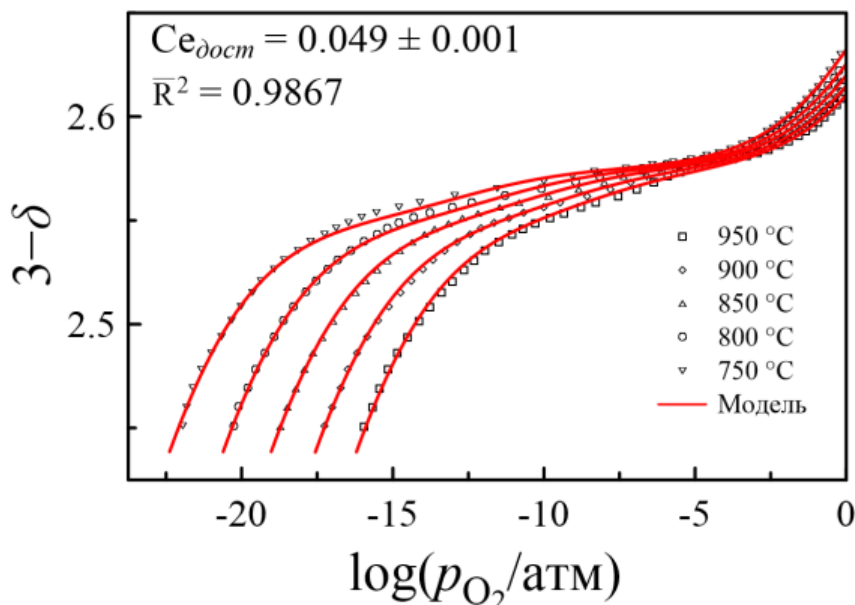


Рисунок 1. Содержание кислорода в $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах (R^2 – скорректированный коэффициент детерминации).

Полученные значения концентраций ионов железа и церия в разных степенях окисления были использованы для описания зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода. Для моделирования использован общий подход, предполагающий, что электроны, дырки и ионы кислорода вносят вклад в перенос заряда. Аналогично работе [5] рассмотрены три модели, предполагающие различный вклад церия в перенос электронных носителей заряда. Лучшее согласие с экспериментальными данными, получено в модели, не предполагающей участие ионов церия в проводимости, что может объясняться их крайне низким содержанием в электроактивной форме. Результаты расчетов для $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ представлены в качестве примера на рисунке 2. Установлено, что увеличение содержания церия приводит к снижению как электронной, так и дырочной компонент проводимости, но позволяет увеличить вклад ионов кислорода в общую электропроводность, как можно видеть на рисунке 3.

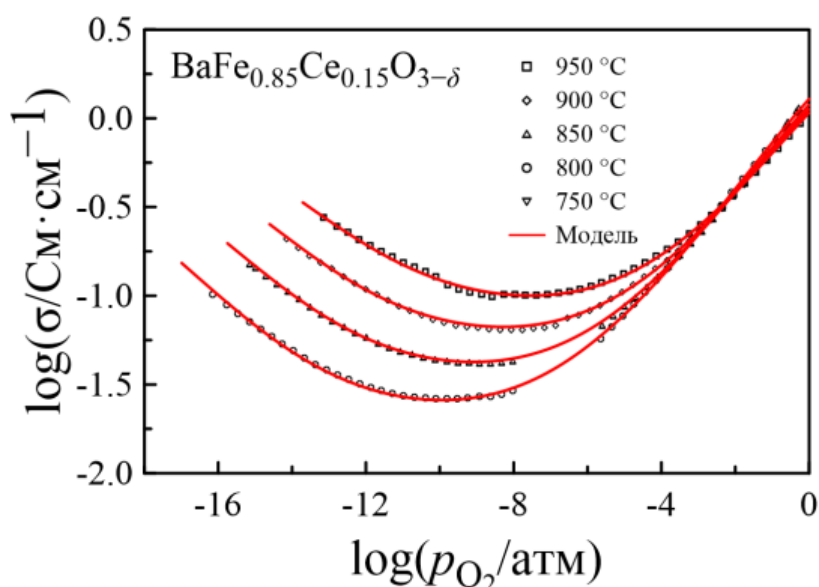


Рисунок 1. Проводимость $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

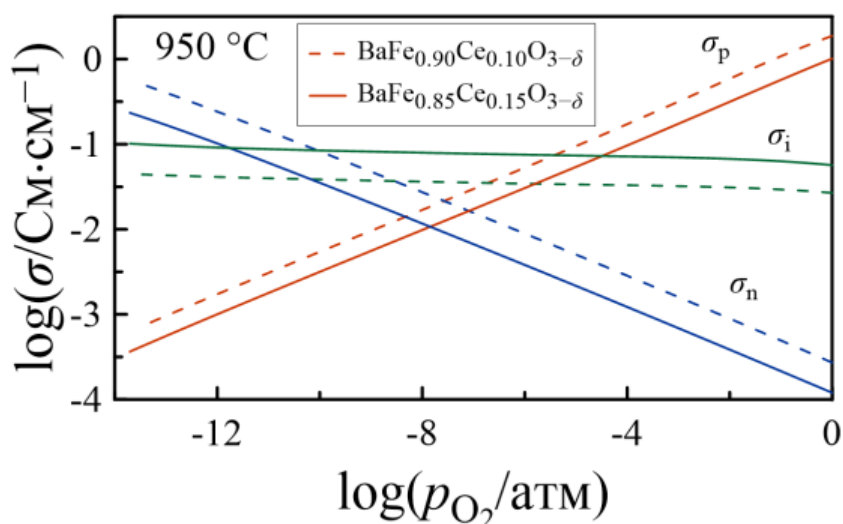


Рисунок 2. Парциальные вклады в электропроводность $\text{BaFe}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода для 950 °C.

Литература

- [1] S. Cheng, Y. Wang, L. Zhuang, J. Xue, Y. Wei, A. Feldhoff, J. Caro, H. Wang, "A Dual-Phase Ceramic Membrane with Extremely High H_2 Permeation Flux Prepared by Autoseparation of a Ceramic Precursor", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 10895-10898 (2016).
- [2] L. Zhu, T. Hong, C. Xu, J. Cheng, "A novel dual phase $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with high oxygen electrocatalysis activity for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrog. Energy*, 44, 15400-15408 (2019).
- [3] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 32, 751-767 (1976).
- [4] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, M. Takano, "BaFeO₃: A Ferromagnetic Iron Oxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 12547-12550 (2011).
- [5] S.S. Nikitin, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, "Impact of Cerium Content on Ion and Electron Transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ", *J. Phys. Chem. C*, 125, 17546-17555 (2021).

Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного электролизного элемента при работе вблизи напряжения термонеutrальности

А.В. Перфилов, Д.В. Яловенко, И.Н.Бурмистров

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

Stability of the electrochemical characteristics of a solid oxide electrolysis cell operating near a thermoneutral voltage

A.V. Perfilov, D.V. Yalovenko, I.N.Burmistrov

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

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.33

Решение проблемы истощения природных энергоресурсов и избыточных выбросов углеродсодержащих веществ в атмосферу может быть обеспечено применением технологии электролиза воды. Эта технология имеет свои преимущества в накоплении энергии.

Исследование эволюции внутреннего сопротивления твердооксидного элемента в процессе работы в режиме генерации водорода - основная задача данной работы. Твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ) превосходят другие системы по энергоэффективности при производстве водорода, но их широкая коммерциализация затруднена проблемой высокой скорости деградации электрохимических характеристик в связи с увеличением внутреннего сопротивления при работе на высоких плотностях тока.

Проводилось изучение образцов ТОЭЛЭ размером 50x50 мм электролит-поддерживаемой конструкции, в работе рассматривается три экспериментальных сборки с различными составами и технологиями приготовления электродов.

Напряжение термонеutrальности – напряжение, при котором количество теплоты, необходимое для протекания электрохимической реакции разложения воды равно количеству выделяемого джоулева тепла.

Сравнение вольтамперных характеристик трех экспериментальных образцов представлено на рисунке 1.

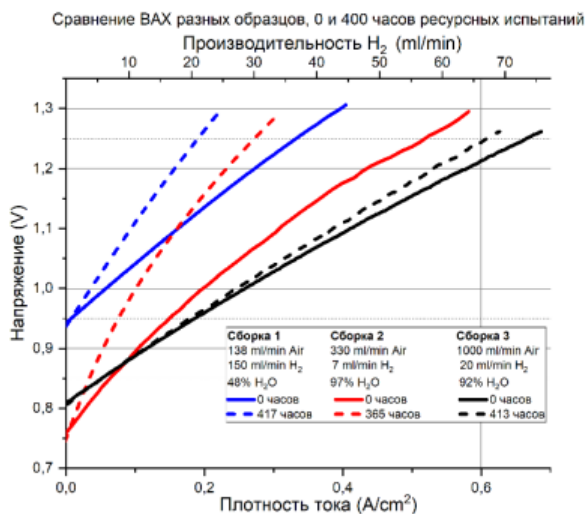


Рисунок 1. Сравнение вольтамперных характеристик для Сборки 1 (синие кривые), Сборки 2 (красные кривые) и Сборки 3 (черные кривые) до (сплошные линии) и после ресурсных испытаний (пунктирные линии).

Сравнение вольтамперных кривых показывает незначительное увеличение наклона кривой для Сборки 3, что говорит о меньшем, по сравнению с другими, росте внутреннего сопротивления после более чем 400 часов в режиме генерации водорода. Также стоит отметить, что производительность третьей сборки была более чем в 1.5 раза больше, чем первой и ухудшение за рассматриваемый временной промежуток составило не более 10%.

Для дальнейшего наблюдения за эволюцией внутреннего сопротивления было принято решение продлить ресурсные испытания для Сборки 3 до 1000 часов. При продлении ресурсных испытаний на большие времена наблюдается существенный рост внутренних потерь и снижение производительности сборки по водороду (рисунок 2).

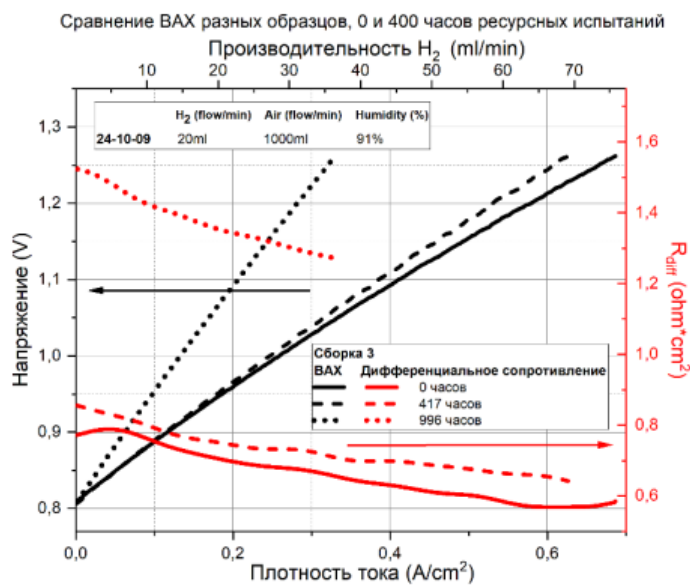


Рисунок 2. Сравнение вольтамперных характеристик (левая ось) для Сборки 3 (черные кривые) до (сплошные линии), после 400 часов (пунктирные линии) и после 996 часов (кривая точками) ресурсных испытаний. И зависимость дифференциального сопротивления от плотности тока (правая ось), маркировка кривых в зависимости от времени ресурсных испытаний оставлено тем же.

Вольтамперные кривые построены для различной продолжительности работы элемента при напряжении термонеutrальности, стоит отметить качество сборки – после практически 1000 часов напряжение разомкнутой цепи останется постоянным, что свидетельствует о ее герметичности. В результате длительных испытаний количество водорода, производимого за единицу времени снизилось более чем в 2 раза: с 76 мл/мин до 36 мл/мин. Наклон кривых ВАХ увеличился значительно, что говорит о росте внутренних потерь. Это же подтверждается кривыми зависимости дифференциального сопротивления от плотности тока, при сравнении кривых, полученных до и после ресурсных испытаний видно, что внутренне сопротивление удвоилось.

Для выяснения причины роста была сделана серия снимков СЭМ топливных электродов одинакового состава и идентичных по технологии приготовления, но находившихся в рабочих условиях в течение разного времени (рисунок 3).

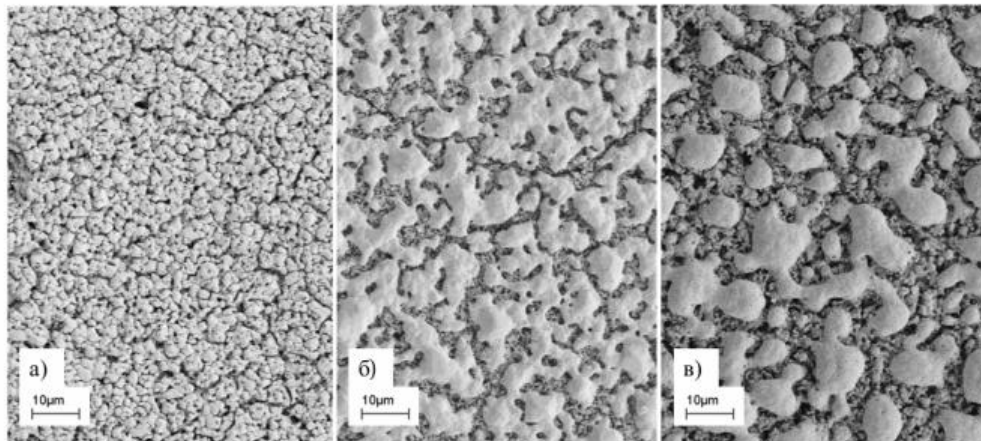


Рисунок 3. Изображения, полученные на СЭМ поверхностного слоя топливного электрода, находившегося в рабочих условиях в течение 0 часов – восстановленный слой NiO (рисунок а), 417 часов (рисунок б) и 996 часов (рисунок в)

Как видно на изображениях, поверхностный слой, состоящий из восстановленного оксида никеля со временем теряет связность. Никель в условиях высокого градиента концентрации воды склонен к миграции и собирается в агломерации, снижая проводимость поверхностного слоя, что и приводит к росту омических потерь.

Разработка и исследование сверхэффективного наноструктурированного мембранного материала для выделения водорода в процессах парового риформинга углеводородов

И.С.Петриев^{1,2}, П.Д.Пушанкина¹, С.Н.Иванин¹, М.В. Папезжук¹, А.Ш. Хачатрян¹, А.И. Симонов¹

¹Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д.149

²Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41

Development and study of a super-efficient nanostructured membrane material for hydrogen extraction in hydrocarbon steam reforming processes

I.S. Petriev^{1,2}, P.D. Pushankina¹, S.N. Ivanin¹, M.V. Papezhuk¹, A.S. Khachatryan¹, A.I. Simonov¹

¹Kuban State University, 350040, Krasnodar, Stavropolskaya st., 149

²Southern Scientific Centre of the RAS, 344006, Rostov-on-Don, Chekhov Ave., 41

e-mail: petriev_iliya@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.34

На сегодняшний день наиболее востребованной и эффективной для получения высокочистого водорода является технология мембранного выделения методом парового риформинга углеводородов [1]. В условиях промышленного разделения водорода наибольшее предпочтение отдается Pd-мембранам. Важной проблемой мембранной сепарации водорода является крайне маленькая и не стабильная или вообще отсутствующая проницаемость палладийсодержащих мембран при низких температурах (менее 200 °С). Решением представляется активация поверхности мембраны с помощью «водородных переносчиков» [2]. В связи с этим целью работы было получение водородопроницаемых Pd-мембранных материалов с наноструктурированной поверхностью, способных интенсифицировать транспорт водорода при низких температурах.

Pd-Ag мембраны были активированы путем нанесения на поверхность наноструктурированного покрытия на основе Pd-наночастиц. Для сравнения влияния морфологии покрытия на каталитические и газотранспортные характеристики были получены образцы с классическими – сферическими наночастицами (рисунок 1а) и пентагонально структурированными наночастицами (рисунок 1б), по форме напоминающими звезды. Средний размер полученных наночастиц в составе модификатора лежал в диапазоне от 90 до 110 нм.

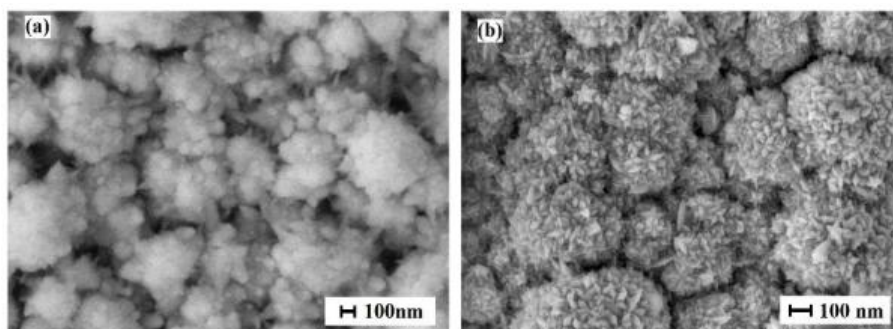


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности активированных Pd-Ag мембран.

Каталитическая активность полученных наноструктурированных мембранных материалов была исследована в реакции окисления метанола (рисунок 2а). Образцы, активированные покрытием на основе пентагональных наночастиц,

продемонстрировали наивысшую активность – до $91,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Полученные значения оказались до 2 раз выше, чем для образцов, активированных классическими наночастицами, и до нескольких десятков раз выше относительно неактивированных образцов с гладкой поверхностью. Наноструктурированные мембранные материалы обладали лучшей устойчивостью к отравлению и повышенной стабильностью.

Полученные наноструктурированные мембранные материалы были исследованы в процессах переноса водорода в условиях низких температур вплоть до комнатных (25°C) (рисунок 2b). Экспериментально зафиксировано значительное увеличение плотности проникающего потока водорода для мембран, активированных пентагонально структурированными наночастицами, до $46,9 \text{ mmol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Полученные значения оказались до 1,5 раз выше, чем для мембран, активированных классическими наночастицами, и до 7 раз выше относительно неактивированных образцов с гладкой поверхностью.

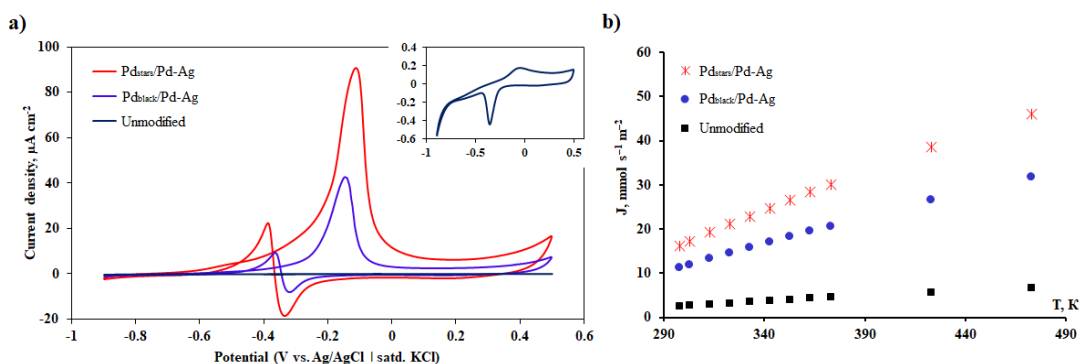


Рисунок 2. Исследование каталитической активности (a) и водородопроницаемости (b) наноструктурированных Pd-Ag мембран.

Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией поверхности, может объясняться повышением адсорбционной активности мембраны за счет роста количества активных центров. Предположительно, это является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода. Стратегия модификации мембранных материалов функциональными покрытиями принципиально новой сложной геометрии может пролить новый свет на разработку и производство долговечных и высокоселективных мембран на основе палладия для реакторов парогазового риформинга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № 24-19-20070. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-20070.

Литература

- [1] S.M. Jokar, A. Farokhnia, M. Tavakolian, M. Pejman, P. Parvasi, J. Javanmardi, F. Zare, M. Clara Goncalves, A. Basile, "The recent areas of applicability of palladium based membrane technologies for hydrogen production from methane and natural gas: A review.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.48, N16, pp.6451-6476 (2023).
- [2] I.S. Petriev, P.D. Pushankina, G.A. Andreev, A.B. Yaroslavl'tsev, "Mechanisms of formation and shape control of pentagonal Pd-nanostars and their unique properties in electrocatalytic methanol oxidation and membrane separation of high-purity hydrogen.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.70, pp.404-413 (2024).

Использование методов машинного обучения для технологии изготовления пластин никелевого сплава с прошивкой лазером

Г.С. Сафронов^{1,2}, А.А. Маркин¹, Э.М. Кольцова²

¹*Управление материалов и технологий четвертого энергетического перехода, Акционерное общество "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет", Москва, Россия*

²*Кафедра Информационных Компьютерных Технологий, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

Machine Learning Approach for Laser-Drilled Ni-alloy Plates Fabrication Technology

G.S. Safronov^{1,2}, A.A. Markin¹, E.M. Koltsova²

¹*Management of the Fourth Energy Transition, JSC Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet), Moscow, Russia*

²*Department of Information and Computer Technologies, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

e-mail: genasafronov@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.35

В докладе представлены результаты работы, опубликованной в [1].

В работе проведена оптимизация процесса лазерной прошивки с помощью алгоритмов машинного обучения. Разработана архитектура полносвязной искусственной нейронной сети (ИНС) с тремя скрытыми слоями для решения задачи регрессионного анализа взаимосвязей между параметрами лазерной установки и характеристиками отверстий. Исследование развивает подходы, предложенные Z. Zhao, O.B. Nakhjavani, D.G.H. Gowd и др. [2–4] с учетом взаимосвязи между входным и выходным диаметрами отверстий, что ранее не изучалось.

Эксперименты по лазерной прошивке проводились на пластине из сплава Haynes 242 размером 50×50 мм и толщиной 300 мкм. Лазерная обработка осуществлялась на установке Альфа-30А4 с импульсным волоконным иттриевым лазером. Варьировались следующие параметры обработки: частота импульсов (4–50 кГц), мощность (40–100%), длительность импульсов (16–350 нс) и общее время задержки лазера (2–20 мкс). Для обеспечения статистической достоверности каждая конфигурация параметров воспроизводилась девять раз. Такие характеристики отверстий, как входной и выходной диаметры, стандартное отклонение входного диаметра и округлость входного отверстия измерялись с использованием цифрового анализа изображений, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (FEI Quanta FEG 250). Для анализа применялся инструмент OpenCV. В результате получили датасет, который включал 7696 записей в формате CSV, содержащих параметры лазера (P , v , t_i , t_{sum}) и характеристики отверстий (d_{in} , d_{out} , std_{in} , ε_{in}) по 9 отверстиям, полученных в одних условиях формирования. Данные подвергались фильтрации и нормализации для устранения выбросов. Разделение выборки осуществлялось в пропорции 80/10/10 % для обучающей, валидационной и тестовой выборок с использованием библиотеки Scikit-learn.

Оптимизация архитектуры модели выполнялась методом случайного поиска. Обучение нейронной сети проводилось с функцией активации ReLU и оптимизатором Adam [5]. Размер батча составил 100, данные перемешивали перед началом каждой эпохи. Для предотвращения переобучения применялся механизм ранней остановки. Для обучения применяли 4 различных ИНС, архитектура которых представлена на **Рисунке 1**. В **Таблице 1** приведены метрики качества ИНС, включая среднеквадратичную ошибку (MSE), среднюю абсолютную ошибку (MAE), коэффициенты детерминации R^2 и χ^2 .

Таблица 1. Метрики качества обработки данных

№ ИНС	Входные параметры	Выходной параметр	MSE	MAE	R^2	χ^2
1	P, v, t_i, t_{Σ}	d_{in}	0.0005	0.0171	0.942	0.943
2	$P, v, t_i, t_{\Sigma}, d_{in}$	std_{in}	0.0011	0.0235	0.952	0.959
3	$P, v, t_i, t_{\Sigma}, d_{in}$	ε_{in}	0.0030	0.0383	0.676	0.680
4	$P, v, t_i, t_{\Sigma}, d_{in}$	d_{out}	0.0009	0.0222	0.956	0.957

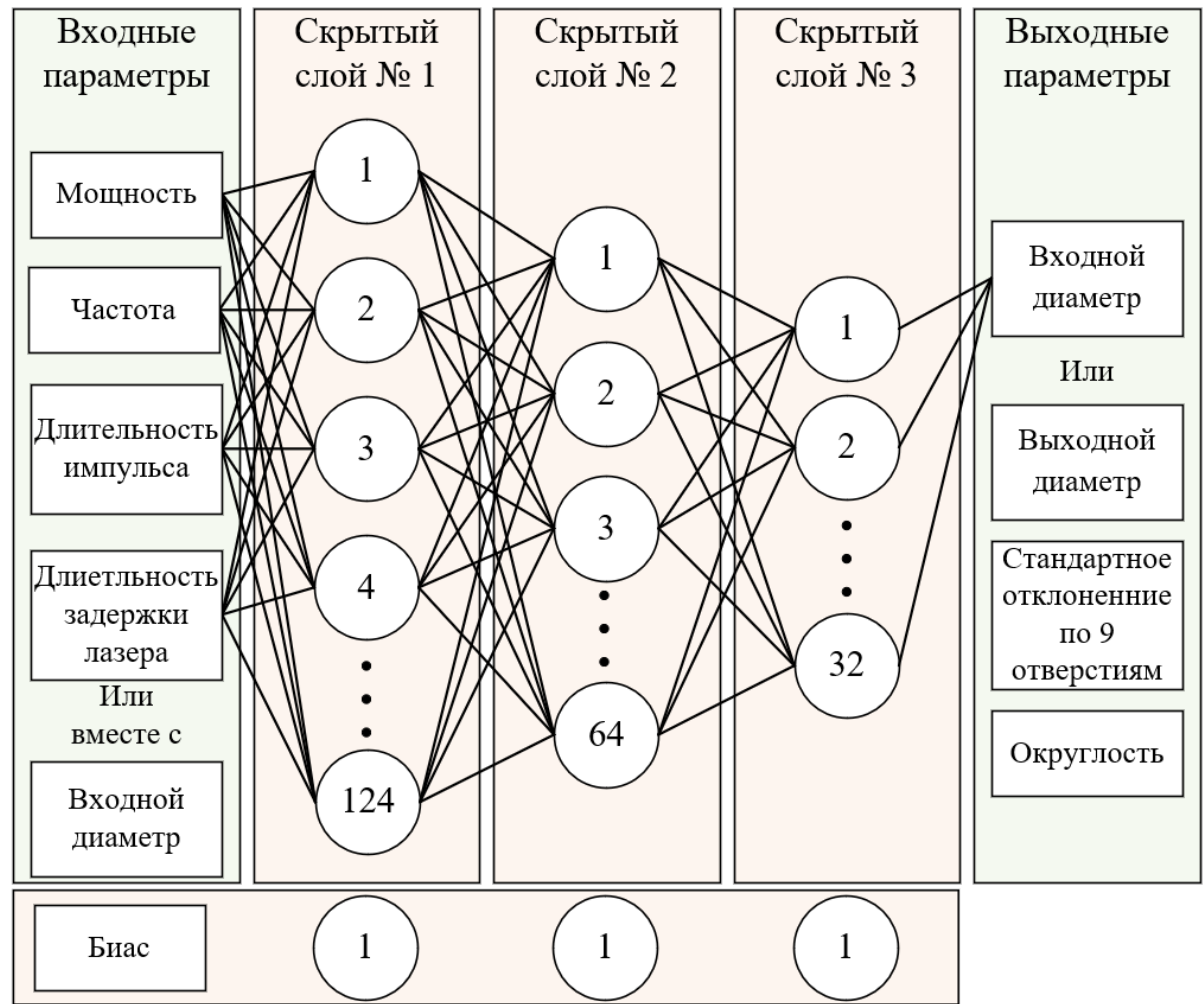


Рисунок 1. Архитектура ИНС для регрессионного анализа

Обученные ИНС использовались для решения обратной задачи – определения оптимальных параметров лазерной обработки, обеспечивающих заданные характеристики отверстий. Для этого применялся генетический алгоритм, который подбирал параметры лазера с целью минимизации стандартного отклонения входного диаметра (std_{in}) и максимизации округлости (ε_{in}) при заданных диаметрах.

Использованные подходы показали свою эффективность на практике: для прошитой пластины сплава Haynes 242, отклонение от заданных величин указаны в **Таблице 2**.

Таблица 2. Сравнение прогнозов и измерений свойств отверстий

Параметр	Прогнозируемое значение	MAE	Полученное значение	Разница (%)
Входной диаметр (d_{in}), мкм	27.20	0.20	26.28	3.38
Округлость (ϵ)	0.89	0.11	0.81	8.99
Стандартное отклонение (std)	1.77	0.08	1.9	7.34

Разработанный подход представляет собой новый инструмент для оптимизации параметров лазерной прошивки, который может применяться к широкому спектру материалов. Подход позволяет улучшить качество обработки детали, снизить количество дефектов и добиться высокой точности в процессе лазерной прошивки.

