

—
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

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

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

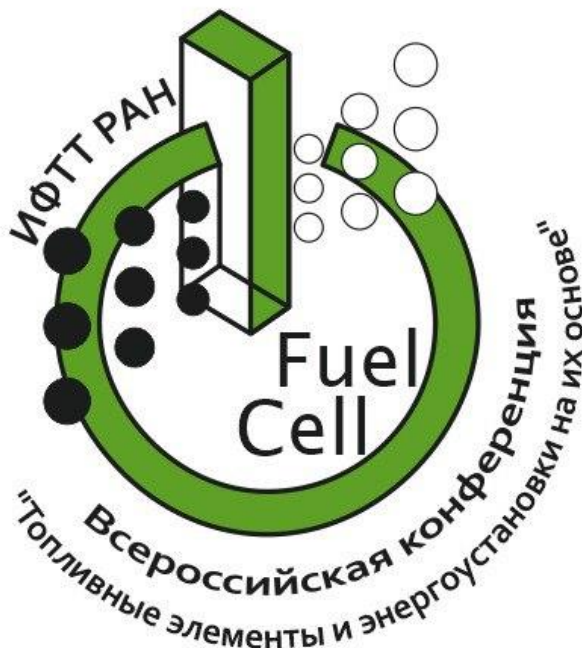
Российский научный фонд

ВОСЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ

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

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

Сборник трудов



19 – 23 сентября 2021
Черноголовка

ВОСЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С
МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

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

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

ОФИЦИАЛЬНЫЕ СПОНСОРЫ



ТВЭЛ
РОСАТОМ



СПОНСОРЫ



ISBN 978-5-6044508-4-0



9 785604 450840

ISBN 978-5-6044508-4-0

Оглавление

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ.....	7
Формирование аэрозольной печатью высокопроводящих структур наночернилами на основе Pt наночастиц.....	7
Твердооксидные топливные и электролизные элементы планарной геометрии	11
Создание и открытие в период председательства Российской Федерации в Арктическом совете в 2021-2023 годах Международной арктической станции «Снежинка».....	14
Evolution of halogenate's electroreduction process in acidic solutions from zero current equilibrium state towards steady-state mediator-autocatalysis limit.....	17
How to turn 'garbage' carbon dioxide into fuel	20
Твердооксидные электролизеры: состояние разработок в России и мире	23
Энергоустановки на основе твердополимерных топливных элементов. Научно-технические и рыночные перспективы	27
Материалы и технологии герметизации ТОТЭ	30
ИННОВАЦИИ «ИНЭСИС»:	
изготовление ТОТЭ с использованием гибридной керамической 3D-печати.....	32
Структура и транспортные характеристики монокристаллов твердых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (R- Y, Ce, Gd, Tb, Yb).....	36
Новый релаксационный метод изучения кинетических параметров электродных материалов ТОТЭ	39
Расчет ветроэнергетического комплекса с водородным накоплением энергии для полного энергоснабжения автономного потребителя	41
Отклонение от катионной стехиометрии: влияние на свойства ферритов	44
Особенности работы водородного ТЭ на ПБИ мембране с нановолокнистым, композиционным газодиффузионным Pt электродом нового поколения.....	47
Проблемы и перспективы декарбонизации российской энергетики.....	50
Мобильные генераторы на основе ЭХГ с микротрубчатыми ТОТЭ.....	56
Каталитические технологии на пути к "зеленому" водороду	59
Низкотемпературные твердооксидные топливные элементы, синтезированные на инертных подложках из оксида алюминия	61
Хранение и транспортировка водорода: проблемы и перспективы	65
Топливные элементы с ТПЭ для низких температур окружающей среды.....	69
Материалы для водородной энергетики.....	73
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	76
Зависимость механической стабильности и электрохимических характеристик единичных ТОТЭ от микроструктуры анодных подложек	76
Электрохимические шумы и флуктуации в топливных элементах.....	79
Новые высокоточные потенциостаты с возможностью измерения электрохимического импеданса – многоканальный и шестиэлектродный	82
Влияние анизотропии $LiFePO_4$ кристаллитов, их формы, статистики на скорость	

перезарядки емкости катодов.....	85
АСУ Макета Энергоустановки на ТОТЭ для опорного пункта арктической зоны РФ. Схемотехника и характеристики 800В и 48В DC/DC преобразователей.	89
Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity and electrochemical activity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	91
Использование метода аэрозольного осаждения для создания ТОТЭ: особенности, преимущества и недостатки	94
Влияние особенностей формирования на электрохимические характеристики и долговременную стабильность ТОТЭ	98
Стабильность, транспортные и электрохимические свойства перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ для катодов ТОТЭ	101
In-situ исследования электрохимических реакций, протекающих в топливном электроде твердооксидного топливного элемента, методом высокотемпературной КР-спектроскопии.....	103
Результаты испытаний щелочного электролизера с динамической подачей воды	107
Влияние концентрации Yb_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 на фазовый состав и ионную проводимость монокристаллов на основе ZrO_2	111
Винтовые роторные машины для компримирования газов и автономные источники тока на их основе.....	113
Накопители энергии повышенной удельной энергоемкости на водородном цикле	117
Влияние плотного слоя с ион-электронной проводимостью на характеристики катода ТОТЭ.....	121
Парциальное окисление диметоксиметана на платиносодержащих катализаторах в синтез-газ для питания топливных элементов.....	124
Low-temperature (<650 °C) technology design of obtaining nickel-based and rhenium-based ligatures	126
Структура, стабильность и транспортные свойства новых композиционных материалов для водородной энергетики	127
Исследование твердооксидных электролизных элементов в ИФТТ РАН.....	130
Утилизация сбросного водорода – конкуренция технологий	133
Новые перспективные перовскитоподобные материалы для мемристоров	135
Виртуальная разработка PEM Fuel Cell – от моделирования ячейки/стека до моделирования систем	136
Математическая модель электрохимического шума, генерируемого топливным элементом (PEMFC) под нагрузкой.....	138
Study of hydrogen sorption behavior of nanostructured magnesium alloys and composites	142
Допирование ScSZ твёрдых электролитов оксидом висмута: влияние на фазовый состав и ионную проводимость.....	145
Взаимодействие паровой фазы метанола со структурой протонпроводящей мембраны Nafion® 212	148
Синтез и свойства $\text{Bi}^{3+}/\text{La}^{3+}$ замещенных молибдатов кальция и стронция.....	151
Диметилвый эфир как замена метанола в низкотемпературных топливных элементах	154