Литература

- [1] G.S. Safronov, M.V. Ananyev, A.A. Markin, et al., Machine learning approach for laser-drilled Ni-alloy plates fabrication technology, J Intell Manuf (2025).
- [2] O.B. Nakhjavani, M. Ghoreishi, Multi Criteria Optimization of Laser Percussion Drilling Process Using Artificial Neural Network Model Combined with Genetic Algorithm, Materials and Manufacturing Processes 21 (2006) 11–18. <https://doi.org/10.1081/AMP-200060402>.
- [3] Z. Zhao, Y. Yu, R. Sun, W. Zhao, H. Guo, Z. Zhang, C. Wang, Design of a Femtosecond Laser Percussion Drilling Process for Ni-Based Superalloys Based on Machine Learning and the Genetic Algorithm, Micromachines 14 (2023) 2110. <https://doi.org/10.3390/mi14112110>.
- [4] D.G.H. Gowd, U. Nagaraju, P. Rajesh, D.T.V. Vardhan, Modeling & Optimization of Laser Beam Drilling Process Using Genetic Algorithm, 17 (2017).
- [5] D.P. Kingma, J. Ba, Adam: A Method for Stochastic Optimization, (2017). <http://arxiv.org/abs/1412.6980> (accessed May 28, 2024).

Гидразин-нитратный синтез плотной протон-проводящей керамики на основе Y-допированного церата бария (BaCeO_3)

М.И.Теневич¹, А.П. Шевчик², В.И. Попков¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

²СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Hydrazine–Nitrate Combustion Synthesis of Dense Proton-Conducting Y-Doped Barium Cerate (BaCeO_3) Ceramics

M.I. Tenevich¹, A.P. Shevchik², V.I. Popkov¹

¹Ioffe Institute, 194021, St. Petersburg, Polytekhnicheskaya st., 26

²Saint Petersburg State Institute of Technology, 190013, St. Petersburg, Moskovsky Prospekt, 26

e-mail: mtenevich@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.36

Рост мирового энергопотребления требует внедрения высокоэффективных и экологически чистых технологий генерации энергии. Твёрдоокисные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой одну из наиболее перспективных разработок в этой области благодаря высокой энергоэффективности и топливной универсальности [1]. Существенным направлением совершенствования ТОТЭ является разработка твёрдотельных электролитов с протонной проводимостью, обеспечивающих работу элементов в среднетемпературной области (400–700 °C). К числу наиболее перспективных материалов такого типа относятся перовскитоподобные соединения, например, церат бария (BaCeO_3), обладающий высокой протонной проводимостью и высокой термохимической стабильностью [2, 3, 4]. При этом эффективность применения подобного материала напрямую зависит от выбранного метода синтеза, определяющего фазовую чистоту, дисперсность и спекаемость исходных порошков. Настоящая работа направлена на разработку технологии получения плотной протон-проводящей керамики на основе Y-допированного церата бария методом гидразин-нитратного горения и оптимизацию параметров её формования и спекания.



Рисунок 1. Технологическая схема синтеза порошков и спекания керамики на основе Y-допированного церата бария (BaCeO_3) методом гидразин-нитратного горения

Синтез предкерамических порошков проводился методом гидразин-нитратного горения с использованием гидразина в качестве безуглеродного топлива. Полученные продукты горения подвергались кальцинированию при 1000 °С в воздушной атмосфере для достижения фазовой чистоты и кристалличности. На следующем этапе осуществлялась механическая активация порошков различными способами: (а) сухой помол, (б) мокрый помол с добавлением связующего на основе 5% раствора поливинилового спирта, (в) мокрый помол с добавлением связующего и спекающей добавки CuO. Полученные порошки сушили при комнатной температуре и гранулировали. Прессование осуществляли вручную в цилиндрические формы (диаметр 13-15 мм, толщина 0,5-2,0 мм) при переменном усилии. Образцы спекались при температуре 1500 °С в различных температурных режимах.

Размер частиц и агломератов в исходных и Y-допированных порошках оценивали методом лазерной дифракции. Фазовый состав определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), а морфологию и микроструктуру исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионным анализом (EDS). Плотность порошков, компактированных заготовок и керамики рассчитывали на основе измерений массы и геометрических параметров, а также сравнивали с теоретической рентгеновской плотностью.

Показано, что использование гидразина как топлива позволяет получать фазово-чистые и практически безуглеродистые порошки церата бария. Введение CuO и применение мокрого помола с добавлением связующего способствовали снижению пористости и улучшению спекания. Образцы, подготовленные с использованием комплексной подготовки порошка, демонстрировали относительную плотность более 95% от теоретического значения. SEM и EDS анализы подтвердили однородность структуры и равномерное распределение иттриевого допанта.

Таким образом, метод гидразин-нитратного горения продемонстрировал высокую эффективность для получения Y-допированных порошков BaCeO₃, пригодных для формования плотной керамики. Оптимизация параметров помола и введения добавок позволяет существенно повысить плотность и однородность получаемых образцов, что подтверждает перспективность предложенного подхода для создания протон-проводящих электролитов среднего температурного диапазона.

Литература

- [1] Agarkov D. A. et al. Solid oxide fuel cells' prospects for landfill gas utilization in Russia //Thermal Engineering. – 2023. – Т. 70. – №. 1. – С. 73-79.
- [2] Danilov N. A. et al. Fundamental understanding and applications of protonic Y-and Yb-coped Ba (Ce, Zr) O₃ perovskites: state-of-the-art and perspectives //Advanced Energy Materials. – 2023. – Т. 13. – №. 47. – С. 2302175.
- [3] Tenevich M. I. et al. Hydrazine-nitrate combustion synthesis of BaCeO₃ preceramic powders: structure, morphology and thermophysical properties // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2022. – Т. 101. – № 2. – С. 380–389.
- [4] Tenevich M. I. et al. Mechanical, thermophysical and electrochemical properties of dense BaCeO₃ ceramics sintered from hydrazine-nitrate combustion products // Ceramics International. – 2023. – Т. 49. – № 19. – С. 31087–31095.

Двухступенчатая температурная стабилизация измерительной схемы криогенного уровнемера топливной ячейки

Д.С. Увин, Н.А. Максимов, Д.А. Таюрский, Р.Г. Батулин

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, Кремлевская 16А.

Two-stage temperature stabilization of the measuring circuit of the cryogenic fuel cell level gauge

D.S. Uvin, N.A. Maksimov, D.A. Tayurskii, R.G Batulin

Kazan Federal University, Kazan, Kremlevskaya 16A.

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.37

Емкостные измерители уровня широко применяются при производстве, хранении, транспортировке жидких веществ, включая различные формы топлива [1].

Целью данной работы является расширение диапазона стабильной работы бюджетной схемы емкостного измерителя уровня за счет температурной стабилизации электронных компонентов.

Емкостной измеритель уровня состоит из зонда (двухэлектродного конденсатора, помещаемого в исследуемую область) и электронной части, измеряющей его электрическую емкость. Среди вариантов исполнения зонда выделяют коаксиальные, плоскопараллельные и планарные встречно-штыревые (Ш-образные) конструкции. Последние, хотя и менее распространены, применяются в компактных устройствах, таких как криогенные ячейки [2–3], для точного контроля уровня малых объемов жидкостей.

В основе измерительной схемы используется микросхема TLC555 [4], преобразующая емкость в частоту по формуле:

$$f = \frac{1.44}{(R_1 + 2R_2)C} \quad (1)$$

Частота, генерируемая данной микросхемой, может измеряться либо микроконтроллером, либо схемой состоящей из дискретных компонентов с включенным средством индикации. Точность измерения частоты микроконтроллером зависит от выбранного метода ее измерения. Первый метод рассчитан на высокочастотные сигналы и подразумевает подсчет количества импульсов за фиксированный промежуток времени, задаваемый внутренним таймером, микроконтроллера. Второй метод заточен под низкочастотные сигналы и подразумевает измерение времени между двумя последовательными импульсами.

Измерительная схема модифицирована умножителем емкости, на операционном усилителе и может быть дополнительно оснащена микросхемой двоичного счетчика для усреднения значения частоты сигнала во времени, что снижает затраты микроконтроллера на усреднение измеренных значений и повышает точность измерений. Коэффициент умножения емкости определяется делителем R3, R4. К достоинствам данной схемы относят дешевизна и простота изготовления, доступность компонентов. К ключевым недостаткам данной схемы можно отнести невысокую температурную стабильность при измерении малых значений электрической емкости.

Пределы работы данной схемы определяются: 1) предельной частотой работы микросхемы, 2) температурной стабильностью генератора. 3) стабильностью питания схемы. Рабочий диапазон может быть настроен с помощью настройки умножителя

емкости резисторами R3, R4. При достаточном усреднении показаний измерителя емкости, построенного по данной схеме случайную ошибку, удавалось уменьшить до единиц фемтофард (относительная случайная ошибка составила 0,005%, рисунок 1). Для схемы с дисковым плоскопараллельным зондом для измерения уровня жидкого водорода (при температуре 20,49 К) с диаметром электродов 2,49 см и расстоянием между электродами 2,5 мм, используемой в работе [2] это соответствует чувствительности $S = 135$ фФ/мм. При этом измерение значений емкости с ошибкой ~ 1 фФ позволит достичь ошибки измерения уровня жидкого водорода $\sim 7,4$ мкм.

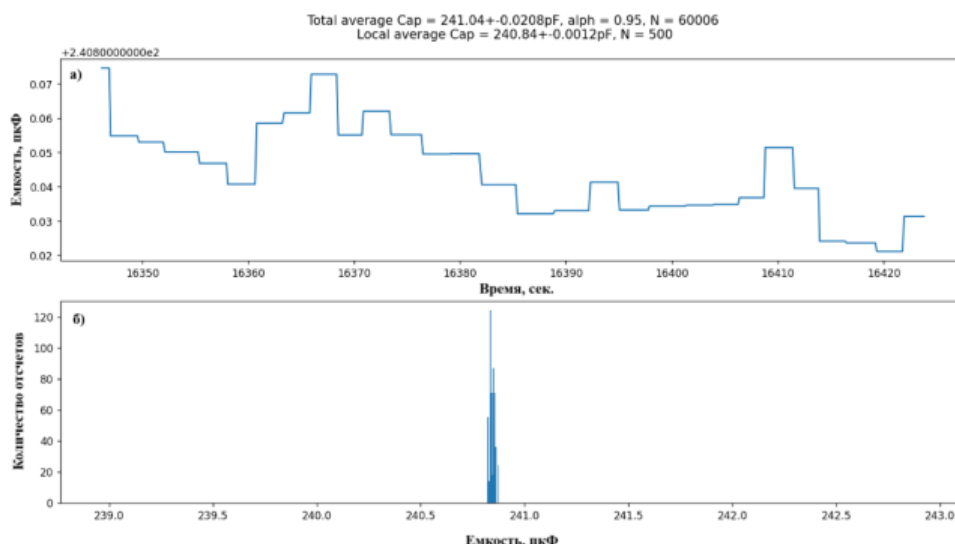


Рисунок 1. а) Временная зависимость измеренной постоянной емкости и б) гистограмма, показывающая разброс измеренных значений. Основной вклад в ошибку – температурная нестабильность окружающей среды.

При измерении малых емкостей обнаруживается чувствительность к малым колебаниям температуры микросхемы генератора (представляющего из себя преобразователь емкости в частоту, согласно ур. 1). Использование температурного стабилизатора может позволить расширить диапазон стабильной работы устройства, что зарекомендует его использование в жестких температурных условиях среды. Внедрение стабилизатора температуры обеспечит удорожание лишь за счет внедрения термоэлектрических элементов, поскольку микроконтроллер уже используется для измерения частоты. В работе [5] представлен способ обеспечения температурной стабилизации резонатора поверхностно-акустических волн с точностью $2 \cdot 10^{-6}$ °С, который также можно применить в данной работе для стабилизации температуры электронной части устройства. Решение проблем разработки и оптимизации конструкции температурных стабилизаторов, встроенных в измерительные приборы, или даже интеграция в интегральные схемы может существенно изменить подходы, используемые при проектировании подобных устройств.

Применение подобной техники к стабилизации температуры электронных компонентов может значительно улучшить температурную стабильность и обеспечить высокую повторяемость результатов. Схема устройства с модификацией в виде двухступенчатой температурной стабилизации представлена на рисунке 2.

В качестве теплопровода между термоэлектрическим элементом и микросхемами может выступать медная пластина. В качестве демпфирующего слоя должен выступать материал с достаточно высокой теплоемкостью, чтобы сглаживать пульсации первой ступени. Помимо этого, для уменьшения тепловой связи между компонентами и первой ступенью через воздух можно дополнительно использовать компаунд

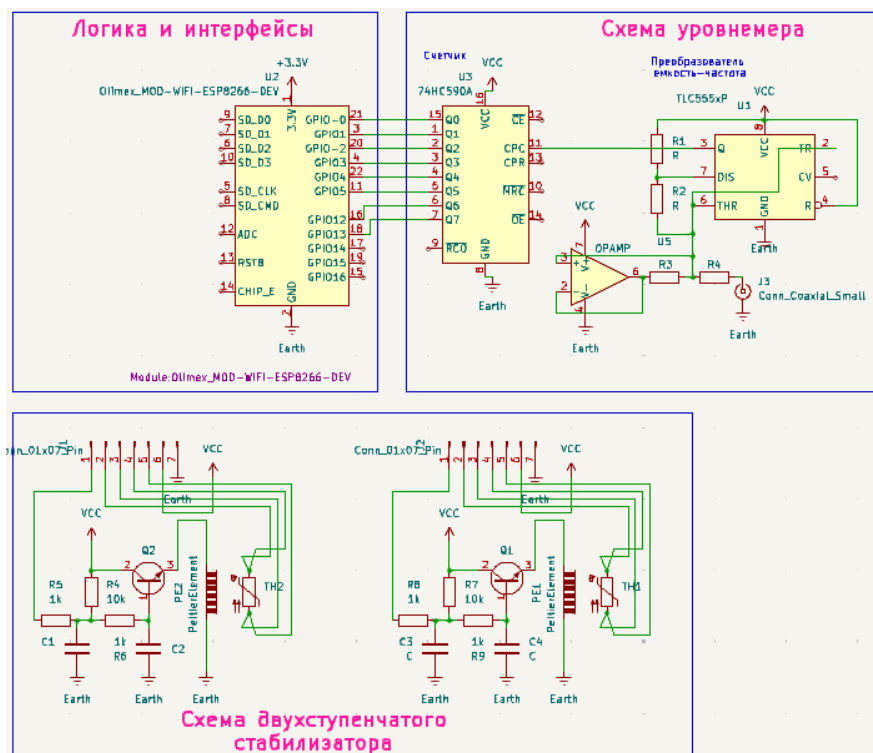


Рисунок 2. Схема измерителя емкости на основе микросхемы TLC555, оснащенной температурной стабилизацией электронных компонентов. Ступени стабилизатора оснащены входным фильтром для управления с помощью ШИМ.

Следующим этапом работы будет разработка системы управления для стабилизатора температуры. Для управления термоэлектронными модулями (ТЭМ) может быть использован ШИМ сигнал с микросхемы контроллера, однако это ограничивает скорость температурную стабильность скоростью работы микроконтроллера и используемого алгоритма. Другим способом является использование термометра на основе генератора частоты и цепи фазовой автоподстройки частоты, управляющей модулями ТЭМ, подобно используемой в работе [6].

Разработанная система температурной стабилизации повышает точность емкостных измерителей уровня в криогенных условиях. Решение может быть интегрировано в промышленные системы контроля топливных ячеек и химических реакторов. Дальнейшая работа направлена на оптимизацию алгоритма управления ТЭМ и миниатюризацию устройства.

Литература

- [1] Baxter L. K. Capacitive Sensors: Design and Applications. 1996.
- [2] Увин Д. С. и др. КОНТРОЛЬ УРОВНЯ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ ЕМКОСТНЫМ МЕТОДОМ //ББК 24.5 И93 Редакционный комитет: Марат Ревгерович Гафуров. – 2024. – С. 59.
- [3] Chetpattananondh K. et al. A self-calibration water level measurement using an interdigital capacitive sensor //Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Т. 209. – С. 175-182.
- [4] Texas Instruments. TLC555: Low-Power Timer [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.ti.com/product/TLC555?ysclid=map9um2ku4238211863#params> (дата обращения: 2025-01-20).
- [5] Загороднов А. П., Якунин А. Н. Высокочастотный миниатюрный генератор на основе резонатора на объемных акустических волнах //Радиотехника. – 2015. – №. 7. – С. 81-85. <http://jre.cplire.ru/jre/oct13/12/text.html>
- [6] Загороднов А. П., Якунин А. Н. Вопросы построения маломощного высокочастотного опорного генератора //Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22. – №. 1. – С. 19-24.

Исследование физико-химических защитных свойств покрытий для токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, полученных с помощью метода нестационарного электролиза

А.В.Храменкова¹, О.А.Финаева¹, С.Д.Родионова², Н.В.Деменева²

¹ЮРГПУ(НПИ), 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д. 132
²ИФТТ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д.2.

Study of physico-chemical and protective properties of the coatings for solid oxide fuel cells interconnects obtained by non-stationary electrolysis

A.V.Khramenkova¹, O.A.Finaeva¹, S.D.Rodionova², N.V.Demeneva²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
"M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)", 346428,
Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132

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

e-mail: olya.finaeva.01@bk.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.38

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой перспективные электрохимические устройства, способные напрямую преобразовывать химическую энергию в электрическую посредством окисления. ТОТЭ присущи такие качества, как производство экологически чистой энергии, гибкость в подаче топлива, а также низкая стоимость и работоспособность при высокой температуре [1]. Однако проблема увеличения срока службы является одним из основных ограничений для их широкого применения. Токовые коллекторы, изготовленные из ферритных нержавеющей сталей, являются ключевыми компонентами, обеспечивающими долговременную работу ТОТЭ. При длительном воздействии высоких температур в процессе эксплуатации токовые коллекторы из нержавеющей стали подвергаются окислению. Хром, содержащийся в ферритных нержавеющей сталях, диффундирует к поверхности и окисляется, образуя летучие соединения, которые осаждаются на катоде, что приводит к его отравлению.

Одним из наиболее эффективных способов решения этой проблемы является нанесение защитных покрытий на поверхность токовых коллекторов. Такие покрытия должны обладать высокой электропроводностью, химической стабильностью, подходящим коэффициентом теплового расширения (КТР) и низкой стоимостью [2].

В настоящее время большое распространение получили такие покрытия, как Co-Ni, Co-Ni-Fe, Cu-Ni, шпинель (Fe, Co, Ni)₃O₄ и другие [3, 4]. При этом одними из наиболее перспективных для применения в ТОТЭ следует считать покрытия на основе Co-Mn шпинели [5].

В данной работе с использованием метода нестационарного электролиза были получены защитные Co-Mn покрытия со структурой шпинели на поверхности нержавеющей стали марки Crofer 22 APU.

Перед нанесением покрытия поверхность нержавеющей стали марки Crofer 22 APU подвергали абразивной обработке купершлаком для улучшения адгезии. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, противоиэлектродами - пластины, изготовленные из нержавеющей стали марки 08X18H10, площадь которых в два раза превышала площадь рабочего электрода.

Состав электролита был следующим, г·л⁻¹: нитрат кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) – 200; хлорид кобальта (CoCl₂·6H₂O) – 20; хлорид никеля (NiCl₂·6H₂O) – 20; сульфат марганца (MnSO₄·5H₂O) – 1,5; борная кислота (H₃BO₃) – 30; алкилсульфат натрия – 1,0. Средняя

плотность за период катодного тока составила (j_K) $0,45 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, анодного (j_A) $0,7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Электролиз проводили при температуре 70°C , время электролиза составило 50 мин, pH 3-4.

Для определения фазового состава синтезированных покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н, оснащенный параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D, Cu-K α излучение, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ (ЦКП ИФТТ РАН). Идентификация фазового состава выполнена при помощи программного комплекса «КДА – Кристаллография и дифракционный анализ» со встроенной картотекой порошковых стандартов (АО ИЦ «Буревестник», версия 2023-01-24-144022.8dec10c0f). Исследование тонкой структуры и фазового состава покрытий проводили также при помощи просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 200 кВ в режимах светлого- и темнопольных (BF и DF) изображений, а также в режимах микродифракции, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и элементного микроанализа (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Исследования временной зависимости удельного поверхностного сопротивления проводили в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ в воздушной атмосфере при температурах $800\text{--}850^\circ\text{C}$ и постоянной величине токовой нагрузки $0,5 \text{ А/см}^2$ с использованием “пятиконтактной схемы” измерений.

На рисунке 1 представлены рентгенографические данные покрытия до и после окисления на воздухе в течение 1000 ч при 850°C . После окисления на воздухе в течение 1000 ч при 850°C пик, присущий шпинели, становится более четким, что говорит об окристаллизации вещества покрытия.

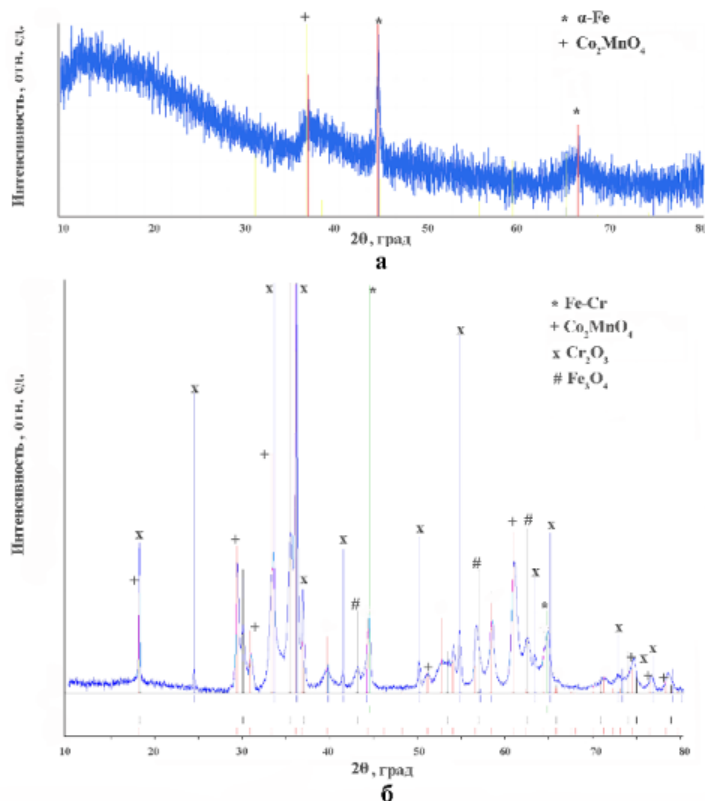


Рисунок 1. Рентгенограммы покрытия на основе Co-Mn шпинели до (а) и после окисления на воздухе в течение 1000 ч при 850°C (б)

По результатам рентгенофазового анализа было выявлено, что основная фаза защитных покрытий - Co_2MnO_4 . При этом на рисунке 1 б помимо фазы кобальт-марганцевой шпинели присутствуют линии Fe-Cr, Cr_2O_3 и Fe_3O_4 , вероятно

соответствующие подложке, за счет несплошности покрытия, вызванной трещинообразной морфологией его поверхности.

На рисунке 2 представлены временные зависимости удельного поверхностного сопротивления для токовых коллекторов из Crofer 22 APU с защитными покрытиями в контакте с $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ катодом под токовой нагрузкой $0,5 \text{ A/cm}^2$ на воздухе при температуре 850°C .

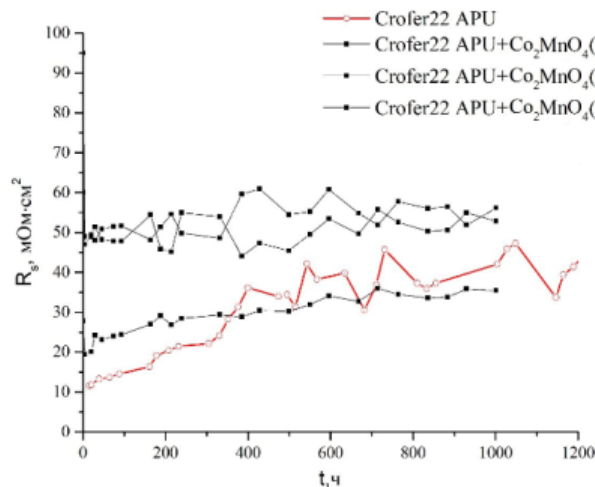


Рисунок 2. Временные зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов “токовый коллектор – LSM катод” под токовой нагрузкой $0,5 \text{ A/cm}^2$ на воздухе при 850°C .

В результате испытаний полученных покрытий в условиях модельной камеры ТОТЭ в течение 1000 ч на воздухе при 850°C значение удельного поверхностного сопротивления $R_s(t)$ составило $44 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, что допустимо для коммерческого использования.

В целом, можно сделать вывод, что разработанные с использованием метода нестационарного электролиза защитные покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели на нержавеющей стали препятствуют диффузии хрома к поверхности токового коллектора, то есть могут характеризоваться эффективностью при использовании в камере ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00113, <https://rscf.ru/project/24-23-00113/>.

Литература

- [1] B. Wang, K. Li, J. Liu, T. Yang, N. Zhang “Fabricating a MnCo coating to improve oxidation resistance and electrical conductivity of Crofer22H alloy as SOFC interconnect”, *J. Hydrogen Energy*, vol. 50, pp. 1503-1514, (2024).
- [2] W. Q. Qiao, Y. W. Li, Y. S. Zhang, M. H. Wang, K. Li, Z. J. Li, Yang “W. Cu-and Ce-doped MnCo_2O_4 spinel coatings on ferrite interconnects by electrophoretic deposition”, *J. Materials Today Communications*, vol. 38, pp. 108061, (2024).
- [3] J. Wang, W. Chen, X. Hu, B. Chen, Z. Zhang, L. Jiang, X. Jiang “Effect of Fe doped Co–Ni protective coatings on the oxidation behavior and electrical properties of SOFC alloy interconnect materials”, *Ceramics International*, vol. 50, no. 13, pp. 22960-22973, (2024).
- [4] J. Wang, W. Chen, X. Hu, J. Zhou, B. Chen, Z. Zhang, X. Jiang “Effect of Fe on the oxidation behavior, electrical properties and microstructure of CoNi protective coatings for metal interconnect layers in solid oxide fuel cells”, *Materials Characterization*, vol. 211, pp. 113899, (2024).
- [5] O. Ekhlasiosgouei, M. Bik, S. Molin, “Preparation of MnCo_2O_4 and $\text{Mn}_{1.7}\text{CuFe}_{0.3}\text{O}_4$ single-layer, and novel $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{1.7}\text{CuFe}_{0.3}\text{O}_4$ dual-layer spinel protective coatings on complex-shaped metallic interconnects by EPD method”, *J. International of Hydrogen Energy*, vol. 83, pp. 563-576, (2024).

Применение энергоустановок на базе ТОТЭ и аккумуляторных батарей в системах электроснабжения животноводческих комплексов

А.В. Шалухо, И.А. Липужин, Д.А. Алешин

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24*

Application of power plants based on SOFC and batteries in power supply systems of livestock enterprises

A.V. Shalukho, I.A. Lipuzhin, D.A. Aleshin

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,
603155, Nizhny Novgorod, Minin St., 24*

e-mail: shaluko@nntu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.39

Животноводческие комплексы являются одной из основ сельскохозяйственной отрасли России и имеют важное значение в обеспечении продовольственной безопасности страны. Для животноводческих комплексов актуальным является решение проблем низкого качества электроснабжения и утилизации отходов. Эффективный подход, позволяющий совместно решать указанные проблемы, заключается в применении локальных источников энергии, работающих на получаемом из отходов биотопливе. Для животноводческой отрасли перспективным является переработка отходов в биогаз.

Современные технологии в области источников энергии, работающих на биогазе, связаны с энергоустановками (ЭУ) на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ отличаются высокой эффективностью, отсутствием отрицательного влияния на окружающую среду, возможностью когенерации и модульного построения системы электропитания на их основе. Вместе с тем, для эффективной интеграции ЭУ на ТОТЭ в системы электроснабжения животноводческих комплексов требуются решения ряда методологических и технических задач.

Целью является разработка научно-технических решений по повышению эффективности применения ЭУ на ТОТЭ в системах электроснабжения животноводческих комплексов по производству молока. В работе решаются две задачи – исследование влияния параметров комплексов и ценовых факторов на эффективность внедрения ЭУ на ТОТЭ, а также разработка технических решений по модернизации систем электроснабжения животноводческих комплексов.

В рамках первой задачи выполнены исследования эффективности применения ЭУ на ТОТЭ в системах электроснабжения животноводческих комплексов с различной численностью (от 200 до 2000 голов) крупного рогатого скота (КРС) и ценовых показателей, таких как удельная стоимость ТОТЭ и системы по производству биогаза, тарифов на покупку и продажу электроэнергии. Для выполнения расчетов разработана графовая модель и установлены связи между номинальной мощностью ЭУ на ТОТЭ, параметрами животноводческого комплекса и системы электроснабжения (рисунок 1). Расчеты выполнялись с учетом принятых допущений, в частности, не учитывалось производство ЭУ на ТОТЭ тепловой энергии и ее полезное использование; не учитывались режимы останова и запуска ЭУ на ТОТЭ, сезонные и суточные колебания производства биогаза.

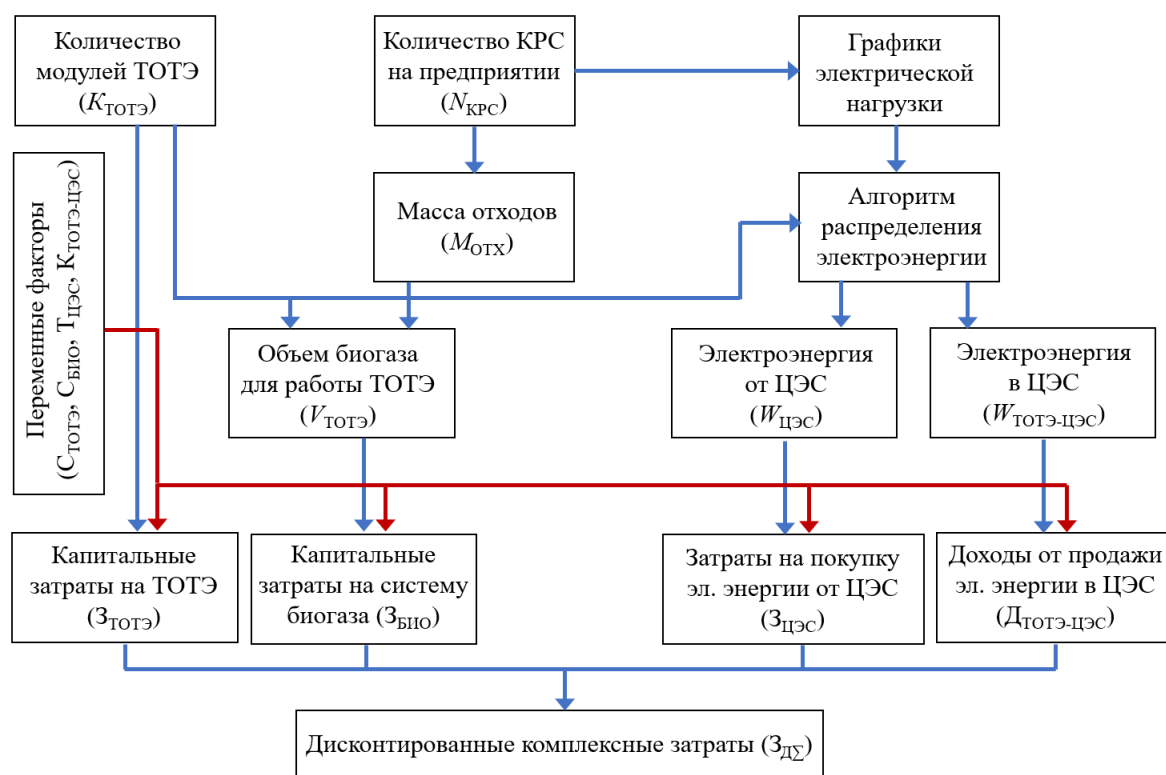


Рисунок 1. Графовая модель, отражающая влияние факторов на эффективность применения ЭУ на базе ТОТЭ.

В качестве критерия эффективности приняты дисконтированные комплексные затраты на электроснабжение предприятия ($Z_{ДС}$) [1]. В зависимости от количества голов КРС определены объемы возможного производства биогаза и номинальные мощности ЭУ на ТОТЭ, которые могут быть интегрированы в систему. Основные показатели модулей ТОТЭ приняты на основе [2]. Для проведения расчетов использованы типовые суточные графики электрических нагрузок животноводческих комплексов. Полученные результаты показали, что потенциальные возможности комплексов по производству биогаза при полноценной переработке отходов позволят использовать ЭУ на ТОТЭ с номинальной мощностью, при которой вырабатываемая электрическая энергия покрывает графики нагрузки, а излишки могут быть переданы в централизованную электрическую сеть (ЦЭС). Возможность продажи излишков собственной генерации позволит повысить экономическую эффективность применения ЭУ на ТОТЭ. Так, для животноводческого комплекса с поголовьем КРС 1200 голов дисконтированные затраты на электроснабжение за 7 лет при использовании ЭУ на ТОТЭ номинальной мощностью 300 кВт и возможности продажи излишков генерации в ЦЭС при тарифе 8 руб/кВтч оказались ниже, чем затраты до модернизации системы энергоснабжения. Предложена методика выбора оптимальной установленной мощности ЭУ на ТОТЭ, учитывающая графики электрических нагрузок предприятия, характеристики предприятия и параметры системы электроснабжения.

При отсутствии возможности продажи излишков генерации в ЦЭС или при полностью автономном электроснабжении (отсутствие подключения к ЦЭС) ЭУ на ТОТЭ должны использоваться совместно с системой накопления электроэнергии на основе аккумуляторных батарей (АКБ) для обеспечения баланса электрической мощности.

При решении второй задачи - разработке решений по модернизации систем электроснабжения животноводческих комплексов рассмотрены оба возможных варианта

электрообеспечения (рисунок 2): полностью автономная система электрообеспечения и с подключением к ЦЭС.

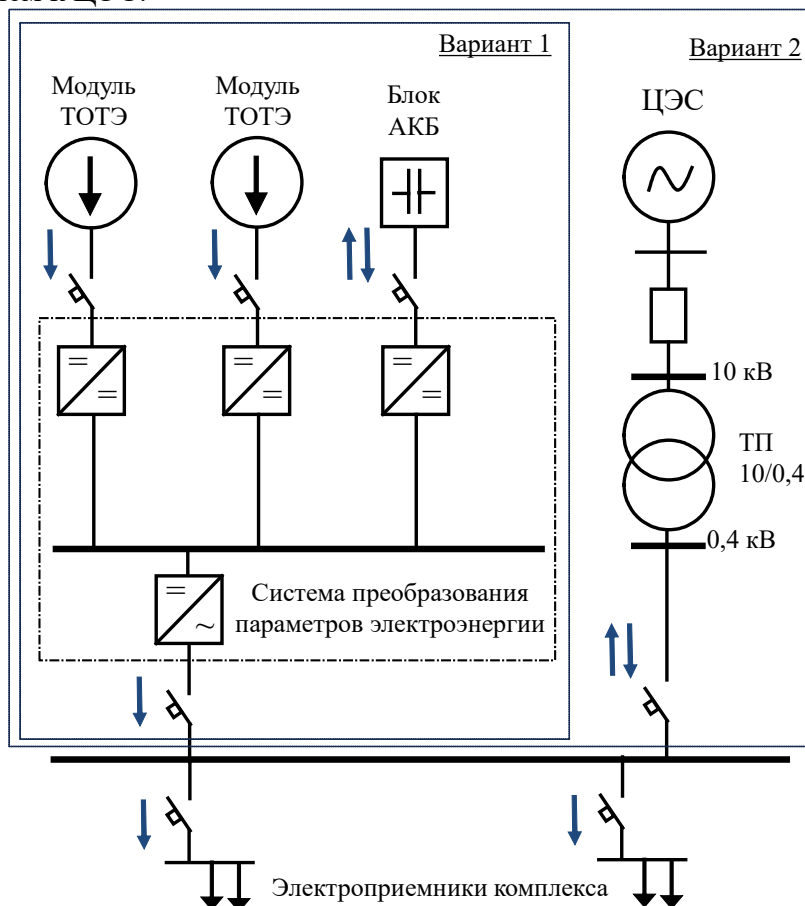


Рисунок 2. Структурная схема системы электрообеспечения животноводческого комплекса с ЭУ на ТОТЭ.

В обоих вариантах основным источником электроэнергии является ЭУ на ТОТЭ, которая работает в режиме постоянной выработки мощности. В варианте 1 с полностью автономной системой электрообеспечения обеспечивается возможность накопления излишков генерации ЭУ на ТОТЭ в АКБ. В варианте 2 предполагается возможность двунаправленного энергетического обмена с ЦЭС (выдача в ЦЭС излишков генерации от ТОТЭ и потребление электроэнергии из ЦЭС при дефиците мощности). В этом случае инвертор должен обеспечивать согласование выходных электрических параметров ЭУ на ТОТЭ с параметрами ЦЭС. В НГТУ им. Р.Е. Алексеева разработаны прототипы и экспериментальные образцы устройств системы преобразования параметров электроэнергии для обоих вариантов реализации системы электрообеспечения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема №FSWE-2025-0002).

Литература

- [1] Е.Н. Соснина, А.В. Шалухо, А.А. Ворошилов, Т.Д. Морозовская, “Исследование эффективности применения энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов и аккумуляторных батарей для электрообеспечения животноводческих предприятий”, *Экологические системы и приборы*, № 10, с. 15-26 (2023).
- [2] M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli, M. Acri, T. Hakala, M. Rautanen, “Results from an industrial size biogas-fed SOFC plant (the DEMOSOFC project)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45 (8), pp. 5449-5464 (2020).

Синтез и исследование блочного структурированного
Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl катализатора конверсии дизельного топлива
в синтез-газ для питания топливных элементов

В.А.Шилов^{1,2}, П.В.Снытников¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск*

Synthesis and study of a structured Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl catalyst for
diesel fuel conversion into syngas for fuel cell applications

V.A.Shilov^{1,2}, P.V.Snytnikov¹

¹*Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk*

e-mail: sva@catalysis.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.40

В последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов на основе топливных элементов, работающих на водороде или водородсодержащем газе. Подобные генераторы являются более эффективными и экологичными по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивают бесшумную работу и длительный срок эксплуатации. На текущий момент применение электрохимических генераторов ограничивается недостаточно развитой инфраструктурой водородных заправочных станций. Существующие логистические решения для хранения и транспортировки водородного топлива пока не соответствуют потребностям мегаполисов, и остаются неудовлетворительными для регионов, находящихся вдали от крупных городов.

На начальном этапе перехода к топливным элементам предлагается использовать жидкие топлива для производства водорода непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе. Наиболее подходящим носителем водорода является дизельное топливо, характеризующееся высокой энергетической плотностью, развитой инфраструктурой и отлаженной логистикой. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством – топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов водородсодержащий газ.

На рынке до сих пор отсутствует коммерчески доступный продукт — катализатор конверсии коммерческого дизельного топлива и, соответственно, топливный процессор, который бы позволял получать водородсодержащий газ для питания топливных элементов. Трудности в разработке связаны с многокомпонентностью моторного топлива, а также наличием в нем каталитического яда – серы. Коммерческий дизель содержит в своем составе ди- и поли-ароматические соединения, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения. Неполная конверсия топлива сопровождается зауглероживанием катализатора, что приводит к его дезактивации. Деградиационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента в условиях довольно высоких температур (750-1000 °C). Все эти факторы приводят к затруднениям в создании эффективного катализатора и, соответственно, топливного процессора.

В данной работе был разработан и исследован блочный структурированный Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-

газ. Катализатор показал высокую активность в ходе ресурсных испытаний на коммерческом дизельном топливе. В ходе исследований была изучена активность основных групп органических соединений, входящих в состав дизельного топлива, в реакциях паровой и паровоздушной конверсии. Были подобраны оптимальные условия работы катализатора, обеспечивающие длительное функционирование на коммерческом топливе. На основе разработанного катализатора был создан макет дизельного топливного процессора для питания ТОТЭ мощностью до 1 кВт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Производство расширенной линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

**Д.В. Алексеенко, А.С. Павлец, Е.А. Могучих,
В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, С.В. Беленов**

*ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», 344090, Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова д.4Г кв.36
Лаборатория "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики"
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7*

Production of an expanded range of catalysts for low-temperature fuel cells

**D.V. Alekseenko, A.S. Pavlets, E.A. Moguchikh
V.E. Guterman, A.A. Alekseenko, S.V. Belenov**

*PROMETHEUS R&D LLC, 344090, Rostov-on-Don, Zhmaylova St., 4G, Apt. 36
Laboratory "Nanostructured Materials for Electrochemical Power Engineering" Southern
Federal University, Rostov-on-Don, Sorge St., 7*

e-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.41

Платиновые катализаторы на углеродном носителе широко используются в топливных элементах с протонообменной мембраной. Снижение содержания драгоценного металла платины в материалах при сохранении их высокой активности в токообразующих реакциях и стабильности в процессе функционирования является актуальной задачей электрохимической энергетики. Оптимизация способов синтеза таких электрокатализаторов позволяет оказывать влияние на их структурно-морфологические параметры, и, как следствие, на функциональные характеристики.

В настоящей работе представлена расширенная линейка электрокатализаторов Pt/C и результаты совместных исследований, полученных в ООО «ПРОМЕТЕЙ» (Россия) и лаборатории "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики" Южного федерального университета.

На рис. 1 представлены ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов PM20, PM30, PM40 и PM60, свидетельствующие о малом размере наночастиц платины и равномерном их распределении по поверхности углеродного носителя. Средний размер наночастиц Pt составляет от 2.5 до 3.9 нм (Табл. 1). Катализаторы серии PM демонстрируют более высокие значения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и активность в реакции восстановления кислорода по сравнению с коммерческими аналогами импортного производства (Табл. 1).

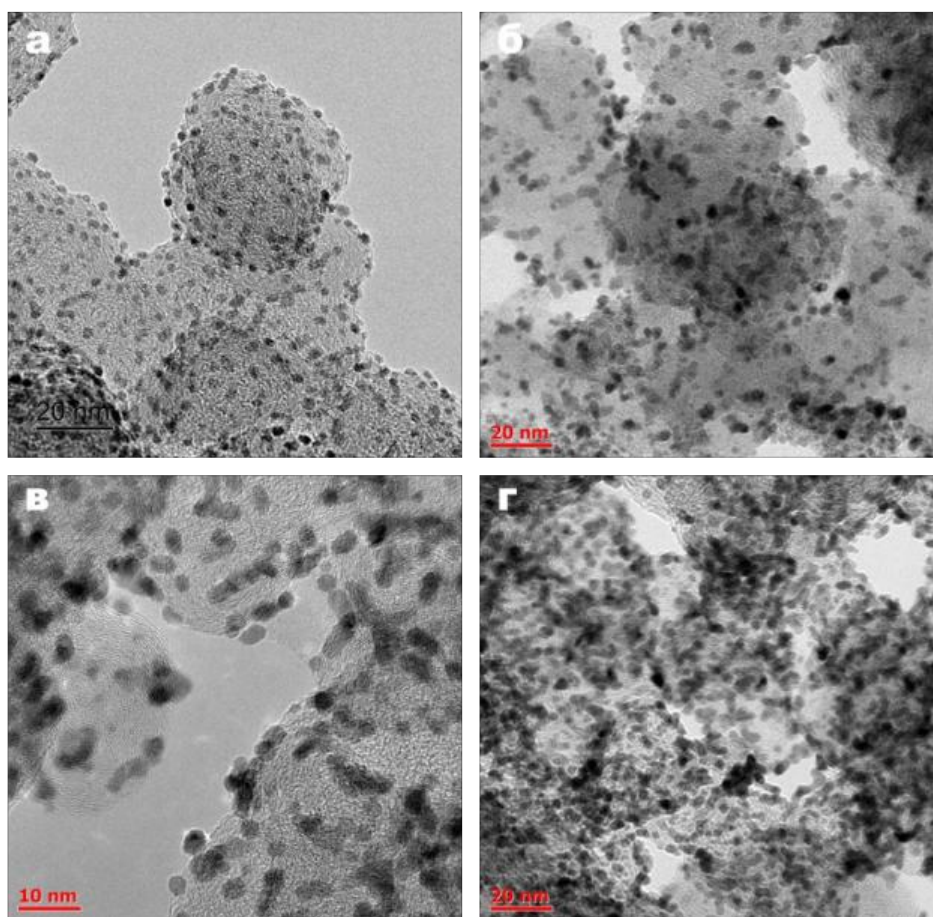


Рисунок 1. ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов PM20(а), PM30 (б), PM40 (в) и PM60(г)

Таблица 1. Структурные и функциональные характеристики полученных катализаторов серии PM_X и импортных аналогов.

Наименование	Загрузка Pt, % масс.	Средний размер кристаллитов Pt (XRD), нм	Средний размер наночастиц Pt (TEM), нм	Площадь электрохимически активной поверхности, м ² /г(Pt) (по десорбции /адсорбции H)	Удельная активность в РВК, А/г(Pt)
PM10	10	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.2	116±12	401±60
PM20	20	2.5 ± 0.2	3.1 ± 0.2	89±9	434±65
PM30	30	2.8 ± 0.3	2.9 ± 0.2	71±7	337±51
PM40	40	3.2± 0.3	3.1 ± 0.2	66±7	314±47
PM50	50	3.3± 0.3	3.4 ± 0.2	61±6	333±50
PM60	60	3.5± 0.3	3.9 ± 0.3	71±7	339±51
PM70	70	5.0± 0.5	3.9 ± 0.3	58±6	210±32
E-TEK (De Nora)	20	2.2 ± 0.2	-	84±8	103±15
HiSPEC3000(Johnson Matthey)	20	2.5 ± 0.3	-	80±8	257±39

Повышение стабильности перфторированной мембраны для водородно-воздушного топливного элемента

А.О. Бедарькова, Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Improving the stability of perfluorinated membrane for hydrogen-air fuel cell

A.O. Bedarkova, E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.42

Долговечность работы топливных элементов на протонообменной мембране (ПОМТЭ) является критическим параметром практически для всех основных применений. Ограниченный срок службы таких устройств обусловлен деградацией его компонентов. Существует значительный потенциал для увеличения срока службы ПОМТЭ для достижения целевого показателя в 8000 часов. Значимый вклад в сокращение срока службы и производительности вносит деградация протонообменной мембраны. Химическая деградация полимера является следствием образования радикалов $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$ и $\bullet\text{O}\bullet$ в процессе работы ПОМТЭ. Атака этими радикалами наиболее уязвимых связей полимера приводит к значительной потере его функциональных свойств [1]. Одним из таких уязвимых мест в структуре полимера являются концевые карбоксильные $-\text{COOH}$ группы, образующиеся в небольшом количестве во время синтеза полимера. Взаимодействие гидроксильного радикала с концевой карбоксильной группой мембран приводит к постепенному уменьшению длины основной цепи. Этот процесс известен как «механизм расстегивания основной цепи» и сопровождается потерей боковых цепей с функциональными сульфокислотными группами.

Основной стратегией, используемой для снижения влияния химической деградации, является включение органических или неорганических соединений в процессе изготовления мембраны. Эти соединения способны вступать в реакцию с радикалами с образованием промежуточных продуктов с пониженной реакционной способностью. Одними из наиболее эффективных ловушек радикалов на сегодняшний день являются оксиды церия и титана [2]. Однако возможна миграция ионов церия внутри мембраны под действием электрического тока, что негативно сказывается на протонной проводимости материалов.

Другой способ уменьшения воздействия свободных радикалов на перфторированные мембраны заключается в стабилизации уязвимых фрагментов структуры полимера. Прямое фторирование полимера с помощью XeF_2 или F_2 позволяет преобразовать концевые связи C-H и группы $-\text{COOH}$ в группу $-\text{CF}_3$, устойчивую к взаимодействию с гидроксильными радикалами [3,4]. Однако исследований в этой области недостаточно, и лишь небольшое число работ посвящено изучению свойств фторированных мембран.

В данной работе изучено влияние фторирования перфторсульфополимеров на их стабильность в водородно-воздушном ПОМТЭ. Исследования проводились с использованием полимера со структурой типа Nafion, синтезированного ООО «МТБ Технолоджи» (Россия). Водопоглощение и протонная проводимость полученной мембраны превышают показатели Nafion® 212 с аналогичным количеством функциональных сульфокислотных групп. Установлено влияние фтор-индуцированной химической модификации на химическую стабильность протонпроводящих мембран.

Фторирование не влияет на степень кристалличности полимера, однако позволяет устранить уязвимые к взаимодействию с радикалами остаточные С-Н и карбоксильные группы. Производительность мембранно-электродного блока (МЭБ) на основе полученных материалов на 20 % выше по сравнению с Nafion® 212. Кроме того, обработка фтором повышает стабильность материала в ПОМТЭ. Сравнение поляризационных кривых МЭБ на основе исходной и фторированной мембран до и после ускоренного стресс-теста в течении трех дней представлено на рисунке 1. Результаты стресс-теста показывают, что МЭБ на основе фторированной мембраны (F-Mem-SO₃H) продемонстрировал снижение максимальной плотности мощности на 5%, что вдвое меньше, чем МЭБ на основе исходной мембраны Mem-SO₃H.

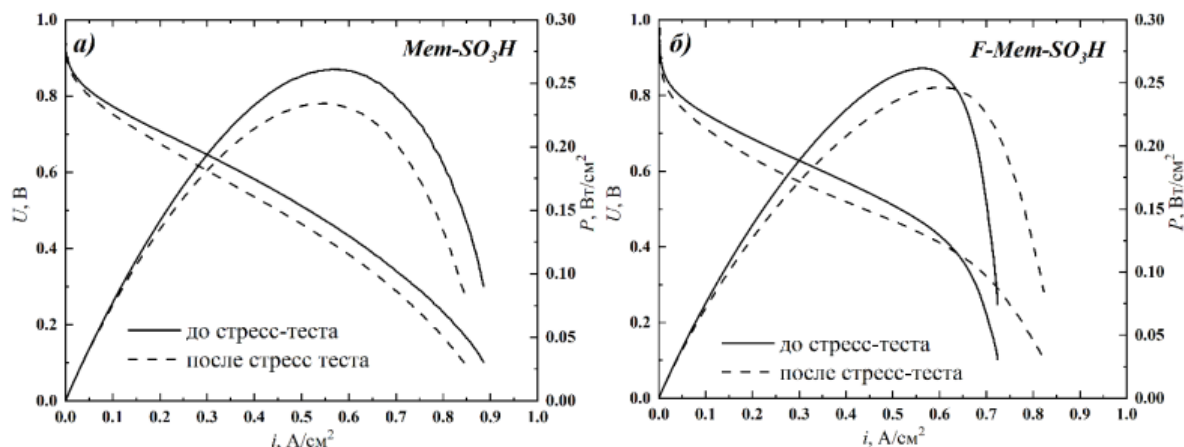


Рисунок 1. Вольт-амперные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока для МЭБ на основе протонпроводящих мембран из перфторсульфополимера: без обработки полимера Mem-SO₃H (а) и после фторирования полимера F-MemSO₃H (б) после проведения ускоренного стресс-теста.

Авторы благодарят Пашкевича Д.С. и Камбура П.С. ФГАОУ ВО «СПбПУ» за проведение фторирования полимера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-63-00033, <https://rscf.ru/project/25-63-00033/>

Литература

- [1] P.Y. Apel, S. Velizarov, A.V. Volkov, T.V. Eliseeva, V.V. Nikonenko, A.V. Parshina, N.D. Pismenskaya, K.I. Popov, A.B. Yaroslavl'tsev, «Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes», *Membranes and Membrane Technologies*, vol.4,N2, pp. 69-92, (2022).
- [2] P.A. Yurova, V.R. Malakhova, E.V. Gerasimova, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavl'tsev, «Nafion/surface modified ceria hybrid membranes for proton exchange fuel cell application» *Polymers*, vol.13, N15, 2513, (2021).
- [3] M.A. Tius «Xenon difluoride in synthesis», *Tetrahedron*, vol.51, pp. 6605-6634, (1995).
- [4] R.A. Morgan, W.H. Sloan «Extrusion finishing of perfluorinated copolymers», Patent CA1240119A, (1985).

Новые катодные материалы для протон-керамических топливных элементов с электролитом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3\pm\delta}$

О.С.Бервицкая, В.А.Ичетовкина, С.А.Жданова, М.С.Бобро, А.Ю.Строева, А.В.Кузьмин

ВятГУ, 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

New cathode materials for proton-ceramic fuel cells with $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3\pm\delta}$ electrolyte

O.S.Bervitskaya, V.A.Ichetovkina, S.A.Zhdanova, M.C.Bobro, A.Yu.Stroeva, A.V.Kuzmin

Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, st. Moscow 36.

e-mail: bervickaja@rambler.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.43

В последние годы протон-проводящие оксидные материалы получили широкое распространение в электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, электролизёры и газовые сенсоры. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3\pm\delta}$ (LSS) выделяется как перспективный электролитный материал благодаря высокой химической стабильности, проводимости и подвижности протонов [1]. Вместе с тем, существует необходимость разработки новых электродных материалов, обладающих химической и термической совместимостью с электролитом LSS для повышения эффективности устройств.

Оксиды на основе LaMnO_3 являются широко изученными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов благодаря высокой электропроводности и каталитической активности. Несмотря на высокую электропроводность при температурах выше 800 °С, данный материал не обладает достаточными характеристиками для обеспечения эффективной работы протон-керамических устройств при более низких рабочих температурах. Использование данных материалов в контакте с электролитом LSS также ограничивается различием в коэффициентах термического расширения [2].

Допирование А- и В-подрешеток LaMnO_3 может позволить получать новые материалы химически и термически совместимыми с LSS, а также повысить ионную проводимость в среднетемпературной области.

В данной работе методом импеданса изучены характеристики материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$) в составе симметричных ячеек в контакте с протон-проводящим электролитом LSS. Определены поляризационные сопротивления и энергии активации материалов в диапазоне температур 300 – 600°С в условиях осушенного и увлажненного воздуха. Установлено нелинейное снижение поляризационного сопротивления с ростом концентрации скандия в ряду исследуемых материалов. Высказаны предположения о природе лимитирующей стадии катодных процессов для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$). На основании полученных данных предложены перспективные составы катодных материалов для дальнейшего изучения в протон-керамических топливных элементах.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, Е.П. Антонова, С.В. Плаксин, “Фазовый состав и электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01\div0.20$) в окислительных условиях.”, *Электрохимия*, Т.48. №5. С.559-568 (2012).
- [2] S.P. Jiang, “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review”, *J. Mater. Sci.*, vol 43, pp. 6799–6833 (2008).

Влияние чистоты исходных компонентов на свойства алюмосиликатных стеклогерметиков

А.И.Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, Н.С.Саётова, А.В.Кузьмин

*Вятский государственный университет, 610000, Киров, Кировская обл., ул.
Московская, д.36*

The influence of reagent grade on properties of aluminosilicate glass sealants

A.I.Vepreva, D.I.Dubovtsev, N.S.Saetova, A.V.Kuzmin

Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, Moskovskaya, 36

e-mail: a.vepreva98@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.44

В настоящее время для герметизации высокотемпературных электрохимических устройств используются различные стеклогерметики. Благодаря своим термическим свойствам и стабильности в агрессивных атмосферах, они являются перспективными материалами, которые хорошо зарекомендовали себя. Синтез таких материалов производится с использованием сырья квалификации не ниже «химически чистый» с низким содержанием примесей. В данной работе будет рассмотрено влияние примеси оксида железа на свойства алюмосиликатного стеклогерметика системы $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-15,4\text{Na}_2\text{O}-3,4\text{CaO}-4,0\text{Y}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2$ (мас.%) [1].

Синтезированные стеклогерметики имеют аморфную структуру, которая сохраняется после термообработки по режиму герметизации. Для изучения стабильности стеклогерметиков проводились длительные выдержки при температуре 800°C в течение 125, 250 и 500 ч. У образца с примесью оксида железа были обнаружены пики, принадлежащие силлиманиту $(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,02})\text{SiO}_5$. Термические свойства представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термические свойства стекол

Стекло	ДСК, $^\circ\text{C}$		ТКЛР, 10^6 K^{-1}	
	T_g	T_c	отлитое	спрессованное
Без примеси [1]	610-690	932	9,8	9,1
С примесью	686	-	10,0	10,1

Наличие ионов железа в стекле привело к увеличению значения ТКЛР спрессованного стекла с примесью оксида железа, но при длительных выдержках (500 ч), а значение ТКЛР после 250 ч уменьшилось ($9,6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$), что может быть связано с появлением новых железосодержащих фаз. Температура герметизации относительно исходного состава не изменилась и составляет 950°C . Из этого можно сделать вывод, что при использовании реактивов квалификации «чистый», свойства всего стеклогерметика изменяются незначительно.

Работа выполнена при поддержке центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Литература

[1] Krainova D.A., Saetova N.S., Kuzmin A.V. et al, “Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition”, Ceram. Int., vol.46, N4, pp.5193-5200 (2020).

Влияние состава и методов изготовления воздушного электрода на электрохимические характеристики ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции

Д.А. Гайнуллина, Е.А. Агаркова, И. Н. Бурмистров, С.И. Бредихин

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

Effect of composition and fabrication methods of the air electrode on the electrochemical performance of anode-supported SOFCs

D.A. Gaynullina, E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, S.I. Bredikhin

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

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.45

Одним из основных материалов катода для среднетемпературных ТОТЭ является оксид со структурой перовскита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF). Он обладает высокой проводимостью при 800 °С (269-333 См/см) [1], близким к другим материалам ТОТЭ значением коэффициента термического расширения ($17.5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$) [1], а также высокой стабильностью. Однако качество катода определяется не только его составом, но и методом изготовления.

В данной работе проводилась разработка катодных паст на базе LSCF. Для этого был определен состав паст, подобраны соотношения органических компонентов и режимов перемешивания. Нанесение осуществлялось с помощью трафаретной печати. Морфология катодных слоев исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а процесс спекания порошков анализировался на нагревающем микроскопе.

Также исследовалось влияние толщины данного катода на электрохимические характеристики ТОТЭ в модельных условиях работы. При 700-850 °С с подачей окислителя (воздуха) и водородного топлива были проведены измерения импедансных спектров и вольт-амперных характеристик единичных образцов ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Из этих данных была выбрана оптимальная толщина катодных слоев.

Кроме того, были получены характеристики образцов ТОТЭ с данным катодом в широком температурном диапазоне. Результаты измерений позволили установить оптимальный интервал рабочих температур для ТОТЭ с этим электродом — 750–800 °С.

Литература

[1] Samreen A., Ali M.S., Huzaifa M., Ali N., Hassan B., Ullah F., Ali S., Arifin N.A. Advancements in Perovskite-Based Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Comprehensive Review, *Chem. Res.*, vol. 24, e202300247, (2024).

Исследование электрохимических характеристик планарного анод-поддерживающего ТОТЭ с бифункциональным катодом на основе Pr_2CuO_4

Ю.О.Добровольский¹, Н.В.Лысков², Г.В.Нечаев², В.Е.Пуха², Г.Н.Мазо¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3

²ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Акад. Семенова, д.1

Study of the electrochemical characteristics of a planar anode-supported SOFC with a bifunctional Pr_2CuO_4 -based cathode

Yu.O.Dobrovolsky¹, N.V.Lyskov², G.V.Nechaev², V.E.Pukha², G.N.Mazo¹

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

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

e-mail iurii.dobrovolskii@chemistry.msu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.46

Разработка и применение технологий, основанных на использовании возобновляемых источников энергии, являются одними из приоритетных направлений в современной энергетике. Топливные элементы считаются перспективными альтернативными источниками энергии. Среди них твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в качестве высокоэффективных и экологически чистых устройств, преобразующих энергию химической реакции в электрическую. Ключевыми преимуществами ТОТЭ по сравнению с другими типами топливных элементов являются применение оксидной керамики в качестве электродных материалов и работа при высоких температурах (800-1000°C), что позволяет использовать не только водород, но и углеводороды в качестве топлива и обуславливает высокий коэффициент полезного действия (~ 90%). Однако длительная эксплуатация ТОТЭ при высоких температурах приводит к деградации смежных компонентов, вследствие химического взаимодействия. Поэтому ключевой задачей в области развития ТОТЭ является снижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала (600-800°C). Тем не менее, при работе ТОТЭ в условиях средних температур наблюдается рост поляризационного сопротивления, особенно катода, что связано с высокой величиной энергии активации, необходимой для протекания реакции восстановления кислорода. В связи с этим важным условием создания коммерчески привлекательных устройств на основе среднетемпературных ТОТЭ является поиск новых катодных материалов и способов формирования границы электрод/электролит, позволяющих повысить их электрохимическую производительность и стабильность работы.

В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pr_2CuO_4 (PCO). Купрат празеодима обладает высокой электропроводностью (~100 См/см при 900°C) и термомеханической совместимостью (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Для исследования электрохимических свойств купрата празеодима в качестве катода ТОТЭ были приготовлены два типа анод-поддерживающих топливных ячеек состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Обозначения и конфигурация тестовых ячеек приведены в таблице 1. Формирование тонкого слоя электролита YSZ в образцах осуществляли методом аэрозольного осаждения в вакууме.

Для I типа ячеек буферный слой GDC наносили методом трафаретной печати, а для II – методом аэрозольного напыления. Катодные слои на основе PCO формировали методом трафаретной печати. Бифункциональный слой состоял из функционального (смесь, состоящая из порошков PCO и GDC, взятых в соотношении 60 и 40 мас. %) и токосъемного (PCO) подслоев. В качестве референсного образца была выбрана ячейка (1). Исследование вольтамперных и мощностных характеристик, а также импедансные измерения единичных ячеек TOTЭ проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStatTM (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 650-850°C. В качестве окислителя использовалась азотно-кислородная смесь (80:20 об. %), топливом являлась увлажненная (3 об. % H₂O) аргоно-водородная смесь (50:50 об. %).

Таблица 1. Конфигурация и обозначение топливных ячеек

№ образца	Тип ячейки	Конфигурация
(1)	I	NiO-YSZ/YSZ/GDC/2xPCO
(2)		NiO-YSZ/YSZ/GDC/4xPCO-GDC(60:40)
(3)	II	NiO-YSZ/YSZ/GDC/2xPCO-GDC(40:60)/2xPCO-GDC(60:40)

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения полученных топливных ячеек. Анализ микроструктуры поперечного сечения полученных образцов показал хорошую адгезию электродных слоев к материалу электролита. Толщина тонкого газоплотного слоя YSZ для всех образцов составила 4 ± 1 мкм. Стоит также отметить высокую плотность электролита на рис. 1в. Толщина буферного слоя для ячеек I типа составила около 8 мкм, для II – 2 мкм. Толщина катодного слоя для всех образцов сопоставима и составляет около 22 мкм.

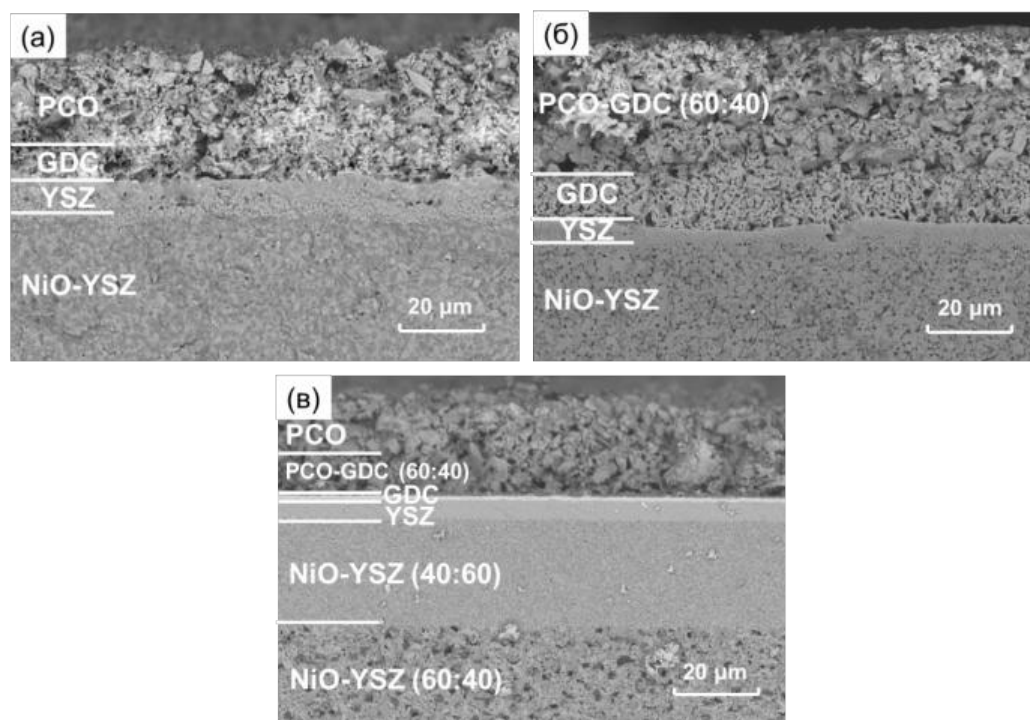


Рисунок 1. РЭМ-изображения поперечного сечения топливных ячеек: а) – 1, б) – 2, в) – 3.

Вольтамперные и мощностные характеристики исследованных топливных ячеек представлены на рис. 2. Линейный вид вольтамперных зависимостей образцов свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений. Как видно из рисунка, ячейка (1) демонстрирует не очень высокие мощностные характеристики - максимум удельной мощности ($P_{\max}$) ~ 60 мВт/см² при 800°C. Использование композитного катодного материала в ячейке (2) позволило увеличить величину $P_{\max}$ в 1.5 раза, в то

время как применение бифункционального композитного катода (ячейка (3)) привело к значительному повышению максимума удельной мощности (265 мВт/см² при 800°C) по сравнению с референсным образцом (ячейка (1)).

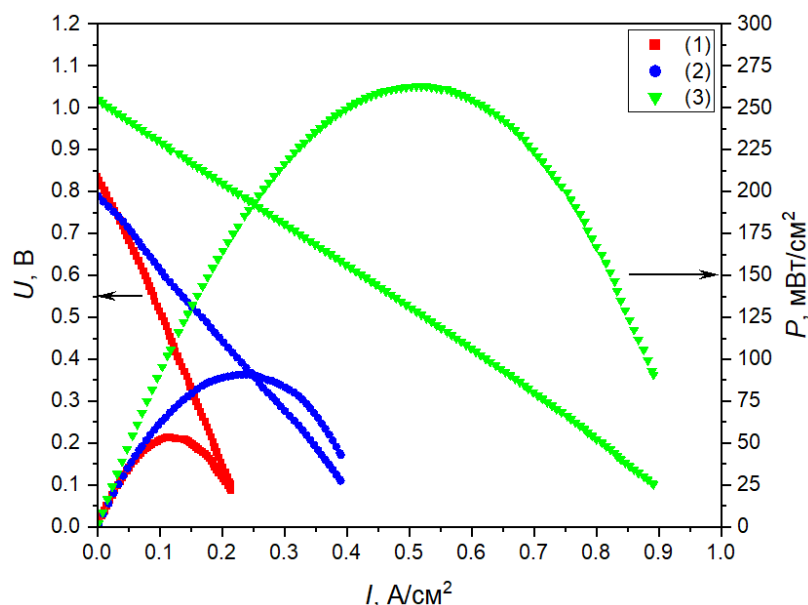


Рисунок 2. Вольтамперные и мощностные характеристики анод-поддерживающих топливных ячеек с катодом на основе PCO при 800 °C (номер соответствует номеру ячейки в табл. 1).

В таблице 2 представлены величины омических и поляризационных потерь топливных ячеек (1)-(3) при 800°C, рассчитанные из данных импедансных измерений. Высокие омические потери образца (1), вероятно, связаны с наличием достаточно толстой анодной основы (850 мкм), а также пористым буферным слоем GDC. Тем не менее, величины поляризационных потерь для всех исследованных ячеек (1)-(3) достаточно низкие, что свидетельствует о высокой скорости протекания электрохимических реакций на границах электрод/электролит. Наименьшие величины омических и поляризационных потерь наблюдаются для образца (3): 0.28 Ом×см² и 0.40 Ом×см², соответственно.

Таблица 2. Экспериментальные величины омических (R_{Ohm}) и поляризационных потерь (R_p) топливных ячеек при 800°C.

№ ячейки	$R_{\text{Ohm}}, \text{Ом} \times \text{см}^2$	$R_p, \text{Ом} \times \text{см}^2$
(1)	2.34 ± 0.02	0.75 ± 0.01
(2)	0.98 ± 0.02	0.58 ± 0.02
(3)	0.28 ± 0.01	0.40 ± 0.01

Таким образом, результаты электрохимических исследований полученных топливных ячеек продемонстрировали перспективность использования метода аэрозольного осаждения в вакууме для формирования тонкого и плотного электролитного слоя. Применение композитного состава PCO-GDC (60:40 масс. %) повышает величину удельной мощности в 1.5 раза по сравнению с референсным образцом (1). Наибольшую величину максимума удельной мощности продемонстрировал образец (3) с бифункциональным катодом (265 мВт/см² при 800°C). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования композитного материала PCO-GDC в качестве катодного материала в среднетемпературных ТОТЭ.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Получение газоплотного протон-проводящего электролита
 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для среднетемпературных ТОТЭ

Ю.О.Добровольский¹, С.В.Любашевский¹, Н.В.Лысков², Г.Н.Мазо¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3

²ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Акад. Семенова, д.1

Fabrication of a gas-tight proton-conducting $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte
for intermediate-temperature SOFCs

Yu.O.Dobrovolskiy¹, S.V.Liubashevskiy¹, N.V.Lyskov², G.N.Mazo¹

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

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Academician Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

e-mail iurii.dobrovolskii@chemistry.msu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.47

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как высокоэффективные устройства генерации энергии, удовлетворяющие высоким требованиям экологичности и безопасности. Традиционные ТОТЭ работают при высоких температурах (800-1000°C), что обусловлено использованием кислород-проводящей керамики $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) в качестве электролита, проводимость которого достигает необходимого уровня в таких условиях. Однако, длительная эксплуатация ТОТЭ при высоких температурах приводит к деградации смежных компонентов, вследствие химического взаимодействия функциональных материалов. В связи с этим, актуальной задачей в области развития ТОТЭ является разработка электролитных материалов с более высокой ионной проводимостью по сравнению со стандартным электролитом YSZ ($\sigma^{700^\circ\text{C}}_i = 0.27$ мСм/см). Протон-проводящие электролиты на основе церата бария представляют наибольший интерес для исследования, так как демонстрируют более высокие величины ионной проводимости и энергии активации (0.62 эВ) по сравнению с кислород-проводящими аналогами. Состав $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) обладает высокой протонной проводимостью ($\sigma^{700^\circ\text{C}}_i = 27$ мСм/см) и химической стабильностью в среднетемпературном интервале (600-800°C). Тем не менее, плотный электролит на основе BCZY можно получить при температуре >1500°C, что приводит к испарению бария, выделению легирующих добавок из основной фазы и ухудшению электропроводящих свойств материала. В связи с этим важным условием для создания коммерчески привлекательных устройств на основе протон-проводящих среднетемпературных ТОТЭ является разработка способов синтеза газоплотного твердого электролита заданного стехиометрического состава, обладающего высокой протонной проводимостью и химической стабильностью.

В данной работе ZnO был использован в качестве спекающей добавки для снижения температуры получения газоплотного электролита BCZY. Электролитный материал синтезировали цитрат-нитратным методом. Для этого исходные реагенты $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) растворяли в дистиллированной воде, затем в полученный раствор добавляли лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в качестве комплексообразователя. Приготовленный раствор упаривали до полного удаления растворителя, разложения нитратов и органических компонентов. Полученный порошок перетирали в агатовой ступке и подвергали двухступенчатому отжигу при 800°C, 6 ч и

1200°C, 10 ч. Фазовый состав BCZY контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Порошок ZnO (ч.д.а.) прокаливали при 400°C в течение 6 ч для удаления адсорбированных на поверхности примесей. К электролиту BCZY добавляли спекающую добавку в разном массовом соотношении (табл. 1). Приготовленную смесь прессовали в таблетки (диаметр 8 мм, толщина 1 мм) при давлении 1.2 т.с./см² и отжигали на подложках из диоксида циркония при 1400°C в течение 10 ч.

Таблица 1. Содержание ZnO и обозначение образцов.

№ образца	Содержание ZnO, масс. %
(1)	0
(2)	0.3
(3)	0.5
(4)	0.8
(5)	1
(6)	2

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа JSM 6490-LV (Jeol, Япония). Катионный состав образцов исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием многоканального энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Исследование термического расширения проводили на керамическом образце цилиндрической формы (~6×5 мм) при помощи дилатометра DIL 402C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в температурном интервале 30-1000°C со скоростью нагрева 10 °C/мин на воздухе. Измерение ионной проводимости образцов проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStatTM (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 300-900°C в окислительных (сухой и увлажненный (3 об. % H₂O) воздух) и восстановительных (сухая и увлажненная смесь Ar/H₂ (5 об. %)) условиях.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения приготовленных образцов электролита. Как видно из рис. 1а, микроструктура электролита BCZY без использования спекающей добавки является пористой. Относительная плотность для образца составила 62%. По мере увеличения массового содержания ZnO наблюдается рост относительной плотности до 82 % (Рис 1б, в). Тем не менее, в составе микроструктуры образцов (2) и (3) видны сквозные поры. Для образца (4) (Рис. 1г) относительная плотность составила 85%, однако наличие магистральных пор и сквозных каналов ухудшают механические свойства такого электролита. При переходе к образцам (5) и (6) можно отметить высокую относительную плотность ~90% и присутствие небольшого количества закрытых пор, что является приемлемым для дальнейшего практического электролита TOTЭ. По-видимому, оптимальным содержанием спекающей добавки является 1 масс. % ZnO, так как при дальнейшем увеличении ее концентрации микроструктура образца не меняется.

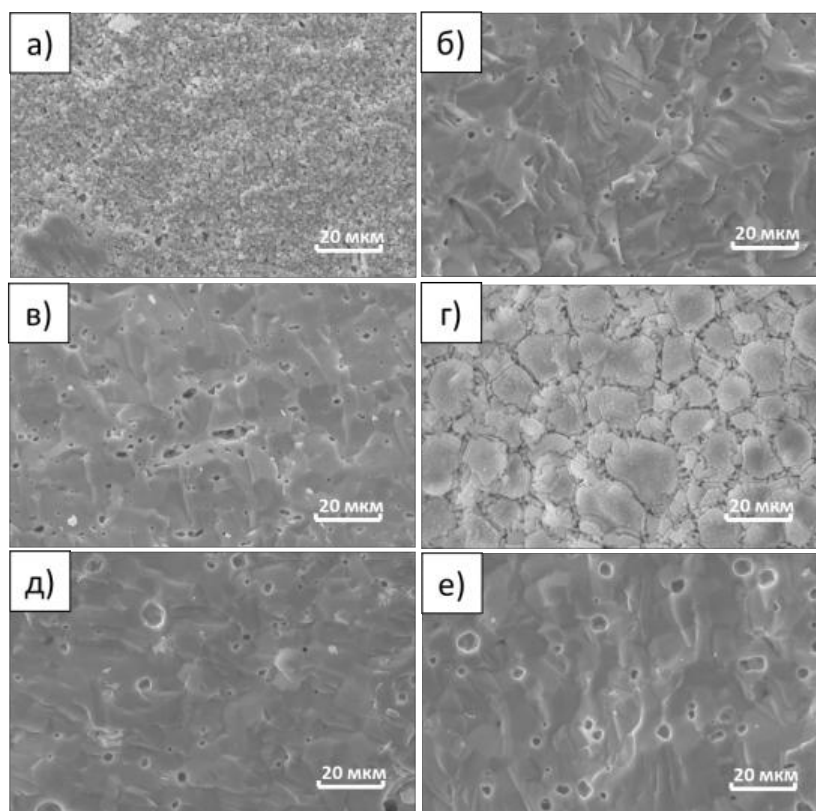


Рисунок 1. РЭМ-изображения поперечного сечения керамики BCZY с различным содержанием ZnO, масс. %: а) 0; б) 0.3; в) 0.5; г) 0.8; д) 1; е) 2.

Проведенное исследование демонстрирует эффективность применения ZnO в качестве спекающей добавки для получения газоплотного электролита на основе замещенного церата бария. Полученные данные по исследованию термического расширения и проводимости показывают, что модификация оксидом цинка способствует спекаемости и улучшению термомеханических свойств керамики BCZY, при этом снижения протонной проводимости электролитного материала не наблюдается.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Применение керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели для изготовления газовых узлов трубчатых твердооксидных топливных элементов

Д.Ю.Дубовцев¹, А.И.Вепрева¹, Н.С.Саева¹, А.В.Пугачева², А.В.Кузьмин¹

¹ФГБОУ ВО «ВятГУ», 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

²ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т академика Семенова, д.1

Ceramics based on alumomagnesium spinel for the gas assembly in a tubular solid oxide fuel cells

D.I.Dubovtsev¹, A.I.Vepreva¹, N.S.Saetova¹, A.V.Pugacheva², A.V.Kuzmin¹

¹Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, Moskovskaya, 36

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov avenue, 1

e-mail: usr22538@vyatsu.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.48

Особое значение в конструкции трубчатых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) уделяется созданию газовой схемы для надежной подачи топлива к электродам. Основной ключевой задачей здесь является выбор материалов для ее изготовления. В настоящее время в качестве основного материала выступают хромистые стали. Их основными преимуществами являются хорошая коррозионная устойчивость при рабочих температурах ТОТЭ (800-1000 °С), а также возможность легкого создания деталей различной геометрической формы. Однако и они не лишены недостатков: так хром в составе сталей может улетучиваться в процессе работы ТОТЭ и отравлять катод, а также металлические детали газового узла могут вызвать утечки тока, что увеличит общее сопротивление и снизит выходную мощность.

В качестве альтернативного материала может выступать керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$), которая также стабильна при рабочих температурах ТОТЭ и не вызывает утечек тока. Ключевой особенностью применения такой керамики является подход к формированию деталей.

В ВятГУ разработан ТОТЭ трубчатой конструкции, где основными деталями газового узла, являются: трубная доска, которая объединяет несколько единичных элементов в стек, и газовый коллектор для эффективного распределения топлива. Для формирования таких деталей был применен метод шликерного литья. Шликер готовили путем смешивания композита, состоящий из $MgAl_2O_4$ и MgO_2 в соотношении 3:2 и спекающей добавки Co_2O_3 , а также термопластичного связующего. Полученный шликер заливали в формы, нагревали и выдерживали под вакуумом в течении 30 минут. После изделия вынимали из формы и спекали при температуре до 1600 °С с последующей выдержкой 3 ч.

Полученные таким методом изделия обладают высокой плотностью, относительная плотность составляет более 99%, что говорит об их газонепроницаемости. Помимо этого, изделия из керамики обладают низким термическим коэффициентом линейного расширения $\sim 10,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (100-600 °С), что обеспечивает лучшую совместимость с единичными элементами.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Влияние допирования никелем на кислородную нестехиометрию,
дефектную структуру и фазовую стабильность
перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

**А.И.Иванов, С.С.Никитин, М.В.Патракеев, М.С.Дякина, И.И.Зверькова,
Е.В.Ципис, В.В.Хартон**

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

Impact of nickel doping on oxygen nonstoichiometry, defect structure and phase
stability of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites

**A.I.Ivanov, S.S.Nikitin, M.V.Patrakeev, M.S.Dyakina, I.I.Zverkova,
E.V.Tsipis, V.V.Kharton**

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.49

Материалы на основе перовскитоподобного феррита празеодима-бария ($\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$) находят широкое применение в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и мембран для сепарации кислорода. В литературе имеются противоречивые сведения касательно кристаллической структуры данного феррита, полученного на воздухе. С одной стороны, значительное отличие радиусов катионов празеодима и бария должно приводить к структурному упорядочению этих катионов в *A*-подрешетке перовскита, что сопровождается увеличением параметра решётки вдоль оси *c*. Однако на воздухе при одних и тех же температурах в разных работах были синтезированы как кубические перовскиты $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ со статистическим распределением Pr^{3+} и Ba^{2+} (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [1, 2], так и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с упорядоченным расположением катионов по *A*-позиции (пр. гр. $P4/mmm$ или $Pmmm$) [3-5]. Между тем независимо от строения кристаллической структуры исходного феррита $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ было установлено, что частичное замещение железа никелем приводит к увеличению проводимости оксида и улучшению электрохимических показателей электродов ТОТЭ на его основе, при этом КТР меняется незначительно [6-8].

В настоящей работе порошки $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) были получены на воздухе глицин-нитратным способом при 1280-1370 °С. Фазовый состав и структура определялись методом рентгеновской дифракции. Для изучения стабильности при более низких парциальных давлениях кислорода ($p(\text{O}_2)$) образцы отжигались в аргоне, влажном водороде и в газовой среде CO_2/CO с дальнейшим рентгенофазовым анализом. Содержание кислорода в оксидах измерено в интервале $p(\text{O}_2)$ от 10^{-22} до 0.5 атм при 750-950 °С методом кулонометрического титрования. В дальнейшем, используя эти данные, был выполнен модельный анализ дефектной структуры $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и были определены парциальная мольная энтальпия и энтропия слабосвязанного кислорода в сложном оксиде.

Согласно результатам рентгеновской дифракции, полученные на воздухе составы с меньшим содержанием никеля ($x = 0-0.2$) имели кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), а дальнейшее увеличение концентрации Ni ($x = 0.3, 0.4$) привело к формированию тетрагонально искаженных перовскитов (пр. гр. $P4/mmm$). При этом необходимо отметить, что признаков упорядочения катионов в *A*-подрешетке на дифрактограммах

$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено не было. Параметр псевдокубической ячейки уменьшается с ростом содержания никеля, что можно объяснить увеличением доли ионов Fe^{4+} для компенсации отрицательного эффективного заряда, которые имеют меньший радиус по сравнению с радиусами ионов Fe^{3+} . После отжига в потоке аргона при 950 °C и 1200 °C кубическая структура оксидов с концентрацией никеля $x = 0.1$ и 0.2 сохраняется, а на дифрактограммах никель-обогащенных составов ($x = 0.3$ и 0.4) наблюдается возникновение дополнительных малоинтенсивных рефлексов.

Моделирование дефектной структуры оксидов было выполнено в приближении идеального раствора, предполагая образование дефектов в результате трёх реакций: окисление железа, диспропорционирование заряда на ионах железа и электронный обмен между ионами железа и никеля. На основе данной модели были рассчитаны энтальпия и энтропия указанных реакций и определены концентрации ионов железа и никеля. Было установлено, что при увеличении уровня допирования феррита $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ никелем происходит увеличение концентрации ионов Fe^{4+} , а указанная зависимость для содержания Fe^{2+} носит немонотонный характер.

Литература

- [1] M.A. Zavyalov, S.S. Nikitin, O.V. Merkulov, E.V. Shalaeva, M.V. Patrakeev, "Influence of synthesis temperature on oxygen exchange behavior of electrode material $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$.", *Solid State Ion.*, vol.400, pp.116339 (2023).
- [2] X. Li, R. Li, Yu. Tian, Yu. Gao, Sh. Zhu, F. Jin, Y. Ling, "Tuning $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ cathode to enhanced stability and activity via Ca-doping for symmetrical solid oxide fuel cells.", *Int. J. Hydrogen Energy.*, vol.60, pp.650-656 (2024).
- [3] H.-X. Zhang, Ch.-G. Yao, Zh. Zhang, B.-X. Xia, Yu.-X. Sun, F.-N. Shi, "Lithium doping enhanced ORR kinetics and CO_2 tolerance of iron-based double perovskite cathode for solid oxide fuel cells.", *J. Alloys Compd.*, vol.980, pp.173632 (2024).
- [4] T. Chen, Sh. Pang, X. Shen, X. Jiang, W. Wang, "Evaluation of Ba-deficient $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.", *RSC Adv.*, vol.6, N17, pp.13829-13836 (2016).
- [5] L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen, Ch. Xia, "Synthesis, characterization and evaluation of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.", *J. Hydrogen Energy.*, vol.36, N5, pp.3658-3665 (2011).
- [6] Yu. Tian, Yi. Xue, M. Zhang, J. Wang, X. Wang, F. Jin, Yi. Ling, J. Pu, B. Chi, "Boosting the Electrocatalytic Activity of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ via Ni Doping in Symmetric Solid Oxide Electrolysis Cells.", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol.14, N42, pp.9403-9411 (2023).
- [7] Yu Meng, Q. Zhang, Zh. Chen, X. Chen, J. Zhou, X. Zhu, N. Wang, D. Zhou, "Novel cobalt and strontium-free perovskite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ and 0.2) as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.", *Ionics.*, vol.27, pp.3951-3965 (2021).
- [8] A.I. Ivanov, V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton, "Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Perovskites $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$.", *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, pp.533-540 (2018).

Равномерность распределения характеристик работы в батарее анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементов

О.Ю.Иванов^{1,2}, И.Н.Бурмистров², Д.В.Яловенко², С.И.Бредихин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д.9

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

The uniformity of distribution of operating characteristics in anode-supported SOFC stack

O.Iu.Ivanov^{1,2}, I.N. Burmistrov², D.V.Yalovenko², S.I.Bredikhin²

¹Moscow Institute of Physics and Technologies (National Research University), 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9

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

e-mail: ivanov.oiu@phystech.edu

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.50

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются высокоэффективными генераторами электроэнергии. Удельные мощностные характеристики единичных ТОТЭ зависят от типа конструкции и варьируются от 200-300 мВт/см² для электролит-поддерживающих ТОТЭ [1] до 1-2 Вт/см² для анод-поддерживающих ТОТЭ [2-4] в зависимости от рабочей температуры ячейки.

При переходе от единичных элементов к полноразмерным сборкам ТОТЭ из большого количества элементов удельные характеристики могут значительно ухудшаться:

- Во-первых, при увеличении размера единичных ТОТЭ до 100 см² и более, в отличие от экспериментальных образцов с рабочей площадью электродов 20 см² и менее, сложнее обеспечить равномерный токосъем по всей площади электродов ТОТЭ;
- Во-вторых, увеличение размера единичных МЭБ и их количества усложняет задачу герметизации анодного и катодного пространства от окружающей среды и друг друга с использованием герметизирующих прокладок на основе стекла или компрессионного типа;
- В-третьих, неоднородность распределения топливной и воздушной атмосфер в объеме батареи ТОТЭ приводит к риску локального обеднения газовых семей.

В данной работе проводилось сравнительное исследование характеристик анод-поддерживающих ТОТЭ, работающих в составе батареи АП-ТОТЭ с открытым катодом, с целью анализа равномерности распределения рабочих параметров и определения факторов, препятствующих получению максимально возможных удельных показателей, приближенных к результатам испытания единичных топливных элементов.

Исследования проводились на батарее из 24 ТОТЭ мощностью 800 Вт. С целью контроля электрохимических параметров работы батарея была разбита на 9 блока по 2-3 ТОТЭ в каждом, как показано на рис. 1.

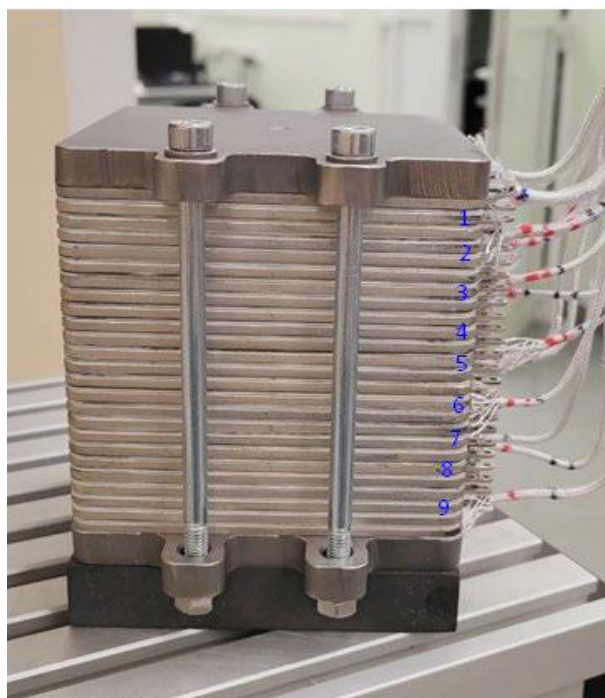


Рисунок 3. Фотография батареи анод-поддерживающих ТОТЭ с разделением на группы

Подробный сравнительный анализ импедансных спектров, вольтамперных характеристик и хронопотенциометрических зависимостей позволил сделать выводы о равномерности распределения параметров работы в объеме батареи ТОТЭ (равномерность распределения потоков реагентов и температуры) и соотношении вкладов на перенос ионного тока, протекания токообразующих реакций и газодиффузионных потерь в сопротивление топливного элемента.

Литература

- [1] 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, N2, 132-138 (2020).
- [2] E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, D.A.Agarkov, O.Yu.Zadorozhnaya, A.V.Shipilova, A.A.Solovyev, Yu.K.Nepochatov, S.I.Bredikhin «Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance» Materials Letters, vol. 283, 12875 (2021).
- [3] H.Seo, M.Kishimoto, T.Nakagawa et.al. «Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode-electrolyte interface» Journal of Power Sources, vol. 506, 230107 (2021).
- [4] Z.Zheng, J.Jing, Z.Lei et.al. «Performance and DRT analysis of infiltrated functional cathode based on the anode supported SOFCs with long-term stability» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 47, N41, 18139-18147 (2022).

Влияние состава шликерной массы на формирование несущих никель-керамических анодов ТОТЭ

Д.В. Ичетовкина, А.И. Бармина, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин

Вятский государственный университет, 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

Influence of the composition of the slip mass on the formation of supporting nickel-ceramic anodes of SOFC

D.V.Ichetovkina, A.I.Barmina, A.Yu.Stroeva, A.V.Kuzmin

Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, Moscow St., 36

e-mail: oparinad98@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.51

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой перспективный класс электрохимических источников энергии [1]. В зависимости от архитектуры ТОТЭ, роль несущей подложки может выполнять один из функциональных слоев: анод, электролит или катод. Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что анод-несущая конструкция позволяет достичь более высоких значений удельной мощности, снизить рабочую температуру элемента и упростить технологический процесс изготовления. В качестве типичного анодного материала в ТОТЭ применяют пористую подложку, состоящую из керамического материала на основе оксида никеля (NiO) и диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Электрохимические и механические характеристики анодных подложек определяются не только составом композита, но и его микроструктурой.

Метод пленочного литья является эффективным способом формирования керамических подложек. Получаемые «зеленые» заготовки должны демонстрировать достаточную механическую прочность и пористость, а также сохранять заданную форму после высокотемпературного спекания. Помимо оптимизации микроструктуры композитного материала и варьирования гранулометрического состава исходных прекурсоров, на качество «зеленой» ленты влияет состав суспензии для её литья. Шликер для литья помимо композитного материала содержит органическую связку, состоящую из растворителя, диспергатора, пластификатора и полимерного связующего. Данная работа направлена на исследование влияния состава органической связки на особенности изготовления и свойства анодных пленок после спекания.

Композитный материал был приготовлен смешением в планетарной шаровой мельнице NiO (60 мас.%) и YSZ (40 мас.%) с порообразователем (15 мас.%) со следующими этапами обработки: отжиг при 800°C и дополнительный сухой помол для YSZ. Суспензия для литья ленты на подложку изготовлена смешением композита с органическим связующим в два этапа: вначале порошок обрабатывали смесью растворителей с диспергатором 1 час 300 об/мин, после добавляли полимерное связующее и пластификатор и продолжали смешение 2 часа 300 об/мин. Далее суспензии давали отстояться в течении 5 минут для дегазации.

Серия образцов, изготовленных методом литья ленты на подложку, состояла из лент, в составе которых содержалось увеличенное количество одного из компонентов органической связки минимум на 5 % от базового состава.

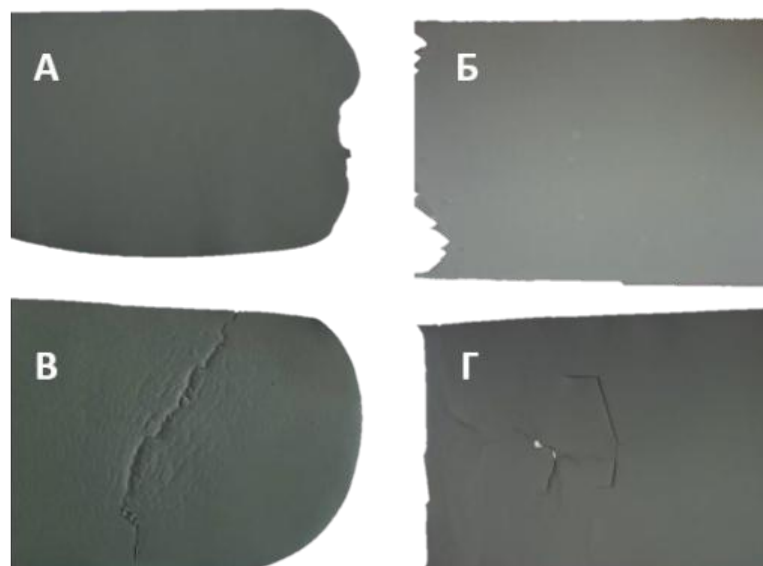


Рисунок 1. Внешний вид образцов пленок: А – образец сравнения; Б – образец с повышенным содержанием полимерного связующего; В – образец с повышенным содержанием пластификатора; Г – образец с повышенным содержанием растворителя.

Установлено, что при увеличении содержания полимерного связующего лента становится прочной, но ломкой, толщина стабильна по всей длине, пористость после термообработки составляет 56%. С повышением количества пластификатора на «зелёной» ленте наблюдалось появление дефектов в виде трещин и растяжек, отмечена разнотолщинность по длине, пористость 46%. А добавление большего количества растворителя привело к растеканию пленки на подложке, образованию трещин и утонению, пористость составила 42%.

По результатам исследования выявлена зависимость влияния каждого из компонентов органической связки на дефектность, однородность, прочность, пластичность и гибкость «зеленой» ленты. Подобраны режимы термообработки анодных подложек, измерена механическая прочность, пористость образцов. Выбран наиболее перспективный состав шликера для получения коллекторного анодного слоя ТОТЭ.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

[1] T. Capurso, M. Stefanizzi, M. Torresi, S.M. Camporeale, «Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition», Energy Conversion and Management, vol.251 (2022).

Особенности электрохимического поведения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в качестве электродного материала симметричных ТОТЭ

Д.В. Кузнецов¹, Н.В. Лысков², Г.Н. Мазо¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Electrochemical behavior features of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ as an electrode material for symmetrical SOFCs

D.V. Kuznetsov¹, N.V. Lyskov², G.N. Mazo¹

¹Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

e-mail: dmtr_3@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.52

Изучены физико-химические свойства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (NMO) для оценки возможности его использования в качестве электродного материала для симметричных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Измерение электропроводности NMO в восстановительных условиях (Ar/H_2) в интервале температур 100–900 °С показало, что проводимость демонстрирует термоактивационное поведение, величина кажущейся энергии активации соответствует доминированию электронной проводимости. Электропроводность при 800 °С в Ar/H_2 составляет 1.7 См/см.

На основании исследования термомеханических свойств NMO в атмосфере Ar/H_2 в температурном интервале 25–900 °С определена величина коэффициента термического расширения (КТР) равная 10.7 ppm/K, которая сопоставима с величинами КТР традиционных твердых электролитов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ). Проведена оценка термохимической устойчивости NMO по отношению к материалам твердых электролитов и установлено, что при термической обработке смеси NMO-GDC до 950 °С и NMO-YSZ до 850 °С, образования новых фаз не наблюдается.

Изучена электрохимическая активность NMO в диапазоне 500–900 °С на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 и определены величины поляризационного сопротивления (R_η). При температуре 800 °С на воздухе величина R_η составила 15.1 Ом·см² и в атмосфере Ar/H_2 — 5.6 Ом·см².

Модельный симметричный ТОТЭ состава NMO/GDC/YSZ/GDC/NMO продемонстрировал максимальную удельную мощность 14 мВт/см² при 900 °С. Замена катодного материала на $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) в топливной ячейке состава NMO/GDC/YSZ/GDC/LSM обеспечила повышение удельной мощности до 100 мВт/см² при 900 °С. При проведении ресурсных испытаний топливных ячеек при нагрузочном напряжении 0.7 В существенной деградации мощностных характеристик не наблюдается. Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать NMO в качестве потенциального кандидата на роль анодного материала ТОТЭ.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Влияние оксида церия на структуру и свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия и иттербия

И.Е.Курицына¹, Д.А.Агарков¹, М.А.Борик², Д.С.Катрич¹, А.В.Кулебякин²,
Е.Е.Ломонова², В.А.Мызина², А.А.Рэу², Н.Ю.Табачкова^{2,3}, Д.М.Захаров^{2,3}

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

²ИОФ РАН, 119333 (119333), Москва, ул. Вавилова, д.38

³НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4

Влияние оксида церия на структуру и свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия и иттербия

I.E.Kuritsyna¹, D.A.Agarkov¹, M.A.Borik², D.S.Katrich¹, A.V.Kulebyakin²,
E.E.Lomonova², V.A.Myzina², A.A.Reu², N.Yu.Tabachkova^{2,3}, D.M.Zakharov^{2,3}

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

²Prokhorov General Physics Institute RAS, 119333 (119333), Moscow, Vavilov str., 38

³NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskiy prospekt, 4

e-mail: koneva@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.53

Материалы на основе диоксида циркония и церия, используемые в качестве твердых электролитов, имеют структуру флюорита и высокую кислородно-ионную проводимость. Добавление оксида церия, как легирующего оксида, в твердые растворы на основе диоксида циркония позволяет улучшить механические и транспортные свойства этих материалов. Свойства твердых электролитов зависят от вида стабилизирующих оксидов их концентрации и количественного соотношения. Целью данного исследования является изучение влияния дополнительного легирования оксидом церия на структуру, фазовую стабильность и электропроводность кристаллов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия, скандия и иттербия. Кристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава. Структуру и состав кристаллов исследовали методами рентгеновской дифракции, спектроскопии рентгеновского поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Транспортные характеристики кристаллов изучали методом импедансной спектроскопии.

ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂. Кристаллы твердых растворов (ZrO₂)_{1-x-y}(Y₂O₃)_x(CeO₂)_y (x = 0,08–0,10; y = 0,005–0,01) были прозрачными и имели оранжево-красный оттенок, обусловленный наличием ионов Ce³⁺. Исследование кристаллов методом спектроскопии рентгеновского поглощения показало, что в исходных кристаллах церий присутствует как в виде ионов Ce⁴⁺, так и в виде ионов Ce³⁺, причем ионов Ce⁴⁺ было заметно больше. По данным рентгенофазового анализа, все кристаллы были однофазными и имели кубическую структуру типа флюорита. Наблюдалось линейное увеличение параметра решетки кристаллов с ростом концентрации Y₂O₃ и ростом концентрации CeO₂. Исследования кристаллической структуры твердых растворов методами спектроскопии

комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии показали, что в основном кристаллы имели структуру тетрагональной t'' -фазы. При увеличении содержания CeO_2 в твердых растворах, уменьшалось тетрагональное искажение анионной подрешетки кристаллов и структура t'' -фазы приближалась к структуре высокосимметричной кубической фазы. Изучение ионной проводимости кристаллов показало, что замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} оказывает различное влияние на материал в зависимости от содержания стабилизирующего оксида церия. Добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 8 и 9 мол. % Y_2O_3 , увеличивает высокотемпературную электропроводность кристаллов, тогда как добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 10 мол.% Y_2O_3 , снижает их электропроводность. Для исследованного диапазона концентраций легирования наибольшей электропроводностью обладали кристаллы, легированные 1 мол. % CeO_2 и содержащие 8 и 9 мол.% Y_2O_3 .

$\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Все выращенные из расплава кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ ($x=0,08\text{--}0,10$; $y=0,005\text{--}0,01$) были оптически неоднородными. По данным фазового анализа, при общей концентрации стабилизирующего оксида выше 10 мол. % кристаллы содержали кубическую и ромбоэдрическую фазы, а при общей концентрации ниже 10 мол. % в кристаллах наблюдали кубическую и тетрагональную фазы. Добавление оксида церия в систему $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ увеличивает высокотемпературную ионную проводимость материала, а при постоянном содержании церия проводимость кристаллов постепенно увеличивается с концентрацией скандия. Самая низкая проводимость для исследуемого диапазона составов наблюдалась для однофазных тетрагональных кристаллов. Уменьшение концентрации церия от 1,0 до 0,5 мол. % приводило к увеличению высокотемпературной проводимости кристаллов во всем исследуемом диапазоне составов. Самая высокая проводимость наблюдалась в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,895}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,005}$, однако они содержали ромбоэдрическую фазу.

$\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Кристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия и иттербия и дополнительно легированных оксидом церия $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y(\text{CeO}_2)_z$ ($x = 0,09$; $0,095$; $y = 0\text{--}0,02$; $z = 0$; $0,005$) имели высокую микротвердость $\sim 15,5$ ГПа и вязкость разрушения, типичную для кристаллов кубического диоксида циркония. Добавление оксида церия к однофазным кристаллам, стабилизированным оксидами скандия и иттербия, не оказало заметного влияния на их структуру и транспортные свойства. Наиболее существенные изменения структуры и транспортных свойств, вызванные добавлением церия, наблюдались в двухфазных кристаллах, при концентрации Yb_2O_3 менее 1 мол.%. Исследование фазового состава кристаллов показало, что однофазные кубические (псевдокубические) твердые растворы образуются при содержании $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1$ мол.%. Легирование однофазных кристаллов CeO_2 не привело к заметным изменениям параметров решетки. При содержании $\text{Yb}_2\text{O}_3 < 1$ мол.% выращенные кристаллы являются двухфазными, и введение CeO_2 не приводит к стабилизации кубической фазы по всему объему кристалла. Однофазные кубические (псевдокубические) кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,01\text{--}0,02$) имеют высокие значения проводимости ($0,17\text{--}0,21$ См/см при 900°C), которые несущественно изменяются при длительном высокотемпературном отжиге. Из всех выращенных кристаллов максимальную проводимость имели двухфазные кристаллы. Однако эти же кристаллы показали максимальную деградацию проводимости при длительном высокотемпературном отжиге. С точки зрения практического применения наиболее перспективными являются однофазные твердые электролиты с высокой проводимостью и минимальной деградацией. На основании результатов данного исследования можно выделить два состава, наиболее полно отвечающие этим критериям. Это $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,1}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,895}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,005}$, имеющие электропроводность $\sim 0,20$ См/см при 900°C , которая изменилась менее чем на 1 % при отжиге при 1000°C в течение 400 ч.

Система автономного энергоснабжения изолированных населенных пунктов с использованием аккумуляторных батарей и водородных накопителей энергии

А.В.Мельников, Н.А.Равдин, О.Д.Рыбалов, Е.К.Шульга, Ш.А.Мелконян

МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, 2-я Бауманская улица, 5

²Центр водородной энергетики, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, д. 3

Autonomous power supply system for isolated settlements using batteries and hydrogen energy storage devices

A.V.Melnikov, N.A.Ravdin, O.D.Rybalov, E.K.Shulga, S.A.Melkonyan

BMSTU, 105005, Russia, Moscow, 2nd Bauman, 5

Hydrogen energy center, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 3

e-mail: n.ravdin@h2pro.ru; a.melnikov@h2ru.pro

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.54

Около 70% территории Российской Федерации, где проживает порядка 20 миллионов человек, относится к зонам децентрализованного электроснабжения. В данных регионах энергоснабжение обеспечивается преимущественно за счет небольших дизельных электростанций.

В рамках программы Министерства Энергетики РФ «Модернизация объектов генерации в изолированных и труднодоступных территориях» [1] предлагается внедрение автоматизированных гибридных энергетических комплексов (АГЭК). Такие системы включают в себя гибридные солнечно-дизельные электростанции и электрохимические накопители энергии (литий-ионные аккумуляторные батареи). Однако при эксплуатации в условиях отрицательных температур накопители данного типа требуют значительных энергозатрат на обогрев.

В связи с этим для надежного электроснабжения изолированных населенных пунктов предлагается альтернативная система, позволяющая значительно сократить расходы на работу дизель-генераторных установок в год. Она состоит из: солнечных модулей, дизель-генераторных установок, аккумуляторных батарей, электролизных установок для производства водорода, системы хранения водорода под высоким давлением, электрохимического генератора на основе низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной.

В первой части работы была смоделирована система автономного электроснабжения на примере поселка городского типа Светлая, расположенного в Приморском крае. Из [1] для данной энергосистемы были выбраны следующие параметры: электрическая мощность солнечной электростанции – 1300 кВт; мощность дизель-генераторной установки – 720 кВт; мощность электрохимического генератора на основе водородных топливных элементов – 400 кВт; производительность щелочной электролизной установки по водороду – 100 м³/ч; буферная энергоемкость аккумуляторной батареи (АКБ) – 400 кВт·ч; мощность АКБ – 200 кВт; объем системы хранения водорода – 18 м³, давление водорода в системе хранения – 350 бар.

На рисунке 1 представлена принципиальная блок-схема предлагаемой АГЭК.



Рисунок 1. Принципиальная схема энергоснабжения поселка.

По полученным нами данным пиковая нагрузка сети достигает 400 кВт и приходится на январь, тогда как минимальная нагрузка составляет 100 кВт и наблюдается в июле.

Для решения данной задачи предлагается применение солнечной электростанции (СЭС) в составе АГЭК. СЭС включает в себя 3000 модулей. Мощность каждого – 440 Вт. Для максимизации среднегодовой выработки, модули устанавливают под углом 45° , направляя их на юг.

На рис. 2 представлена динамика суточного расхода дизельного топлива при использовании предлагаемой автономной системы электроснабжения и без нее (в течение года).

Использование СЭС в сочетании с водородной системой накопления энергии позволяет существенно сократить объем потребляемого подвозного дизельного топлива в труднодоступных населенных пунктах в зависимости от погодных условий.

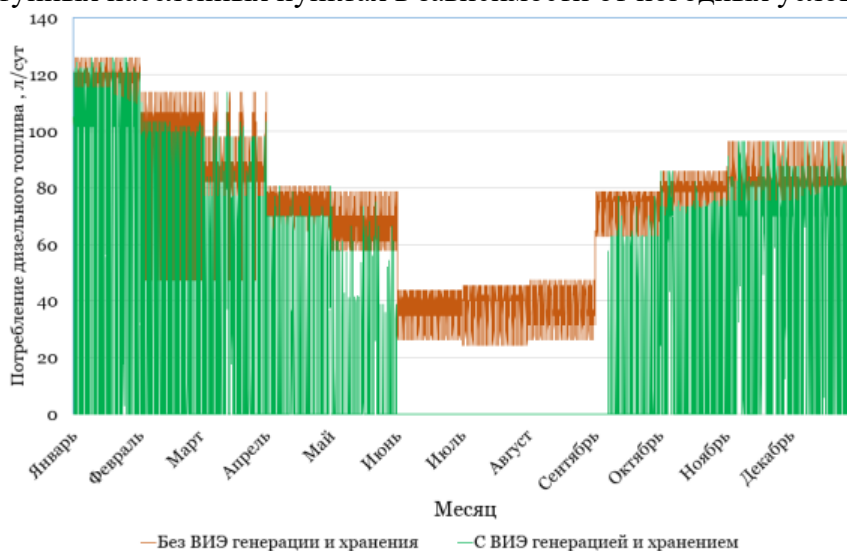


Рисунок 2. Зависимость суточного потребления дизельного топлива от времени.

Расчеты по оценке экономии затрат на энергоснабжение с предлагаемой системой показали, что избыточная энергия солнечной электростанции, направляемая на производство водорода посредством электролиза воды, позволяет полностью исключить использование дизельного топлива для генерации электроэнергии в летний период благодаря значительному превышению выработки электроэнергии СЭС по сравнению с потреблением населенного пункта.

В большинстве регионов с локальной энергогенерацией цена дизельного топлива колеблется в диапазоне 70-150 рублей за литр, однако встречаются территории с более высокой стоимостью. Объем экономии денежных средств при эксплуатации предложенной системы электроснабжения зависит от стоимости литра завозимого дизельного топлива и составляет от 30,5 до 65,5 млн руб. в год. (таблица 1).

Стоимость дизельного топлива, руб./литр	Экономия денежных средств, млн. руб. в год
70	30,5
90	39,3
110	48,0
130	56,7
150	65,5

Таблица 1. Объем экономии денежных средств в зависимости от стоимости дизельного топлива.

Таким образом, разрабатываемая АГЭК обеспечивает значительное снижение эксплуатационных расходов за счет уменьшения потребления дизельного топлива для генерации электроэнергии. Дополнительным преимуществом данной системы является применение водородной системы накопления энергии, которая позволяет сократить энергозатраты на поддержание температурного режима аккумуляторных батарей в зимний период, а также увеличить продолжительность хранения энергетических запасов.

Литература

[1] Модернизация объектов генерации в изолированных и труднодоступных территориях. – 2024. – URL: <https://minenergo.gov.ru/industries/power-industry/modernizatsiya-obektov-generatsii-v-izolirovannykh-i-trudnodostupnykh-territoriyakh>- (дата обращения: 15.03.2025).

Электрохимические свойства планарных анод-поддерживающих ТОТЭ с тонкоплёночными электролитным и буферным слоями, полученными методом аэрозольного осаждения

К.В. Милинский¹, Н.В. Лысков², Г.В. Нечаев², В.Е. Пуха²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Россия

Electrochemical properties of planar anode-supported SOFCs with thin-film electrolyte and buffer layers obtained by aerosol deposition

K.V. Milinskiy¹, N.V. Lyskov², G.V. Nechaev², V.E. Pukha²

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, 119991, Moscow, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Russia

e-mail: chemo1303@yandex.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.55

Согласно прогнозам Международного энергетического агентства, к концу этого десятилетия мировая выработка электроэнергии на основе возобновляемых источников энергии достигнет более 17 000 ТВт·ч, что почти на 90% больше, чем в 2023 году [1]. Одной из технологий, способствующей переходу на возобновляемую энергетику, является топливный элемент, в частности твёрдооксидный топливный элемент (ТОТЭ), из-за своего высокого КПД и возможности использовать различные виды топлива. Основные тенденции развития ТОТЭ заключаются в снижении рабочей температуры и повышении удельной мощности. Одним из важных технологических подходов к снижению рабочей температуры и общего сопротивления топливных элементов является переход от электролит- к анод-поддерживающей конструкции [2].

Из множества технологий нанесения тонкоплёночных покрытий метод аэрозольного напыления обладает рядом преимуществ, которые заключаются в возможности формирования функциональных покрытий при комнатной температуре и использовании среднего вакуума (100 – 1000 Па). Таким образом, применение данного метода для создания ТОТЭ экономически может увеличить его конкурентоспособность на рынке твердотельных электрохимических устройств [3].

Целью данной работы было создание модельного образца планарного твёрдооксидного топливного элемента (ТОТЭ) анод-поддерживающей конструкции с применением метода аэрозольного осаждения в вакууме, а также исследование его электрохимических характеристик. В качестве несущей основы модельного элемента был использован керметный материал, состоящий из оксида никеля (NiO) и диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ – YSZ), взятые в массовых соотношениях 60/40. Слой твёрдого электролита YSZ и буферный слой из диоксида церия, допированного оксидом гадолиния ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ – GDC), были нанесены методом аэрозольного осаждения в вакууме с последующим совместным спеканием. Катодный материал на основе кобальтито-феррита лантана-стронция $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) был нанесён методом трафаретной печати. В результате

был получен анод-поддерживающий топливный элемент следующего состава (в скобках указано массовое соотношение компонентов):

NiO-YSZ (60/40) / YSZ / GDC / LSCF-GDC (60/40) / LSCF.

Исследование электрохимических характеристик модельного образца ТОТЭ проводили в керамической измерительной ячейке Probostat (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 600-900°C. В качестве топлива использовалась аргоно-водородная смесь, окислителем являлась азотно-кислородная смесь. В качестве токовых коллекторов использовались платиновые электроды. Были измерены вольтамперные и мощностные характеристики. Топливная ячейка данной конструкции показывает удельную мощность до 300 мВт/см² при 900 °С.

Полученный образец также был исследован методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата-гальваностата Р-50Х (ООО «Electrochemical Instruments», Россия), оснащенного модулем анализатора частотных характеристик. Измерения импеданса проводили в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц в интервале температур 600-900°C. Были получены данные о влиянии концентрации газовых реагентов в топливных смесях на мощностные характеристики и величины омического и поляризационного сопротивлений топливного элемента. После измерений электрохимических характеристик образцов была проанализирована микроструктура их функциональных слоёв (рис. 1) методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные результаты показали перспективность использования метода аэрозольного осаждения в вакууме для нанесения электролитного и буферного функциональных слоев с последующим совместным спеканием для создания анод-поддерживающих ТОТЭ.

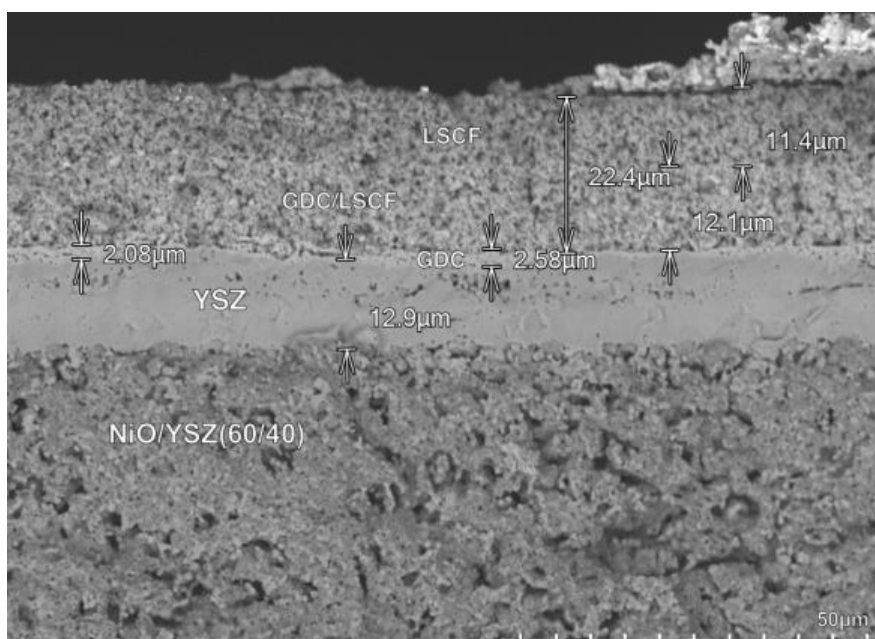


Рисунок 4. РЭМ-изображение микроструктуры образца ТОТЭ.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Литература

- [1] IEA (2024), Renewables 2024, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/renewables-2024>, Licence: CC BY 4.0.
- [2] Yu.O. Dobrovolskiy et al., "Electrochemical performance of the Pr₂CuO₄-based cathode materials in planar anode-supported IT-SOFCs", *J. Solid State Electrochem.*, <https://doi.org/10.1007/s10008-025-06309-x>, (2025).
- [3] I.S. Erilin et al., "Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells", *Materials Letters*, vol. 266, 127439, (2020).

Повышение эффективности работы энергоустановки на твердооксидных топливных элементах при работе в режиме полной утилизации топлива

Г.В. Мусатов^{1,2}, И.Н. Бурмистров¹, А.У. Шарафутдинов¹, С.И. Бредихин¹

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

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д.9

Improving the efficiency of a solid oxide fuel cell power plant when operating in full fuel utilization mode

G.V. Musatov^{1,2}, I.N. Burmistrov¹, A.U. Sharafutdinov¹, S.I. Bredikhin¹

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

²Moscow Institute of Physics and Technologies (National Research University), 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9

e-mail: musatov.gv@phystech.edu

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.56

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются высокоэффективными генераторами электроэнергии. Такие топливные элементы (ТЭ) имеют ряд преимуществ перед классическими генераторами, важнейший из которых – коэффициент полезного действия (КПД).

Теоретически ТОТЭ имеют высокий КПД, но на практике достижимый КПД существенно ниже. На рисунке 1 слева приводится энергетическая диаграмма ТОТЭ, работающего в стандартном для энергоустановок на ТОТЭ режиме, характеризующемся однократным проходом топлива через батарею ТОТЭ. Суммарная площадь всех областей на диаграмме определяется наивысшей теплотой сгорания топлива. При этом, доля энергии, преобразуемой в электрическую (зеленая), ограничена потерями на теплоту конденсации выхлопной воды (голубая), теплоту реакции окисления топлива (красная), джоулево тепло (оранжевая) и энергию, запасенную в выхлопе вследствие неполного дожигания топлива в ТОТЭ (серая).

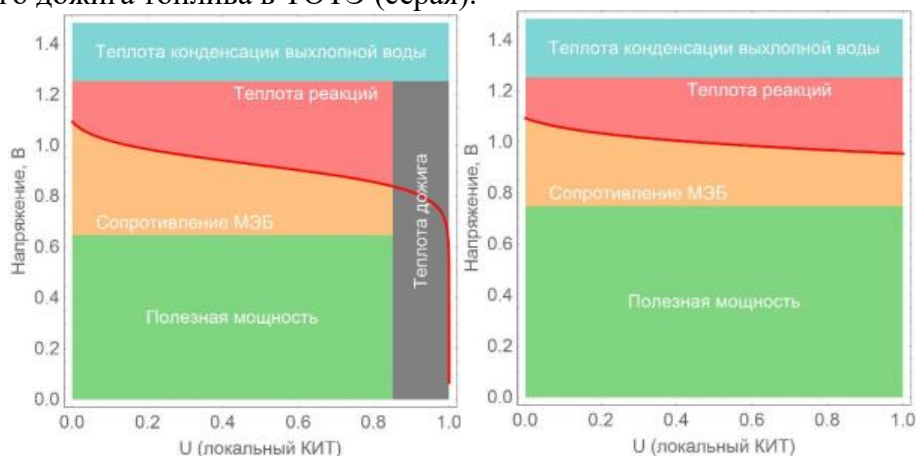


Рисунок 1. Диаграмма энергетических потерь ТОТЭ, работающего на водороде в стандартной режиме (слева) и в режиме полной утилизации топлива (справа).

Для повышения КПД в установках на ТОТЭ стараются работать в режиме, обеспечивающем максимально возможную утилизацию топлива, что приводит к обеднению топливной смеси, и снижению напряжения на ТОТЭ (красная кривая), что, в свою очередь, приводит к снижению эффективности работы энергоустановки. Дополнительным недостатком высокой утилизации топлива в батарее является неоднородность распределения тока нагрузки в плоскости топливного элемента и, как следствие, снижение эффективности его работы. Стоит отметить, что коэффициент использования топлива (КИТ) на практике не превышает 85%, что автоматически снижает полный КПД установки.

Для снижения негативного влияния вышеописанных факторов нами была предложена новая схема работы ТОТЭ с замкнутой топливной магистралью. В таком режиме нет задачи увеличения КИТ в батарее, поскольку после батареи топливная смесь направляется не в выхлоп, а последовательно в модули очистки топливной смеси от продуктов реакции и обогащения до исходного состояния, а затем повторно направляется в батарею ТОТЭ. Такой подход позволяет добиться полной утилизации топлива, при этом топливная смесь не обедняется, что повышает эффективность его использования (Рисунок 1 справа)

В данной работе были проведены исследования поведения ТЭ при переходе на режим работы с замкнутой топливной магистралью на образцах ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции размером 50х50 мм.

Исследования работы ТЭ в условиях моделирующих условия работы в режиме с замкнутой топливной магистралью (низкая утилизации топлива) показали, что рост измеренного КПД зависит от утилизации топлива в батарее ТОТЭ и соответствует расчетным значениям. Дополнительным следствием работы ТЭ в условиях обогащенной топливной смеси стало повышение стабильности электрохимических характеристик ТОТЭ.

Влияние природы порообразователя на морфологию и микротвердость анодных керметов NiO-YSZ

Г.В. Нечаев¹, Н.П. Девянина^{1,2}, К.С. Напольский², Н.В. Лысков¹

¹*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.,
пр. Академика Семенова, д. 1*

²*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, ул. Ленинские
горы, д. 1, стр. 3*

Influence of the nature of the pore-forming agent on the morphology and microhardness of NiO-YSZ anodic cermets

G.V. Nechaev¹, N.P. Devyanina^{1,2}, K.S. Napolskii², N.V. Lyskov¹

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Academician Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Leninskie Gory 1/3,
Moscow, 119991, Russia*

e-mail: nechaevgv@icp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.57

Пористые керметы Ni-Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (Ni-YSZ) являются основными анодными материалами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Они удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к анодам:

- никель является активным катализатором электрохимического окисления водорода и углеводородных топлив и обладает высокой электронной проводимостью;
- кубический ZrO₂, стабилизированный 8 мол. % оксида иттрия, обеспечивает высокую ионную проводимость композитного материала и препятствует агломерации частиц металлического никеля.

Помимо высоких электрохимических характеристик, кермет Ni-YSZ отличается высокой механической прочностью, что позволяет применять его в качестве несущей основы как планарной, так и трубчатой конструкций ТОТЭ. Для дальнейшего усовершенствования характеристик анодного кермета необходимо увеличение удельной площади трехфазной границы, которое непосредственно связано с микроструктурой материала, в частности с микропористостью [2-3].

В представленной работе нами исследовано влияние на микроструктуру анодного кермета двух порообразователей углеродной природы: сажи Vulcan (Cabot Corp., США) и сажи Carbon Black (Gelon, Китай). Выбор этих порообразователей обусловлен их однородной микроструктурой с узким распределением частиц по размерам и способностью образовывать меньшее количество газообразных продуктов при выгорании по сравнению с рисовым крахмалом и прочими полимерными материалами. Это дает основания ожидать образования пористой структуры, характеризующейся однородным распределением пор. Образцы керметов изготавливали в виде дисков диаметром 23±0.5 мм (диаметр указан после спекания) путем прессования смеси порошков NiO-YSZ (60/40 масс. %) и заданного количества порообразователя с последующим спеканием при температуре 1300 °С в течение 4 часов. Спеченные образцы исследовали методом растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi TM4000Plus с последующей обработкой РЭМ-изображений с

помощью программы ImageJ для оценки пористости. Кроме того, для аттестации механических свойств полученных образцов керметов проводили измерения их микротвердости по методу Виккерса.

Обобщенные результаты измерения пористости и микротвердости полученных керметных образцов представлены в таблице 1. За исключением выпадающей точки для образца с содержанием порообразователя Vulcan 10%, пористость образцов увеличивается по мере увеличения содержания порообразователя. Согласно данным РЭМ (рис. 1), во всех случаях образуется связанная структура пор диаметром 1.2–1.8 мкм. При повышенном содержании порообразователя (10–12%) появляются также более крупные поры диаметром до 3.5 мкм. Вместе с тем микротвердость образцов снижается по мере увеличения содержания порообразователя. Таким образом, по совокупности характеристик пористости и микротвердости для последующего создания анод-поддерживающих ТОТЭ наиболее перспективным керметом является состав, содержащий 6–8 масс. % сажи Vulcan в качестве порообразователя.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25–29–00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

Таблица 1. Пористость и микротвердость анодных керметов, полученных при введении сажи Vulcan и Carbon Black в качестве порообразователей.

Тип порообразователя и его содержание, масс. %	Пористость, %	Микротвердость, ГПа
Carbon Black, 2.5%	24.6	1.37
Carbon Black, 3%	26.0	2.26
Vulcan, 6%	37.9	2.17
Vulcan, 8%	42.8	1.87
Vulcan, 10%	36.9	1.35
Vulcan, 12%	56.4	1.11

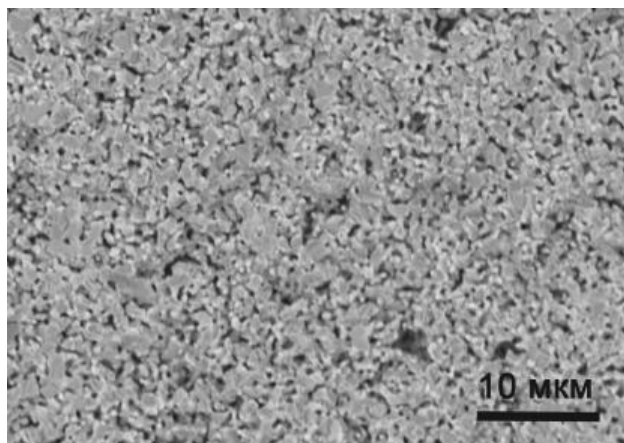


Рисунок 1. РЭМ-изображение скола кермета NiO-YSZ, содержащего 8 масс. % сажи Vulcan.

Литература

- [1] Y. Liu, Z. Shao, T. Mori, S.P. Jiang, “Development of nickel-based cermet anode materials in solid oxide fuel cells—Now and future”, *Mater. Rep.: Energy*, vol.1, N1, pp. 100003-100020 (2021).
- [2] B.S. Prakash, S.S. Kumar, S.T. Aruna, “Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review”, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol.36, pp.149-179 (2014).
- [3] J.H. Yu, G.W. Park, S. Lee, S.K. Woo, “Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode”, *J. Power Sources*, vol.163, N2, pp. 926-932 (2007).

Покрyтия из карбида вольфрама на пористых электродах для применения в электрохимических устройствах

С.Ю.Рачко, Е.А.Рубан

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31 к. 4

Tungsten carbide coatings on porous electrodes for application in electrochemical devices

S.Yu.Rachko, E.A.Ruban

IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31-4

e-mail: stepan.rachko@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.58

Одним из ответственных узлов в электрохимических устройствах проточной конструкции является электрод, а именно материал поверхности и его конфигурация. Для электродов применимо малое количество материалов из-за большого количества требований: длительная химическая стойкость под поляризацией, достаточная механическая прочность, доступность и удовлетворительная стоимость, высокая эффективность в целевом процессе и др. [1].

Для придания специальных свойств электродам возможна предварительная модификация их поверхности, например, термическим отжигом в атмосфере кислорода, обработка плазмой и др. В данной случае возможно задать удельную площадь и электрохимически активную площадь поверхности, а также придать поверхности функциональные свойства, например, гидрофильность. Осаждение функциональных материалов на поверхности электрода различными методами может облегчить протекание целевой электрохимической реакции [2].

В работе получены осадки системы W-C на углеродных носителях (углеродной бумаге, войлоке и высокоплотном графите) методом химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама WF_6 , водорода H_2 и пропана C_3H_8 в вакуумном реакторе с горячей стенкой при температурах от 500 до 600 °C [3]. Исследованы редокс-реакции на модифицированных электродах в водных растворах 1M H_2SO_4 , 0.1M Na_2SO_4 , 1M NaOH. После на образцах с карбидом вольфрама были получены наночастицы платины из водного раствора 0.01 M K_2PtCl_4 в 0.5 M H_2SO_4 при 22 ± 2 °C и исследованы морфология, элементный и фазовый состав поверхностных слоев [4].

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Ahmed Sajid et al. "A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte", *Int J Energy Res.*, 1–36, (2022).
- [2] Zhangxing He et al. "Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst", *Chemical Engineering Journal*, vol.427, 131680, (2022).
- [3] Dushik V.V. et al. "The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes", *Materials Letters*, vol.228., N.10., 164-167, (2018).
- [4] D. A. Khanin, V. V. Kuznetsov, D. D. Makhno et al. "Synthesis of Pt(WC) catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) by platinum deposition under open circuit conditions", *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 60, N. 12, 957–968, (2024).

Окисление и проводящие свойства токовых коллекторов ТОТЭ/ТОЭЛЭ из ферритной хромистой стали AISI 439

С.Д. Родионова, Н.В. Деменева, Д.А. Агарков, Е.А. Соловьева, А.И. Иванов, С.И. Бредихин

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

Oxidation and electrical behavior of interconnectors made of AISI 439 for SOFC/SOEC applications

S.D. Rodionova, N.V. Demeneva, D.A. Agarkov, E.A. Solovyova, A.I. Ivanov, S.I. Bredikhin

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

e-mail: rodionova@issp.ac.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.59

Токовые коллекторы (ТК) являются важной составляющей конструкции батарей ТОТЭ/ТОЭЛЭ. Они выполняют функцию разделения газовых пространств и газовых потоков, а также обеспечивают электрический контакт между соседними ячейками. Материал для их изготовления должен отвечать следующим требованиям: совпадение коэффициентов теплового расширения (КТР) токового коллектора и электролита ($10,5 - 13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); допустимые значения сопротивления на единицу площади до $100 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$; химическая стабильность в окислительной атмосфере воздушной камеры; хорошая обрабатываемость. В качестве материалов ТК чаще всего используют ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома 18–24 масс.%, такие как Crofer 22 APU(H) (Германия), AISI 441(США/Китай), ZMG 232 (Япония), Sanergy HT(Швеция). В прошлых работах [1,2] исследовали новую отечественную сталь X24, которая является аналогом Crofer 22 APU. Данная сталь полностью соответствует требованиям, предъявляемым к материалам ТК, однако ее производство является дорогостоящим. Целью данной работы является исследование возможности использования доступной бюджетной китайской стали AISI 439 в качестве материала токовых коллекторов батарей ТОТЭ/ТОЭЛЭ.

Исследование химического состава методом времяпролетной масс-спектрометрии (TOF.SIMS⁵) показало малое содержание нежелательных примесей (C, Si, Al); содержание хрома в стали в среднем составляет ~18% (таблица 1). Дилатометрические испытания на Linseis L75 в атмосфере аргона показали, что КТР лежит в допустимых пределах и составляет $12,70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 1. Химические составы сталей Crofer 22 APU и AISI 439, % масс.

	Fe	C	Cr	Mn	Si	Ti	S	P	Al
Crofer 22APU	осн.	0,002	22,72	0,51	0,010	0,07	0,02	0,004	0,01
AISI 439	осн.	0,002	17,52	0,30	0,002	0,09	0,01	0,062	0,03

Аттестацию стали проводили измерением во времени удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор – электрод в модельных условиях воздушной камеры (в модельных условиях ТОТЭ на воздухе, в контакте с катодным материалом LSM при постоянной токовой нагрузке $0,5 \text{ А/см}^2$ и температуре 850°C). Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры и рентгенофазовый

анализ состава оксидных пленок на поверхности стали AISI 439 после испытаний показали, что на поверхности стали образуются пленки такого же состава, что и на Crofer 22 APU – Cr_2O_3 , $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. Известно, что окалина приводит к деградации поверхностного сопротивления перехода ТК-электрод, а летучие оксиды и гидроксиды хрома, испаряющиеся с поверхности стали, в процессе работы батарей приводят к отравлению материала катода [3]. По этой причине ТК из нержавеющей хромистых сталей не используют без защитных барьерных покрытий. Для аттестации токовые коллекторы из AISI 439 покрывали защитным никелевым покрытием [4].

На рисунке 1 представлены зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов электрод–ТК без покрытия (а) и с защитным никелевым покрытием (б) в модельных условиях воздушной камеры.

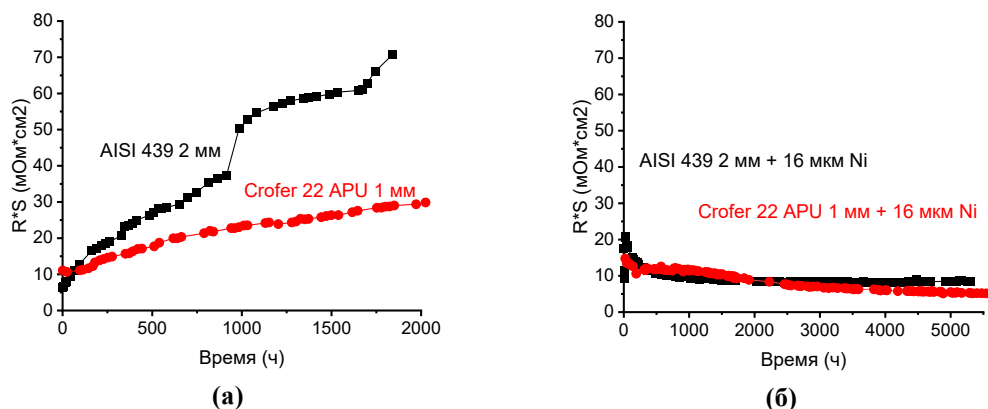


Рисунок 1. Зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов электрод/стальной токовый коллектор без покрытия (а) и с покрытием (б).

Как видно из рисунка 1 – нанесение защитного никелевого покрытия позволяет предотвратить деградацию сопротивления и поддерживать низкие значения $\sim 9 \text{ mOM} \cdot \text{cm}^2$ в течение достаточно длительных времен эксплуатации – более 5000 ч.

Кинетику окисления AISI 439 в воздушной и топливной камерах ТОТЭ изучали методами термогравиметрии на воздухе и в атмосфере 96% Ar + 4% H_2 , при температурах 850 и 800 $^{\circ}\text{C}$ и влажности 3% в течение 75ч. Присутствие влаги в топливной смеси приводит к окислению стали в процессе работы ТОТЭ в анодной камере; величина привеса для AISI 439 составляла 2,70 mg/cm^2 и 1,21 mg/cm^2 в 96% Ar + 4% H_2 при температурах 850 $^{\circ}\text{C}$ и 800 $^{\circ}\text{C}$, а привес на воздухе – 10,26 mg/cm^2 и 0,95 mg/cm^2 при тех же температурах.

Литература

- [1] С.Д. Родионова, Н.В. Деменева, Е.А. Соловьева, А.И. Иванов, О.А. Когтенкова, С.И. Бредихин «Отечественная ферритная нержавеющая сталь для ТОТЭ и ТОЭЛЭ: состав, микроструктура, окисление», 10-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: сб. тр. Черноголовка, (18 – 21 сентября 2023), С. 248–249.
- [2] С. Д. Родионова, Н. В. Деменева, В. И. Орлов, О.А. Когтенкова, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин «Новая отечественная ферритная нержавеющая сталь X24 для применения в ТОТЭ и ТОЭЛЭ», Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение YOUNG ISC 2024: сб. тр. Санкт-Петербург, (03–06 декабря 2024), С. 125-126.
- [3] E.Konysheva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L.Singheiser, K. Hilpert «Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU», Journal of The Electrochemical Society. Vol.153.№.4. P. 765-773, (2006).
- [4] Н.В. Ледуховская, Г.В. Струков, С.И. Бредихин, Пат. 2465694 РФ, Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения.

Исследование особенностей формирования 3Д-печатью и физико-химических свойств электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ для среднетемпературного анод-несущего твёрдооксидного топливного элемента

А.Д. Фроленкова, А.С. Улихин, А.И. Титков

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,
Кутателадзе 18*

Study of the Formation Features by 3D Printing and Physicochemical Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ Electrolyte for Intermediate-Temperature Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells

A.D. Frolenkova, A.S. Ulichin, A.I. Titkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk,
Kutateladze, 18*

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.60

Твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками тока благодаря своей высокой эффективности и экологической безопасности. Многообещающим подходом в их производстве является использование 3Д-печати, позволяющей изготавливать изделия со сложной геометрией и микроструктурой с улучшенными функциональными свойствами [1]. Исследования взаимосвязей между составом, размерно-морфологическими характеристиками порошков исходных компонентов, а также условиями формирования и микроструктурой и электрохимическими свойствами изготовленных электролитов ТОТЭ имеют принципиальное значение, поскольку открывают возможности оптимизации их пористости, ионной проводимости и электролит-электродного интерфейса. Электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (GDC) является хорошей альтернативой традиционному материалу YSZ при переходе к среднетемпературной области благодаря более высокой ионной проводимости, устойчивости в восстановительной атмосфере, а также более низкой реакционной способности по отношению к большинству катодных материалов и устойчивости к образованию сульфидов и углерода [2].

Целью данной работы являлось исследование влияния массовой доли GDC в чернилах для 3Д-печати и температуры спекания на микроструктуру и электрохимические характеристики электролита GDC.

Нами были разработаны новые композиции чернил для печати с использованием жидкого помола порошка GDC в бисерной мельнице. Исследовано влияние массовой доли порошка GDC на реологические характеристики чернил; определена паста с оптимальными характеристиками для 3Д-печати. Произведена 3Д-печать электролитов с использованием лабораторного пневматического 3Д-принтера.

Была исследована микроструктура напечатанных электролитов после спекания при различных температурах: 1000°C, 1200°C и 1400°C. Для образцов, спеченных при 1400°C, наблюдается зависимость: увеличение массовой доли порошка в чернилах приводит к росту площади контакта зерен и увеличению визуальной плотности образцов.

Для электролитов, спеченных при 1000°C, было исследовано влияние массовой доли порошка GDC в чернилах на транспортные свойства электролитов GDC. Рассчитанные значения энергии активации проводимости и проводимостей при двух температурах приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Значения энергии активации проводимости и проводимостей при двух температурах для трех электролитов GDC, различных по массовой доле твердых частиц в чернилах для 3Д-печати

Образец	$E_{a_{tot}}$, (eV)	σ_{tot} при 500°C, ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	σ_{tot} при 600°C, ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
40% масс.	0.88	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$
50% масс.	0.55	$0.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
60% масс.	0.49	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$

Установлено, что увеличение массовой доли GDC в чернилах с 40 масс.% до 60 масс.% приводит к росту площади контакта зерен и увеличению плотности спеченных образцов электролитов, а также к увеличению ионной проводимости электролита в 50-100 раз.

Также было исследовано влияние температуры спекания на транспортные свойства электролитов GDC. Оба образца формировались с использованием чернил с массовой долей GDC 40%. Рассчитанные значения энергии активации проводимости и проводимостей при двух температурах приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Значения энергии активации проводимости и проводимостей при двух температурах для двух электролитов GDC, спеченных при температурах 1000°C и 1400°C.

Образец	$E_{a_{tot}}$, (eV)	σ_{tot} при 500°C, ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	σ_{tot} при 600°C, ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
1000°C	0.88	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$
1400°C	0.92	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$

Установлено, что увеличение температуры спекания с 1000°C до 1400°C приводит к увеличению удельной ионной проводимости в 800 раз за счет роста плотности, улучшения контакта между зернами и активации кислородных вакансий.

Данные значения чуть выше к приводимым в литературе [3] для поликристаллических образцов GDC, изготовленных твердотельной реакцией, спресованных и спеченных при 1400°C.

3D-печатью с последующим отжигом в 1400°C были получены плёнки электролита GDC толщиной 20мкм на пористом аноде NiO/GDC. Значение полной проводимости электролита (σ_{tot}) составило $3.16 \cdot 10^{-4}$ См/см при 500°C и $4.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 600°C.

Таким образом, методом струйной 3Д-печати могут быть сформированы как массивные электролитные заготовки, так и тонкие пленки электролитов на поверхности анода. При оптимальных условиях спекания из них могут быть сформированы газоплотные электролиты, показывающие значения ионной проводимости сравнимые или выше приводимых в литературе для соответствующих электролитов, изготовленных другими методами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8).

Литература

- [1] Anna Asmedianova, Inna Malbakhova, Olga Logutenko, Alexander Vorobyev, Tatiana Borisenko, Artem Bagishev, Alexander Titkov, A novel approach to tailoring the microstructure and electrophysical properties of Ni/GDC-based anodes by combining 3D-inkjet printing and layer-by-layer laser treatment, *Ceramics International*, Volume 50, Issue 8, 2024, Pages 13508-13516.
- [2] Farrukh, Akhyar M., *Cerium Oxide Nanostructures and their Applications.*, Functionalized Nanomaterials, 10.5772/63186, Chapter 3, 2016.
- [3] Chiodelli, G., Malavasi. Synthesis and characterisation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-y}$ polycrystalline and thin film materials. *Solid State Ionics*, 2005, Vol. 176, p. 1505–1512.

Синтез слоистых электродных материалов на основе ферритов лантана-стронция для симметричных электрохимических ячеек

В.А. Цвинкинберг¹, Е.В. Гордеев^{1,2}, Д.А. Осинкин^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20

² УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Synthesis of layered electrode materials based on lanthanum-strontium ferrites for symmetric electrochemical cells

V.A. Tsvinkinberg¹, E.V. Gordeev^{1,2}, D.A. Osinkin^{1,2}

¹ Institute of high-temperature electrochemistry UB RAS, 620066, Yekaterinburg, Academicheskaya st., 20

² Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Mira st., 19

e-mail: OsinkinDA@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.61

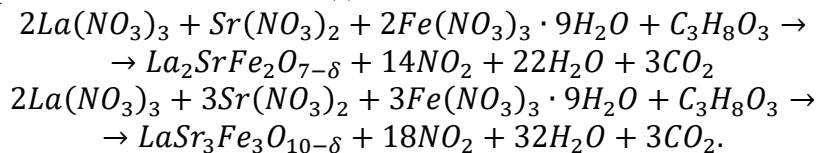
Электрохимические устройства на твердых электролитах рассматриваются в качестве альтернативы традиционным способам генерации электроэнергии (твердооксидные топливные элементы) и получения газов (твердооксидные электролизеры). В настоящее время подавляющим числом исследователей рассматривается структурный дизайн таких устройств, основанный на использовании никель-керамического электрода в качестве опоры (несущего слоя) всей электрохимической ячейки. В таком случае, формирование функциональных слоев происходит последовательно на несущий электрод. Такой подход значительно повышает затраты времени и ресурсов, но в ряде случаев дает значимый выигрыш в функциональных характеристиках элемента. Альтернативным подходом к изготовлению электрохимических ячеек является так называемая симметричная конфигурация, при которой несущим слоем является высокопроводящий электролит, а оба электрода имеют одинаковый химический состав. Такой подход позволяет значительно упростить технологические аспекты изготовления и снизить временные затраты на изготовление ячеек. Более того, симметричный дизайн ячеек подразумевает отказ от длительной стадии восстановления топливного электрода, что снижает время первого запуска, и возможность редокс циклирование обоих электродов для регенерации топливного электрода после работы с углеводородным топливом.

В силу специфики симметричной конфигурации ячейки, выбор материалов электролита и электродов ограничен. Как правило в качестве электролита используют высокопроводящие сложные оксиды на основе галлата лантана, а в качестве электродов редокс стабильные оксиды, преимущественно на основе феррита стронция.

Ранее, нами была предложена новая концепция химического дизайна электрохимической ячейки, которая заключается в сближении, вплоть до полной идентичности, ионного состава анода, катода и электролита. Такой подход стал возможен при использовании в качестве электролита высокопроводящего оксида $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ допированного железом и электродов на основе $(La,Sr)FeO_{3-\delta}$ допированных катионами галлия и магния. Целью данной работы было выполнить синтез электродных материалов на основе $(La,Sr)FeO_{3-\delta}$ со слоистой структурой различными методами: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), прямым осаждением и твердофазным синтезом.

Синтез составов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ (La_2SrFe_2) и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ (LaSr_3Fe_3) проводили глицерин–нитратным методом с использованием следующих реактивов: SrCO_3 (х.ч.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.), La_2O_3 (х.ч.), глицерин (ч.д.а.), азотная кислота (х.ч.).

Для удаления адсорбированной влаги и газов оксид редкоземельного элемента La_2O_3 был предварительно подвергнут обжигу на воздухе при температуре 1100°C в течение 10 ч. После чего оксид лантана и карбонат стронция были растворены в азотной кислоте. Необходимые количества исходных реагентов были рассчитаны в соответствии с реакциями образования сложных оксидов:



Глицерин использовали в качестве хелатирующего агента и органического топлива при пиролизе смеси прекурсоров в соотношении 5:14 к количеству азотной кислоты, которую использовали для растворения исходных реагентов. После пиролиза раствора глицерин–нитратного прекурсора, смесь подвергали термообработке при 1200 , 1300 и 1400°C , в течение 5 ч.

Синтез электродных материалов с помощью осадительного метода проводили путём добавления спиртового раствора щавелевой кислоты в азотнокислый раствор, содержащий катионы лантана, стронция и железа в необходимом соотношении. Оба раствора предварительно нагревали до 60°C . После добавления всего объёма раствора осадителя, полученную суспензию выдерживали в течение 4 ч на нагревательной плитке при постоянном перемешивании и температуре 60°C с последующим выпариванием маточного раствора в сушильном шкафу при температуре 80°C . Оставшийся после выпаривания порошок последовательно обжигали в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 10 ч, измельчали в ступке и повторно подвергали высокотемпературной обработке при температурах 1100 , 1200 , 1300 и 1400°C .

Твердофазный синтез La_2SrFe_2 и LaSr_3Fe_3 материалов проводили путём смешения и измельчения прекурсоров La_2O_3 (х.ч.), SrCO_3 (х.ч.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.) в шаровой мельнице со скоростью 300 об/мин в течение 1,5 ч в среде изопропилового спирта. Полученную смесь обжигали в муфельной печи при 1000°C в течение 10 ч с последующим повторным измельчением в аналогичных условиях. Для определения температуры образования ферритов со слоистой структурой, после повторного измельчения порошок подвергали высокотемпературной обработке при температурах 1100 , 1200 , 1300 , 1400 и 1450°C .

Дифрактограммы синтезированных материалов были получены с помощью D/MAX-2200 (Rigaku) представлены на рисунке 1. При температуре обжига меньше 1300°C для всех методов синтеза и составов, образцы представляют из себя полифазную систему с различным массовым соотношением как сложноокисдных примесей, так и остатков непрореагировавших прекурсоров. После достижения температуры 1300°C основной фазой становятся $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ или $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, а дальнейшее повышение температуры уменьшает количество примесных фаз.

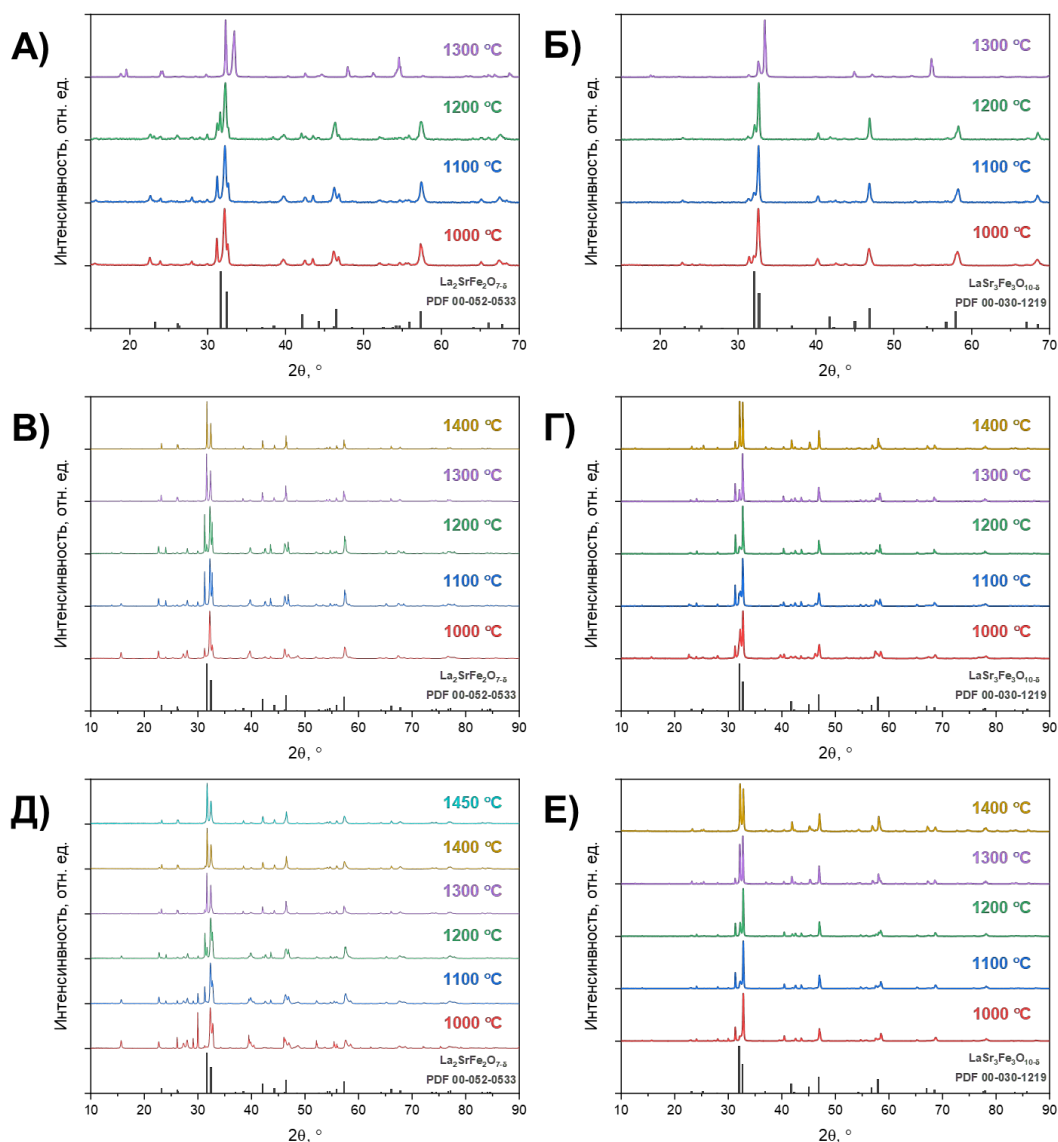


Рисунок 1. Дифрактограммы электродных материалов составов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ (слева) и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ (справа) при различной температуре обжига, полученные: а) и б) глицин-нитратным; в) и г) осадительным; д) и е) твердофазным методом синтеза.

Исходя из результатов настоящей работы, оптимальным методом синтеза электродных слоистых материалов на основе ферритов лантана-стронция является твердофазный метод, так как он позволяет получать сложные оксиды с наименьшим количеством примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>

Влияние различных методов активации на электрохимические свойства катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

В.А. Цвинкинберг¹, Т.Ю. Жуланова¹, А.А. Кольчугин¹, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20

² УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

The effect of various activation methods on the electrochemical properties of cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells

V.A. Tsvinkinberg¹, T.Yu. Zhulanova¹, A.A. Kolchugin¹, E.Yu. Pikalova^{1,2}

¹ Institute of high-temperature electrochemistry UB RAS, 620066, Yekaterinburg, Academicheskaya st., 20

² Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Mira st., 19

e-mail: Byako007@gmail.com

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.62

Исследования в области твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) важны для развития альтернативной энергетики. ТОТЭ обладают рядом преимуществ перед другими типами топливных элементов такие как компактность, отсутствие в конструкциях вредных материалов, возможность использования широкого ряда топлив и высокая эффективность преобразования энергии топлива в электроэнергию. Снижение рабочих температур таких устройств требует разработки новых материалов электродов. Среди таких выделяются катоды со структурой Раддлсдена-Поппера (РП), благодаря уникальной слоистой структуре обладающие как высокими значениями общей электропроводности, так и быстрым кислородным транспортом. В современных исследованиях большое внимание уделяется методам активации электродов [1], позволяющим значительно расширить зону электрохимической реакции за счет увеличения трехфазной границы и, следовательно, эффективность электродов, особенно при сниженных температурах. Одним из таких методов является инфильтрация солей празеодима в пористую структуру воздушного электрода [2].

В настоящей работе были изучены различные способы активации электродов на основе РП фазы $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ (PCNCO04), исследованной нами ранее [3]. Материал PCNCO04 был синтезирован цитрат-нитратным методом. Для удаления адсорбированной влаги карбонаты празеодима $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ (Х.Ч.) и кальция CaCO_3 (Ч.), а также оксид меди CuO (Ч.) сушились при температуре 180 °С в течении 5 ч. Далее карбонаты и оксид меди растворяли в азотной кислоте HNO_3 (Х.Ч.), после чего к полученному раствору добавляли водный раствор ацетата никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Х.Ч.). Коллектор $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ был синтезирован глицерин-нитратным методом. Для удаления адсорбированной влаги и газов оксид редкоземельного элемента La_2O_3 (Х.Ч.) был предварительно подвергнут обжигу на воздухе при температуре 1100 °С в течение 10 ч. Далее был растворён в азотной кислоте, после чего к полученному раствору добавляли водный раствор ацетата никеля и нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Ч.).

Лимонную кислоту и глицерин использовали в качестве хелатирующего агента и органического топлива при пиролизе смеси прекурсоров в соотношении 1:1 и 5:14 соответственно, к количеству азотной кислоты, которую использовали для растворения

исходных реагентов. После пиролиза растворов нитратных прекурсоров, смеси подвергали термообработке при 1050 °С и 1100 °С в течение 5 ч.

Электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) синтезировали твердофазным методом. Карбонат церия $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ (Х.Ч.) и оксид самария Sm_2O_3 (Х.Ч.) подвергали помолу в планетарной мельнице с добавлением изопропилового спирта в течение 1.5 часов со скоростью оборотов 300 гр. Далее полученную шихту при 1100 °С, в течение 5 ч. После чего прессовали и спекали образцы при 1600 °С течение 5 ч. Относительная плотность SDC подложек, полученных при использовании такого способа формирования, составила 97 %. Для РФА часть подложки растирали до размера частиц менее 1 мкм.

Аттестацию материалов методом рфа с использованием диффрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в излучении $\text{CuK}\alpha$ в интервале углов 2θ равном 25 – 80° с шагом 0.02° и 5 сек в каждой точке. Рентгенограммы полученных однофазных материалов представлены на Рис.1.

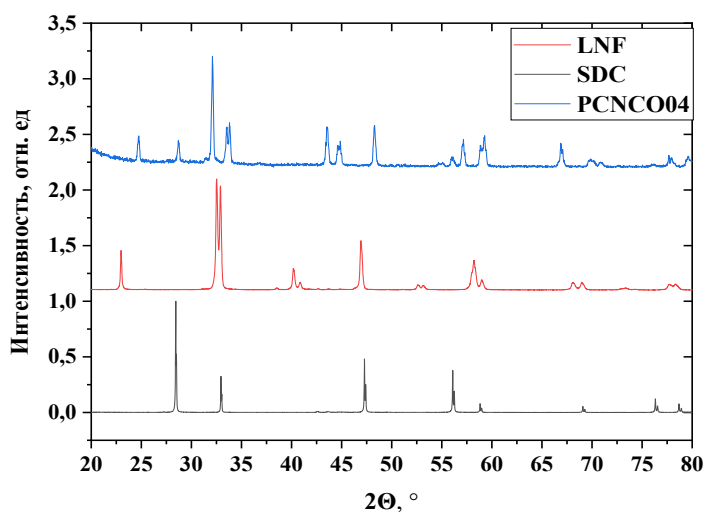


Рисунок 1. Рентгенограммы синтезированных образцов.

Методом окрашивания были изготовлены симметричные ячейки с электродами двух видов. Для электродов первой группы формировали пористый функциональный слой PCNCO04 толщиной 30 мкм, пре-синтезированный при 1050 °С, 2 часа, который затем активировали в 1 – 3 цикла последовательной пропиткой 2М раствором $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в спирте при 60 °С с последующей термообработкой при 600 °С с выдержкой в 1 час. Далее поверх функционального слоя наносили коллектор LNF, к которому предварительно было добавлено 3 мас. % мелкодисперсного CuO для снижения температуры спекания до 950 °С, с целью максимально сохранить структуру внесенного катализатора и, одновременно, обеспечить удовлетворительную адгезию коллектора и его проводимость. Присутствие коллектора необходимо, так как при высоком содержании катализатора (34 мас. % после 3 циклов активации и 42 % после 4 циклов активации) может ухудшаться слоевая проводимость электрода из-за появления на поверхности низкопроводящей пленки оксида празеодима. Для сравнения был изготовлен однослойный PCNCO04 электрод и электрод с PCNCO04 функциональным слоем и с LNF коллектором. Для второй группы электродов на поверхность SDC подложки наносили слой SDC с добавлением 30 мас. % крахмала в качестве порообразователя. Слой припекали при 1200 °С и активировали в 3 цикла последовательной пропиткой 2М раствором $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ аналогично электродам первой группы. В качестве коллектора наносили PCNCO04 и припекали при 1050 °С.

Характеристики электродов исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии в интервале температур 600 – 850 °С с использованием электрохимической станции, состоящей из частотного анализатора SI-1260

(Великобритания) и электрохимического интерфейса SI-1287 (Великобритания). На Рис. 2 представлены зависимости Аррениуса поляризационной проводимости ($1/R_p$) исследуемых электродов.

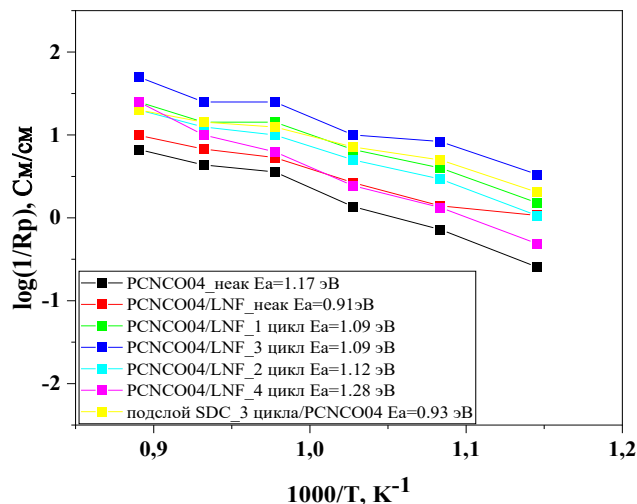


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационной проводимости ($1/R_p$) исследуемых электродов с активацией и без активации.

Активация функционального слоя PCNCO04 способствует улучшению поляризационных характеристик до содержания активатора 34 мас. %, при дальнейшей активации характеристики снижаются вследствие значительного снижения пористости электрода. Минимальное значение поляризационного сопротивления (R_p) соответствует электроду с функциональным слоем PCNCO04, прошедшим 3 активации, ($0.30 \Omega \text{ см}^2$ при 600°C) и электроду с PCNCO04 на пористом SDC подслое, активированном празеодимом ($0.49 \Omega \text{ см}^2$ при 600°C). Для не активированного PCNCO04 электрода без коллектора и с коллектором были получены значения 3.93 и $0.93 \Omega \text{ см}^2$ при 600°C , соответственно. Испытания образцов при 600°C в течение 600 часов показали незначительную деградацию электродного отклика. Характеристики полученных электродов превосходят таковые электродов LNF-SDC, активированных висмутом из коллекторного слоя, разработанных группой для среднетемпературного ТОТЭ с тонкопленочным электролитом ($0.65\text{--}1.09 \Omega \text{ см}^2$) [4].

Таким образом, проведение активации оксидом празеодима позволило получить электроды, удовлетворяющие целевым показателям ТОТЭ при эксплуатации в пределах нижнего порога среднетемпературного интервала (при 600°C). Необходимо дальнейшее изучение влияние различного вида коллекторов с более низкой температурой припекания на электрохимическую активность электродов.

Литература

- [1] Kim S., Kim G., Manthiram A. // Sustainable Energy Fuels. 2021. V. 5. P. 5024-5037.
- [2] Лысков Н.В., Галин М.З., Напольский К.С., Росляков И.В., Мазо Г.Н. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 11. С. 670-678.
- [3] Zhulanova T.Yu., Filonova E.A., Ivanova A.S., Russkikh O.V., Pikalova E.Yu. // Solid State Sciences. 2024. V. 156. P. 107671.
- [4] E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin, L. Ermakova, N. Ereemeev, A. Farlenkov, A. Khrustov, E. Filonova, V. Sadykov, Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 32. P. 16947-16964.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00168. <https://rscf.ru/project/25-23-00168/>

Электрохимические свойства катодных материалов на основе
 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10-\delta}$ ($x=0.9; 1.1$)

М.А.Шадрина¹, Е.Е.Соломахина², К.С.Толстов¹, Д.И.Переверзев¹, А.Ю.Сунцов¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, Россия, ул.
Первомайская д.91

²Уральский федеральный университет, 620002, г.Екатеринбург, Россия, ул.Мира д.19

Electrochemical properties of cathode materials based on
 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10-\delta}$ ($x=0.9; 1.1$)

M.A. Shadrina¹, E.E. Solomakhina², K.S. Tolstov¹, D.I. Pereverzev¹, A.Yu. Suntsov¹

¹ Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620108,
Yekaterinburg, Russia, 91 Pervomaiskaya St.

² Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia, 19 Mira St.

e-mail: shadrina.ihim@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.63

Непрерывно растущий мировой спрос на электроэнергию и накопление экологических проблем требуют модернизации существующих энергосистем, а также развития новых альтернативных технологий, способных заменить традиционные источники энергии.

На сегодняшний день твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными источниками электроэнергии, преобразующими энергию химической реакции в электричество. Однако высокий рабочий диапазон температур (от 1073 до 1273 К) вызывает серьезные проблемы, такие как ускоренная деградация топливных ячеек и несовместимость механических характеристик компонентов, что ограничивает их промышленное применение. Понижение рабочих температур ТОТЭ может повысить их стабильность и уменьшить производственные затраты, что важно для широкого внедрения этой технологии. Однако это также приводит к увеличению омических и поляризационных потерь, что негативно сказывается на эффективности электродов, поскольку замедляет протекание окислительно-восстановительных реакций. Поэтому существует необходимость разработки новых катодных материалов, которые позволят снизить рабочую температуру топливных элементов, обеспечивая при этом высокую эффективность. В этом контексте представляют интерес соединения, относящиеся к фазе Раддлесли-Поппера с общей формулой $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (далее - РП), которые являются перспективным классом материалов благодаря сочетанию высоких коэффициентов диффузии кислорода, ионной проводимости и достаточной электронной проводимости. Согласно имеющимся литературным данным, фазы РП третьего порядка, такие как $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, демонстрируют высокую электронную проводимость [1,2].

Поэтому в рамках данной работы было проведено исследование взаимосвязи между особенностями кристаллической структуры, электротранспортными и электрохимическими свойствами электродов, на основе РП соединений $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{10-\delta}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{10-\delta}$ в контакте с кислород-проводящим электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC).

Сложные оксиды $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{10-\delta}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{10-\delta}$ были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Обжиг образцов проводили при 1373 К в течение 72

часов в атмосфере воздуха с промежуточными перетираниями. После заключительной стадии следовало медленное охлаждение до комнатной температуры.

Материал электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) был получен методом химического осаждения из раствора. Полученную осадением, высушенную смесь оксидов тщательно перетирали в ступке, прессовали с помощью одноосного пресса и отжигали в течении 10 часов при 1073 К. Для определения фазового состава и проведения структурных исследований съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$, шаг 0.02°). Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 4.0» и уточнены методом Ле-Бейла в программе «FullProf». Общую электропроводность исследуемых оксидов измеряли с помощью 4-х контактного метода на воздухе в интервале температур 298 – 1223 К. Характеристики электродов исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М.

По данным рентгеновской порошковой дифракции была подтверждена однофазность полученных образцов, а рентгенограммы были проиндексированы в рамках орторомбической элементарной ячейки (пр. гр. $P12_1/C1$). Замещение никеля на кобальт приводит к немонотонному уменьшению параметров элементарной ячейки, связанное с размерным фактором. В результате измерения электропроводности были получены температурные зависимости общей электрической проводимости оксидов на воздухе. Введение кобальта в подрешетку никеля в сложных оксидах $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$ увеличивает содержание кислорода и приводит к образованию $\text{Co}_{\text{Ni}}^\bullet$, которые выступают в роли ловушек для наиболее подвижных носителей заряда (электронных дырок), тем самым уменьшая электропроводность.

Электрохимические исследования электродов проводили на симметричных ячейках с SDC электролитом диаметром 1.2 см и толщиной 0.05 см. На обе стороны электролита SDC наносили шликерные смеси на основе $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{10-d}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{10-d}$ с площадью 0.25 см². Припекание ячеек проводили при температуре 1473 К в течение 10 часов, убедившись в химической совместимости компонентов симметричной ячейки. Спектры импеданса регистрировали с использованием двухконтактного метода в потенциостатическом режиме, охватывающем частотный диапазон от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 20 мВ при температурах от 873 до 1073 К в воздухе. Анализ функций распределения времен релаксации при различных температурах указывает на то, что в полученных спектрах импеданса можно выделить до пяти вкладов: 1) сопротивление электролита (R_1); 2) перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_2); 3) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_3); 4) перенос заряда через межфазную границу электрод/коллектор тока (R_4); 5) поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Основным вкладом в поляризационное сопротивление всех исследуемых ячеек во всем исследованном интервале температур является перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_3).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №25-19-00917.

Литература

- [1] Vibhu V., Rougier A., Nicollet C. Flura A., Fourcade S., Penin N, Grenier J. C, J.M. Bassat. “ $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$: A new promising oxygen electrode material for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 317, 184–193 (2016).
- [2] Bergera C., Buchera E., Eggera A., Schrödl N., Lammer J., Gspan C., Merkle R, Grogger W., Maier J, Sitte W. “Oxygen surface exchange kinetics and electronic conductivity of the third order Ruddlesden-Popper phase $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{10-d}$ ”, *Solid State Ionics*, 348 (2020).

Равновесие дефектов и спиновых состояний в сложных оксидах на основе
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

А.М.Шаламова¹, Д.А.Шишкин², А.Ю.Сунцов¹

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

²*ИФМ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Софьи Ковалевской, д.18*

Equilibrium of defects and spin states in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based oxide materials

A.M.Shalamova¹, D.A.Shishkin², A.Y.Suntsov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomayskaya, 91*

²*Institute of Metal Physics UB RAS, 620108, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Sofia Kovalevskaya, 18*

e-mail: shalamova@ihim.uran.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.64

Сложный оксид $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) широко известен как перспективный материал для керамических газоплотных кислородпроводящих мембран и воздушных электродов твердооксидных топливных элементов. Одним из основных ограничений, сдерживающих его практическое применение, является переход из кубической в гексагональную фазу, что сопровождается деградацией функциональных свойств, таких как электропроводность и проницаемость кислорода. Одним из способов стабилизации структуры является частичное замещение ионов В-подрешетки более стабильными катионами, имеющими такой же или меньший заряд для достаточного количества кислородных вакансий. Одним из наиболее удачных допантов, удовлетворяющих таким требованиям, является алюминий.

В данной работе были синтезированы соединения BSCF и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCAF), кристаллизующиеся в кубической симметрии (пространственная группа $Pm3m$). Содержание кислорода исследовано сочетанием йодометрического и кулонометрического титрования, а также термогравиметрии. Результирующие массивы данных представлены на рисунке 1 в виде функциональных зависимостей содержания кислорода в оксиде от его парциального давления в газовой фазе и температуры. На основе полученных данных разработана модель дефектной структуры, учитывающая реакции образования кислородных вакансий, диспропорционирования зарядовых состояний кобальта и наличие неэквивалентных кислородных позиций с различным катионным окружением. Показано, что введение алюминия существенно снижает содержание кислорода, способствуя формированию кислородных вакансий, а также стабилизирует кубическую фазу при высоких температурах.

Разработанная модель дефектной структуры может быть успешно применена для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости исследуемых соединений. Благодаря данному подходу становится возможным количественный анализ зарядовых и спиновых состояний ионов переходных металлов. Поскольку при выбранных условиях исследуемые соединения проявляют парамагнитные свойства, то

для описания их магнитной восприимчивости позволяет использовать закон Кюри–Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B (T - \Theta)} \quad (1)$$

где χ_0 — температурнезависимый вклад; Θ — температура Вейсса; N_A и k_B обозначают постоянные Авогадро и Больцмана соответственно.

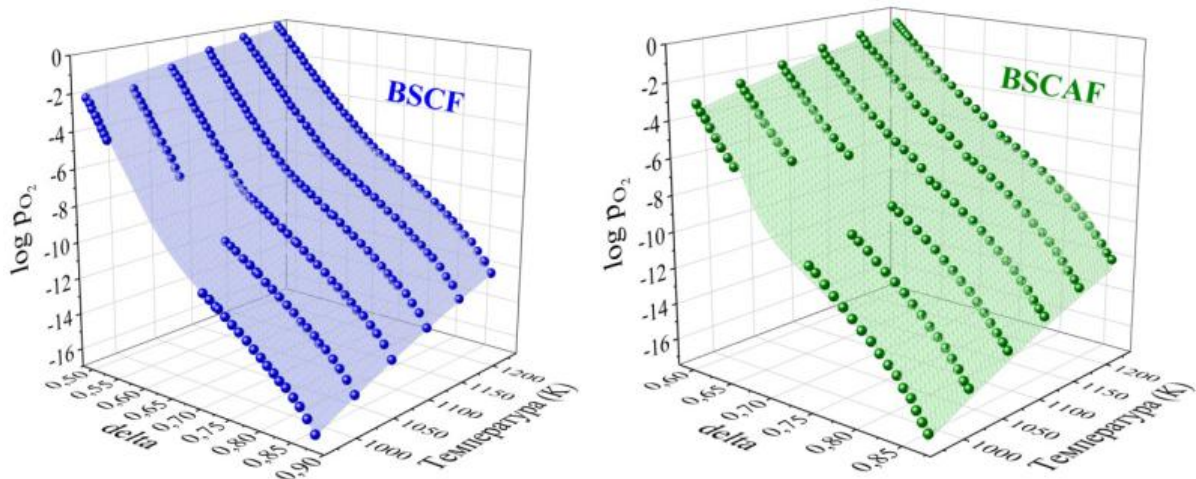


Рисунок 1. Изотермические зависимости равновесного содержания кислорода в BSCF [1] и BSCAF от парциального давления кислорода. Сферы обозначают экспериментальные данные, поверхность соответствует модели.

Установлено, что распределение точечных дефектов, возникающих в результате диспропорционирования, может быть использовано для описания температурной зависимости эффективного магнитного момента в соответствии с уравнением:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_B^2 \cdot \left\{ \sum_{c,j,z} [\text{Co}_{j(c)}^{z+}] \cdot \left(n_{\text{Co}_{j(c)}^{z+}} (n_{\text{Co}_{j(c)}^{z+}} + 1) \right) + \sum_{c,j} [\text{Fe}_{j(c)}^{3+}] \cdot \left(n_{\text{Fe}_{j(c)}^{3+}} (n_{\text{Fe}_{j(c)}^{3+}} + 1) \right) \right\} \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора; суммирование проводится по всем спиновым состояниям (j), типу кислородного полиэдра (c) и степени окисления (z); n — количество неспаренных электронов для каждого спинового состояния.

Магнитная восприимчивость и намагниченность исследовались с использованием высокочувствительного вибрационного магнитометра 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics) в атмосфере аргона. Для исключения химического взаимодействия с материалом штока образец помещали в платиновый тигель, а полученные данные корректировали с учётом вклада пустого тигля. При анализе магнитного поведения оксидов переходных металлов с 3d-элементами необходимо учитывать характер магнитного упорядочения, который часто можно определить по форме кривых намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля. Для исследуемых материалов кривые $M(H)$, представленные на вставке рисунка 2, демонстрируют линейное поведение как при комнатной температуре, так и при 1223 K, что свидетельствует об отсутствии дальнего магнитного порядка и соответствует парамагнитной природе соединений.

Было показано, что спиновые состояния катионов кобальта и железа зависят от их локального кислородного окружения. Этот вывод подтверждается как экспериментальными данными, так и теоретическими расчётами на основе предложенной модели дефектной структуры. В результате серии попыток было определено наиболее адекватное распределение зарядовых и спиновых состояний 3d-металлов. Наилучшее согласование с экспериментальными данными для BSCF

достигалось при следующих предположениях: в интервале $2.50 < (3 - \delta) < 2.56$ ионы Fe^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии (LS) в октаэдрической координации и в среднеспиновом состоянии (IS) в пирамидальной координации. При этом все катионы кобальта располагаются в пирамидальном кислородном окружении, находясь в высокоспиновом (HS) для Co^{2+} , среднеспиновом (IS) для Co^{3+} и низкоспиновом (LS) состояниях для Co^{4+} . Данная модель обозначена как Модель IV.

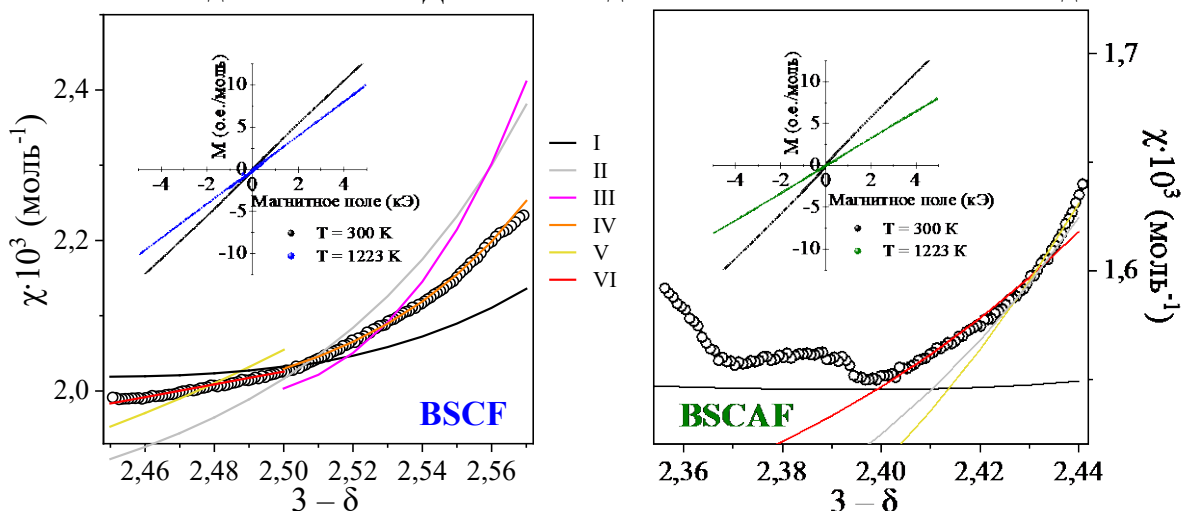


Рисунок 2. Магнитная восприимчивость BSCF и BSCAF в зависимости от содержания кислорода и температуры. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями — расчётные значения. Римские цифры на панели соответствуют моделям для расчета магнитного момента. На вставках показаны полевые зависимости намагниченности.

В случае $(3 - \delta) < 2.50$ ионы Co^{2+} существуют в двух различных спиновых состояниях: в среднеспиновом состоянии (IS) в пирамидальной координации и в высокоспиновом состоянии (HS) в тетраэдрической координации. Одновременно ионы Fe^{3+} , Co^{3+} и Co^{4+} локализованы в пирамидальном кислородном окружении, находясь соответственно в низкоспиновом (LS), среднеспиновом (IS) и низкоспиновом (LS) состояниях. Предложенная модель (Модель VI) удовлетворительно описывает экспериментальные данные как для BSCF, так и для BSCAF, что подтверждает корректность сделанных в данной работе предположений. Учитывая резкое уменьшение содержания кислорода при введении алюминия, следует ожидать, что все катионы Al^{3+} находятся в тетраэдрическом кислородном окружении. Однако для BSCAF воспроизвести экспериментальные данные во всём диапазоне оказалось невозможным, что, вероятно, связано со значительными флуктуациями магнитной восприимчивости при $(3 - \delta) < 2.40$. Природа этих флуктуаций остаётся неясной и требует дальнейших исследований.

Полученные результаты могут иметь важное значение для разработки материалов, предназначенных для высокотемпературных применений, связанных с редокс-процессами и ионным транспортом. Разработанная модель не только обеспечивает согласованное описание экспериментальных наблюдений, но и служит надёжной основой для рационального проектирования функциональных материалов на основе кобальтсодержащих перовскитов.

Литература

- [1] A.A. Yaremchenko, M.V. Patrakeev, E.N. Naumovich, D.D. Khalyavin «The $p(\text{O}_2)$ -T stability domain of cubic perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ » *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 4442–4454 (2018).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №25-19-00917.

Перспективы применения электролизного водорода в России

Е.А. Шамколович

*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409, Россия,
Москва, Каширское шоссе, 31*

Prospects for using the electrolytic hydrogen in Russia

E.A. Shamkolovich

*National Research Nuclear University MEPHI, 115409, Russian Federation, Moscow,
Kashirskoe shosse, 31*

E-mail: lizavetashamkolovich@mail.ru

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.65

Водород, являясь одним из самых распространенных химических элементов во Вселенной, был открыт только во второй половине XVIII века английским химиком Г. Кавендишем. Наибольший интерес для энергетических применений водорода представляет его массовая удельная теплота сгорания, которая составляет 120,7 МДж/кг (для сравнения – массовая удельная теплота сгорания метана составляет 50,1 МДж/кг). В природе водород встречается только в связанном виде (вода, минералы, нефть, уголь, органические вещества), в связи с чем извлекается с помощью различных технологий [1]. В зависимости от углеродного следа технологии, применяемой для получения водорода, он подразделяется на «чёрный», «серый», «жёлтый», «бирюзовый», «голубой» и «зеленый» [2].

Основной технологией промышленного производства водорода в настоящее время является паровая конверсия метана (ПКМ), которая отработана в промышленных масштабах. С помощью технологии ПКМ производят самый конкурентоспособный водород, себестоимость которого составляет 1-2 долл./кг. Однако согласно «зеленой» повестке, закрепленной в национальных стратегиях развитых и развивающихся стран, страны должны стремиться к углеродной нейтральности, а, следовательно, использовать технологии получения водорода с минимальным или нулевым углеродным следом. Так, в процессе паровой конверсии метана выделяется 10 кг CO₂/кг H₂, в то время как эмиссия CO₂ при производстве «голубого» и «зеленого» водорода составляет 1-2 кг CO₂/кг H₂.

Таким образом, все большее внимание промышленных предприятий обращено к использованию «зеленого» водорода, для получения которого применяется технология электролиза. Такой водород отличается высокой чистотой и экологичностью, особенно при использовании ВИЭ в качестве исходного источника энергии. Такой водород становится важным аспектом формирования «зеленой» повестки и решения вопросов декарбонизации промышленности.

Мировой спрос на «зеленый» водород растет с каждым годом. Так, по данным Международного Энергетического Агентства, в конце 2023 года установленная мощность электролизных установок для производства водорода достигла 1,4 ГВт, что почти вдвое больше установленной мощности в конце 2022 года (0,8 ГВт). Прогнозируется дальнейший рост спроса на электролизный водород: установленная мощность заявленных к реализации проектов в мире может достичь 3 ГВт к концу 2025 года. При этом планируется достижение следующих целевых показателей: 6,5 ГВт к 2030 году и 10 ГВт к 2035 году. Инвестиции в строительство новых мощностей по производству электролизного водорода также растут и уже достигли рекордного

максимума в 2,9 млрд долл. в 2023 году, что почти в пять раз больше, чем в 2022 году. Ожидается, что эта тенденция сохранится и в 2025 году, при этом инвестиции увеличатся на 150% по сравнению с 2023 годом. Однако, несмотря на темпы роста, текущие инвестиции составляют всего 6% от 50 млрд долларов, которые необходимо инвестировать каждый год, чтобы достичь целей сценария NZE к 2030 году (Рис. 1) [3].

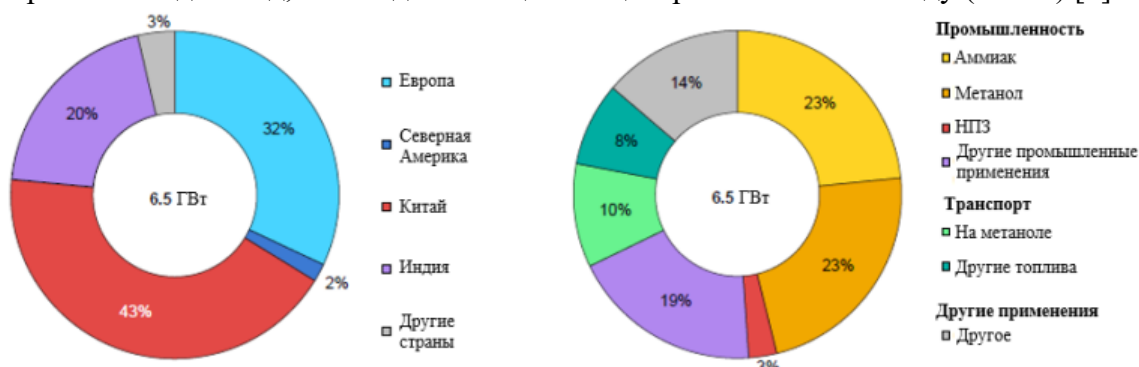


Рисунок 1. Объем мощностей электролизных проектов, по которым принято финальное инвестиционное решение (в разбивке по регионам и отраслям применения).

Рассматривая российский рынок водорода в целом, стоит отметить, что его отличительной чертой является кэптивность (крупнейшие потребители водорода выступают одновременно и его производителями – например, предприятия химической отрасли используют водород для получения аммиака, метанола, пластмасс, хлороводорода, соляной кислоты). Основными сегментами применения кэптивного водорода в России являются химическая и нефтегазовая промышленность, металлургия, энергетика (Рис. 2) [4].

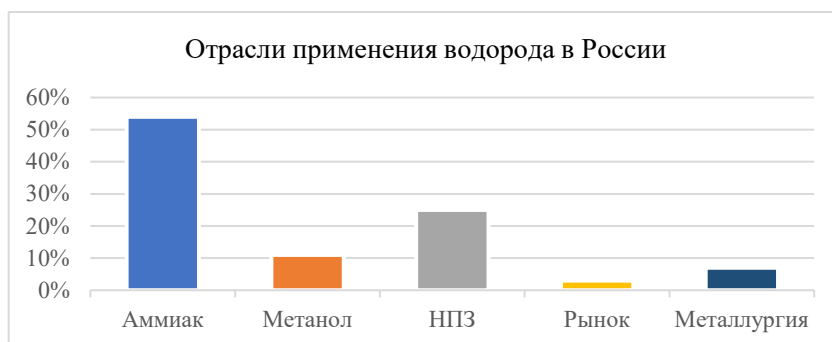


Рисунок 2. Отрасли применения водорода в России.

В настоящее время электролизный водород составляет примерно 5% от всего водорода, производимого в России, и в основном применяется в энергетике (охлаждение генераторов), металлургии (восстановительные процессы), микроэлектронике (создание полупроводников), стекольной и пищевой промышленности. Однако фактически российский рынок электролизного водорода находится на этапе формирования и ограничивается малотоннажным кэптивным применением. Согласно экспертным оценкам, традиционный рынок электролизного водорода будет развиваться до 2030 года небольшими темпами. Ожидается, что ключевое влияние на рост потребления электролизного водорода будет иметь «зеленая повестки», которая в настоящее время приостановлена из-за нестабильности геополитической ситуации и санкционных ограничений.

Также развитие применения электролизного водорода связано с внедрением готовых решений. Так, с 2022 года отмечается повышенный интерес к использованию водорода, получаемого методом электролиза, в системах накопления энергии: водород может служить источником энергии для отдалённых населённых пунктов (к примеру, для о. Сахалин) и играть ключевую роль в долгосрочном и сезонном хранении электроэнергии

в сетях, полагающихся в основном на локальные возобновляемые источники энергии и местное сырье. Кроме того, перспективным направлением применения водорода является транспортный сектор (в качестве топлива для топливных элементов, которые отличаются отсутствием выбросов углекислого газа в атмосферу, относительно высоким КПД, бесшумной работой и быстрой заправкой) [5].

Процессы декарбонизации и низкоуглеродного развития промышленности заложили основу процесса глобальной трансформации экономики многих стран. Российская Федерация не является исключением – к 2060 г. страна планирует достичь углеродной нейтральности, в связи с чем возникает необходимость в разработке долгосрочных стратегий по снижению углеродного следа промышленности, а также выбросов парниковых газов с целью борьбы с глобальным изменением климата [6].

В настоящее время большинство российских компаний по нефтепереработке, химии (производство аммиака, метанола) используют водород, получаемый технологией ПКМ. С увеличением интереса к водороду как к энергоносителю и переходом к декарбонизации промышленности после 2030 г. можно говорить о развитии перспективного рынка электролизного водорода в Российской Федерации.

Таким образом, ключевыми факторами формирования и развития рынка электролизного водорода в Российской Федерации видятся:

1. Участие государства в разработке национальных программ и стратегий по водородной энергетике, мер государственной поддержки, нормативно-правовой базы в части применения оборудования водородной энергетике.
2. Формирование условий для развития «зеленой повестки» в Российской Федерации, в том числе путем создания современного рынка электролизного оборудования и услуг по его техническому обслуживанию.
3. Развитие технологического партнерства с КНР – драйвером развития рынка электролизного водорода. В рамках партнерства может быть осуществлена совместная разработка новых технологий электролиза, что поможет снизить стоимость производимого водорода.
4. Цифровизация и оптимизация процессов эксплуатации электролизеров на основе данных телеметрии и моделирования с использованием цифровых двойников.
5. Инвестиции частных компаний в водородные проекты, в том числе в пилотные.

Литература

- [1] Радченко, Р. В. Водород в энергетике : учеб. пособие / Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014.
- [2] ECE/ENERGY/2022/8 [Электронный ресурс]. – URL: https://unece.org/sites/default/files/2022-08/ECE_ENERGY_2022_8r.pdf (дата обращения: 14.01.2025).
- [3] IEA (2024), Global Hydrogen Review 2024, IEA, Paris [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>, (дата обращения: 07.05.2025).
- [4] Водородная энергетика 2023: тренды и перспективы рынка чистой энергетики. [Электронный ресурс]. – URL: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/vodorodnaya-energetika-2023-trendy-i-perspektivy-rynka-chistoy-energetiki/> (дата обращения: 05.04.2025).
- [5] Энергетика России в период новой реальности: проблемы и возможности. [Электронный ресурс]. – URL: <https://roscongress.org/materials/energetika-rossii-v-period-novoy-realnosti-problemy-i-vozmozhnosti/> (дата обращения: 14.03.2025).
- [6] Россия будет добиваться углеродной нейтральности к 2060 году [Электронный ресурс]. – URL: <https://news.un.org/ru/story/2021/10/1411842> (дата обращения: 16.02.2025).

Применение метода магнетронного распыления для формирования слоя электролита микротрубчатого твердооксидного топливного элемента

**А.В. Шипилова¹, М.О. Хохлова^{1,2}, Е.В. Шубникова^{1,2}, Е.С. Тропин², О.А. Брагина²,
Е.А. Смолянский³, А.А. Соловьев¹, А.П. Немудрый²**

¹ИСЭ СО РАН, 634055, Россия, Томск, пр. Академический, д. 2/3

²ИХТТМ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

³НИ ТПУ, 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, д.30

Application of the magnetron sputtering for electrolyte film formation of microtubular solid oxide fuel cell

**A.V. Shipilova¹, M.O. Khokhlova^{1,2}, E.V. Shubnikova^{1,2}, E.S. Tropin², O.A. Bragina²,
E.A. Smolyanskiy³, A.A. Solovyev¹, A.P. Nemudry²**

¹IHCE SB RAS, 634055, Russia, Tomsk, Akademichesky, 2/3

²ISSCM SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, Kutateladze, 18

³FSAEI HE NR TPU, 634050, Russia, Tomsk, Lenina, 30

e-mail: anuta@lae.hcei.tsc.ru

DOI 10.24412/cl-37298-FC-12.66

В последние десятилетия в развитии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) наметилась тенденция, направленная на снижение рабочих температур данных устройств при сохранении приемлемого уровня их электрохимических характеристик. Как показывают многочисленные исследования, это возможно за счет минимизации различного рода потерь и, прежде всего, потерь, связанных с омическим и поляризационным сопротивлением ячеек, которые существенно возрастают при снижении рабочих температур. Подходом, широко используемым для снижения омических потерь, является снижение толщины электролита.

Требование снижать толщину слоя электролита порождает необходимость применения тонкопленочных технологий для его формирования. К таким относится метод магнетронного распыления, обеспечивающий нанесение тонкопленочных покрытий (толщиной от сотен нм до десятков микрон) с высокой однородностью толщины по площади образца. Данный метод успешно применяется для нанесения тонких слоев электролита высокого качества при изготовлении ТОТЭ планарной конструкции [1] и позволяет в разы повысить их производительность. Однако возможность применения данного метода для формирования слоев мембранно-электродного блока (МЭБ) микротрубчатых ТОТЭ (МТ ТОТЭ), в частности, слоя электролита, ранее не исследовалась.

В данной работе двухслойный $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (YSZ/GDC) электролит был впервые сформирован на микротрубчатом NiO/YSZ аноде с помощью метода реактивного магнетронного распыления. Были получены образцы с различным соотношением толщин слоев YSZ и GDC. МТ анодные подложки 50–65 мм в длину и диаметром 2–2,5 мм изготавливались методом фазовой инверсии. Их пористость была на уровне 30–40 %. Для формирования катодного слоя использовалась платиновая паста или композитный материал $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LNO-SDC), которые наносились на поверхность электролита путем вжигания и методом погружения, соответственно.

Показано, что осажденный магнетронным распылением двухслойный электролит (рис. 1а) представлен плотным слоем, однородным как по структуре, так и по толщине.

После отжига покрытия при 1100°C наблюдается повышение его плотности (рис. 1б). Трещин или признаков деламинации слоев электролита обнаружено не было. Представленные на рис. 1 изображения демонстрируют хорошую адгезию электролита к топливному электроду.

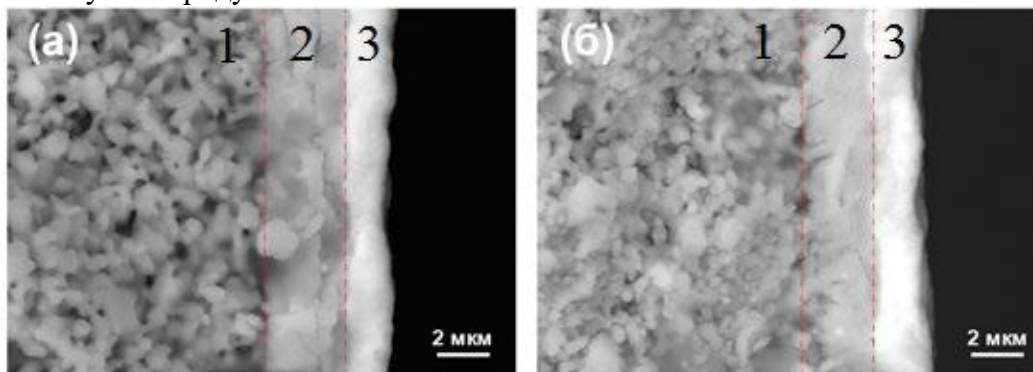


Рисунок 1. Микроструктура поперечного излома микротрубчатого Ni-YSZ анода с двумя функциональными анодными слоями (область 1), спеченными при 1400°C, YSZ электролитом толщиной около 3 мкм (область 2) и GDC барьерным слоем толщиной около 1,6 мкм (область 3) до (а) и после отжига при 1100°C (б).

Измерения вольтамперных характеристик единичного элемента МТ ТОТЭ с тонкопленочным двухслойным электролитом YSZ (3 мкм)/GDC (1,6 мкм) и платиновым воздушным электродом показали, что максимальные значения удельной мощности составили 156, 175 и 188 мВт/см² при температурах 600, 650 и 700°C, соответственно. Из полученных спектров электрохимического импеданса наблюдалось уменьшение полного поляризационного сопротивления единичного элемента с увеличением температуры, в то время как значения омического сопротивления (R_{ohm}), полученные при 600, 650 и 700°C, составляли около 0.3 Ом·см².

Измерения вольтамперных характеристик ячейки МТ ТОТЭ с композитным LNO-SDC катодом показали, что при температурах 600, 650 и 700°C максимальные значения плотности мощности составили 276, 382 и 521 мВт/см², соответственно. Как и в предыдущем случае, увеличение рабочей температуры сопровождалось снижением полного поляризационного сопротивления единичного элемента, а значения омического сопротивления оказались почти вдвое меньше и составляли от 0.18 до 0.12 Ом·см² в диапазоне температур 600–700°C. Величины эквивалентного удельного сопротивления (ASR, от англ. area specific resistance), рассчитанные на линейных участках вольтамперных кривых составили 0.93, 0.67 и 0.49 Ом·см² при 600, 650 и 700°C.

При исследовании микроструктуры поперечного излома ячеек после проведения электрохимических испытаний (рис. 2) было обнаружено, что в ячейке МТ ТОТЭ с воздушным платиновым электродом произошло отслоение катодного слоя от слоя электролита. Для ячейки с композитным катодным слоем подобных дефектов выявлено не было. Наличие подобных дефектов объясняется разницей в коэффициентах термического расширения между катодным и электролитным слоями и приводит к снижению характеристик топливного элемента.

Результаты, полученные для единичной ячейки МТ ТОТЭ с YSZ/GDC электролитом, осажденным методом магнетронного распыления и с композитным LNO-SDC катодом, были сравнены с результатами испытания единичной ячейки МТ ТОТЭ похожего состава (NiO-YSZ анод | ScYSZ (7.2 мкм)/SDC (2.2 мкм) электролит | LNO-SDC катод) с электролитом, сформированным методом погружения, представленными в работе [2]. Данная ячейка продемонстрировала максимальную удельную мощность 533 мВт/см² при температуре 750°C, значение ее ASR при этой температуре равнялось 0.77 Ом·см², а R_{ohm} составило 0.38 Ом·см². Таким образом, значения омического и полного удельных сопротивлений, полученные для единичного МТ ТОТЭ с двухслойным тонкопленочным

электролитом сформированным методом магнетронного распыления, значительно ниже аналогичных значений, полученных для элемента с аналогичными функциональными слоями, где слой электролита был нанесен методом погружения.

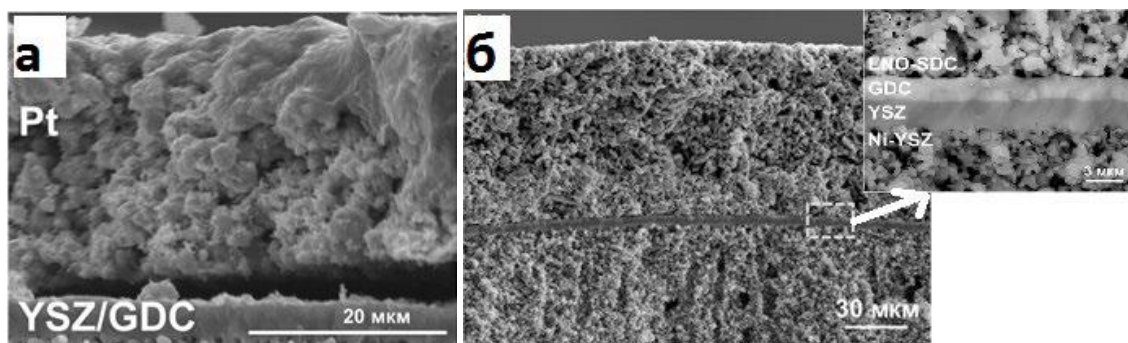


Рисунок 2. СЭМ-изображения поперечного сечения МТ TOTЭ с двухслойным YSZ/GDC электролитом и катодом из платиновой пасты (а) и композитным LNO-SDC катодом (б) после проведения электрохимических испытаний.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности применения метода магнетронного распыления для формирования функциональных слоев МТ TOTЭ. Его применение обеспечивает формирование плотного тонкопленочного слоя электролита. Как результат, омическое сопротивление ячейки уменьшается, что приводит к увеличению мощностных характеристик.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-29-00435, <https://rscf.ru/project/24-29-00435/>.

Литература

- [1] Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan, “A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology”, Separation and Purification Technology, vol.298, 121627 (2022).
- [2] M.O. Khokhlova, E.V. Shubnikova, E.S. Tropin, N.V. Lyskov, O.A. Bragina, A.P. Nemudry, “Performance and stability of microtubular solid oxide cell with LNO-SDC air electrode operating in fuel cell and electrolysis modes”, Int. J. Hydrogen Energy. vol. 86, pp. 960–967 (2024).

Беспилотные летательные аппараты мультироторного типа с водородной энергетической установкой.

**А.В. Шиховцев¹, Т.И.Сергеенко¹, А.В.Лебедев¹, А.С.Загороднова², М.В. Гордин³,
Ю.А. Добровольский¹**

¹ООО «Центр водородной энергетики», 142432, Московская область, г Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, д. 3, помещ. 3

²Мордовский Государственный Университет им. Н.П. Огарёва, 430005, Республика Мордовия, город Саранск, Большеhevистская ул, д. 68

³Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 105005, город Москва, 2-Я Бауманская ул, д. 5 стр. 1

Multi-rotor-type unmanned aerial vehicles with hydrogen energy systems.

**A.V. Shikhovtsev¹, T.I. Sergeenko¹, A.V. Lebedev¹, A.S. Zagorodnova², M.V. Gordin³,
Yu.A. Dobrovolskiy¹**

¹LLC "Hydrogen Energy Center", 142432, Moscow Oblast, Chernogolovka, Akademika Semenova Ave., Bldg. 3, Premises 3

²Ogarev Mordovia State University, 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bol'shevistskaya St., 68

³Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Structure 1

e-mail: shihovtsev@h2ru.pro

DOI 10.24412/c1-37298-FC-12.67

Водородные энергетические системы представляют собой перспективную альтернативу традиционным источникам энергии для БПЛА. Их ключевые преимущества и недостатки становятся очевидными при сравнении с литий-ионными аккумуляторами (Li-ion) и двигателями внутреннего сгорания (ДВС).

Главное преимущество водорода — высокая удельная энергия. Современные топливные элементы (ТЭ) обеспечивают удельную энергоёмкость системы электроснабжения до 800 Вт·ч/кг, что в 3–5 раз выше, чем у Li-ion аккумуляторов (150–250 Вт·ч/кг). Это напрямую влияет на автономность: БПЛА на водороде способны находиться в воздухе 6–24 часа, тогда как аккумуляторные аналоги ограничены 2–3 часами. ДВС, несмотря на сравнимую длительность полета (до 10–12 часов), имеют существенные недостатки в виде шума и вибрации[1].

Водородные ТЭ генерируют электроэнергию через электрохимическую реакцию водорода с кислородом, выделяя в качестве побочного продукта воду. Это делает их идеальными для «зеленых» миссий, таких как мониторинг экосистем или работа в заповедных зонах.

Основной недостаток водородных систем — высокая начальная стоимость топливных элементов и отсутствие развитой инфраструктуры заправки. Заправка баллонов занимает менее 5 минут (против 1–2 часов зарядки АКБ), но требует специализированных станций, которые пока редки в России. Для ДВС инфраструктура развита лучше, однако их эксплуатация дороже из-за цены на топливо и необходимости частого обслуживания.

Водородные технологии все активнее внедряются в коммерческие, экспериментальные и военные проекты. Среди них выделяются:

— Doosan Mobility Hyperion: Южнокорейский беспилотный летательный аппарат (БПЛА) с полетным временем 2 часа и грузоподъемностью 5 кг. Он используется для инспекции линий электропередач и ветрогенераторов.

— MMC UAV HyDrone 1550: Китайский дрон, который может летать 5 часов. Его применяют для картографирования и мониторинга сельскохозяйственных угодий.

В России активно развиваются проекты в области водородной энергетики. Центр водородной энергии совместно с компанией Аромакс создал беспилотный мультироторный летательный аппарат с водородной силовой установкой (рис. 1).



Рисунок 1. Беспилотный летательный аппарат с водородной энергетической установкой.

Энергоустановка оснащена композитным баллоном объемом 12 литров и рабочим давлением 350 бар. Ее номинальная мощность составляет 2 кВт. Во время летных испытаний БПЛА потреблял 1,6-1,7 кВт (рис.2). Полет длился 187 минут. Удельная энергоемкость водородной установки достигла 880 Вт·ч/кг.

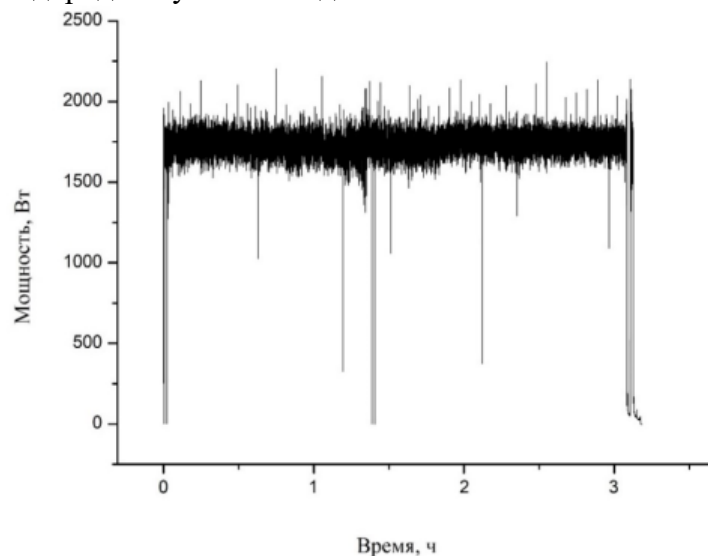


Рисунок 2. График работы водородной энергоустановки в ходе летных испытаний.

Водородные энергоустановки открывают новые возможности для БПЛА, особенно в задачах, требующих длительной автономности и экологической безопасности. Однако их массовое внедрение сдерживается высокой стоимостью, неразвитой инфраструктурой и техническими сложностями.

Литература

[1] Z Shen, S Liu, W Zhu, D Ren, Q Xu, Y Feng «A Review on Key Technologies and Developments of Hydrogen Fuel Cell Multi-Rotor Drones», *Energies* ,, 17(16), 4193 (2024).

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ООО «МИЛЛАБ» предоставляет готовые решения для лабораторного, пилотного и промышленного синтеза и оказывает услуги по индивидуальному проектированию и оснащению лабораторий. Компания предлагает комплексные технические решения и обеспечивает клиентов высококачественным оборудованием с максимальным уровнем сервисной поддержки, приносит на рынок современные идеи по формированию научных лабораторий и производств.

Компания «МИЛЛАБ» специализируется на поставках аналитического, реакторного, испытательного, вакуумного и термического оборудования ведущих мировых брендов для эффективного решения различных задач в лабораториях и на производстве.

Компания «МИЛЛАБ» стремится обеспечить клиентов высококачественным оборудованием с максимальным уровнем сервисной поддержки для эффективного решения технологических и аналитических задач. При формировании программы продаж отдает предпочтение производителям оборудования премиум-класса с отличным соотношением «цена-качество».

Сегодня **компания «МИЛЛАБ»** это:

- ✓ Команда профессионалов, которая может предложить свои знания и опыт для решения задач самого высокого уровня сложности;
- ✓ Широкая сеть региональных офисов, позволяющая поддерживать высокий уровень обслуживания клиентов в регионах (г. Москва, г. Санкт-Петербург, г. Краснодар, г. Екатеринбург, г. Новосибирск, г. Самара);
- ✓ Лидер в поставках оборудования премиум-класса для научных, лабораторных и технологических задач;
- ✓ Квалифицированные консультации и тесные контакты с клиентами, пуско-наладочные работы, аттестация оборудования, гарантийный ремонт, сервисное обслуживание.



Мембранные насосы
и станции



Плстинчато-
роторные насосы



Диффузионные
насосы



Ионные насосы



Винтовые насосы



Спиральные насосы



Турбомолекулярные
насосы и станции



Арматура



Поршневые насосы



Насосы РУТС



Течеискатели



Датчики

Екатерина Егорова | Т: +7 (495) 933-7147, (48) доб. 157 | ekeg@millab.ru
Светлана Носкова | Т: +7 (495) 933-7147, (48) доб. 173 | sn@millab.ru

127247, г. Москва Дмитровское шоссе, д. 100, стр.2; Тел.: +7 (495) 933-7147
e-mail: info@millab.ru; www.millab.ru

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ

SmartStat



Научно-производственная компания SmartStat

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного оборудования для проведения электрохимических исследований и испытаний.



Наша миссия, это обеспечение российских ученых и инженеров высококачественным отечественным оборудованием уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.

Традиционная основа нашей продукции, это высокоточные исследовательские потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широкой функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения. В нашем каталоге представлено оборудование в широком ценовом ассортименте, различающееся по функциональности.

В 2025 году, в дополнение к профессиональной и лабораторной исследовательским сериям потенциостатов, в продажу поступила новая индустриальная линейка приборов

SmartStat предназначена для проведения испытаний химических источников тока. Это многоканальные приборы повышенной мощности с токами до 70 А, предназначенные прежде всего для решения рутинных задач, в частности циклирования аккумуляторов и их макетов. Эти приборы не требуют столь высоких точностных характеристик, как исследовательские серии SmartStat, что позволило снизить их поканальную стоимость до уровня менее функциональных зарубежных представителей схожей продукции.

Каждый прибор индустриальной серии выпускается в максимально доступном по цене начальном исполнении «А», включающем базовые постоянноточковые режимы, развертки и хроно-режимы. А также в продвинутом исполнении «В», имеющем дополнительно импульсные режимы и электрохимический импеданс на переменном токе, а также другие опции, конкурентные на фоне зарубежной продукции аналогичного назначения.

Продукция SmartStat разрабатывается и выпускается в России, поэтому всегда есть в наличии на нашем складе в Московской области. Только у нас вы получите полноценную техническую поддержку и помощь в подборе и эксплуатации оборудования, а также в проведении измерений и испытаний от экспертов со степенью ДХН по специальности электрохимия.

Современное оборудование для электрохимических измерений и испытаний

SmartStat®

Изготовитель: Electrochemical Instruments

Россия, Московская область, г. Черноголовка

Телефон: 8(495)720-31-57

Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru

www.smart-stat.ru



СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ

ООО «Сигм плюс инжиниринг»



Точность и надежность управления потоками газов и жидкостей

Эффективные инструменты для водородной энергетики



Расходомеры и регуляторы расхода газа

расходы от 0,05 н.мл/мин
до 20 000 н.л/мин

Расходомеры и регуляторы расхода жидкости

расходы от 2 г/ч до 1200 кг/ч

Измерители и регуляторы давления

регулирование давления
«до себя», «после себя», в объеме

Газовые системы

индивидуальное решение под
каждую конкретную задачу



Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, д. 3

T: (495) 789-3664; 333-3325

E: sales5@siplus.ru

I: www.massflow.ru

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ

Компрессоры для водорода. Прошлые. Настоящее. Будущее

ООО «Ковинт» осуществляет разработку, производство и поставку мембранных и поршневых компрессоров модельного ряда Ковинт и Ковинт КСВД-М для сжатия водорода и других чистых и сверхчистых инертных, взрывоопасных и токсичных газов и газовых смесей до 400 МПа изб. (4000 бар изб). Выполнение проектов под ключ. Собственное сборочное производство в России.



194291, г. Санкт-Петербург, пр. Луначарского д.72, корп.1, офис 12

Тел.: +7 (812) 448-08-67, sales@covint.ru

www.400bar.ru, www.4000bar.ru

ISBN 978-5-6053681-1-3