Особенности электроэрозионной обработки токовых коллекторов ТОТЭ из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 Н	156
Электрофоретическое осаждение твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ на никель-керметных анодных подложках с металлизацией их поверхности слоем платины или серебра	158
Кислородный обмен и электрохимическая активность $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$	162
Апробация оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ в качестве катодных материалов для среднетемпературных топливных элементов с протон-проводящими электролитами.	166
Low-temperature (<650 °C) technology design of obtaining nickel-based and rhenium-based ligatures	170
Структурированные катализаторы полного окисления углеводородных топлив и анодных газов	171
Одномерная компьютерная модель восстановления керметного Ni:8YSZ анода ТОТЭ в программной среде COMSOL	173
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	175
Исследование методов продвижения технологии ТОТЭ по этапам технологического цикла в условиях российского рынка	175
Интеркаляция высокозарядных катионов как перспективный способ направленного химического дизайна материалов водородной энергетики	178
Адаптация катодного материала на основе купрата празеодима для среднетемпературных ТОТЭ	181
Исследование каталитической активности соединения со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ в реакциях риформинга метана	183
Исследование модифицированного катодного материала состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ для применения в микротрубчатых твердооксидных топливных элементах	185
Получение и свойства твердых электролитов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_3$ для протонно-керамических топливных элементов	187
Характеристики 5кВт 48 вольтного DC/DC преобразователя без гальванической развязки системы выдачи мощности батареи ТОТЭ для энергосистемы опорного пункта арктической зоны РФ.	190
Характеристики 6кВт 800В DC/DC преобразователя для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства	192
Твердые электролиты $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, легированные оксидами тербия и гадолиния	194
Электрохимическая активность нового электродного материала на основе молибдата празеодима для симметричного ТОТЭ	196
Модель внутреннего непрямого парового риформера, основанная на методе конечных элементов	198
Влияния плотных подслоев $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на характеристики катода	200
Термодинамическая стабильность и особенности дефектообразования перовскитоподобных молибдатов стронция	203
Исследование структурных и электрохимических характеристик модифицированного электрокатализатора состава $\text{Pt}/\text{SiO}_2^x/\text{C}$	206
Ionic transport in $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ ceramics	210

Электротранспортные и термомеханические свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$	213
СПОНСОРЫ.....	215
ООО «Сигм плюс инжиниринг»	215
AVL GmbH.....	223
Оборудование для электрохимических исследований “Electrochemical Instruments” ...	228
ООО «ТЕСКАН»	232

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Формирование аэрозольной печатью высокопроводящих структур наночернилами на основе Pt наночастиц

П.В. Арсенов, А.А. Ефимов, М.Н. Уразов, В.В. Иванов

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

Formation of highly conductive structures by aerosol jet printing with nano-ink based on Pt nanoparticles

P.V. Arsenov, A.A. Efimov, M.N. Urazov, V.V. Ivanov

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

e-mail: arsenov@phystech.edu

10.26201/ISSP.2021/FC.01

В настоящее время активно развиваются методы изготовления электронных схем и устройств с помощью печатных технологий для таких приложений, как антенны, транзисторы, сенсоры, дисплеи, топливные элементы и другие [1–4]. Печатные технологии основаны на селективном осаждении материала в форме наночернил на подложку с помощью печатного оборудования, например, струйного, аэрозольного или трафаретного принтеров [3,5,6]. В сравнении с традиционными процессами в электронике такими как литография, травление и напыление, использование печатных технологий позволяет значительно сократить стоимость и время на изготовление электронных устройств. Более того, печатные технологии открывают новые возможности для производства гибких и легких электронных устройств на подложках из полимеров, бумаги или текстиля [2,7]. Предполагается, что дальнейший прогресс в печатных технологиях будет зависеть от степени совершенства методов печати и наночернил.

Известен метод искрового разряда для получения наночастиц с целью изготовления чернил для печатных технологий [8]. Данный метод достаточно простой так как для его реализации необходим только газ, электроды и электричество. Более того, синтез наночастиц в искровом разряде осуществляется в чистой газовой среде, что минимизирует загрязнение поверхности наночастиц. В связи с этим, искровой газовый разряд представляется экологичным и простым способом получения наночастиц для приготовления наночернил.

В качестве материала для приготовления наночернил использовалась платина. Платина является благородным металлом с превосходными каталитическими свойствами и высокой химической стабильностью. В печатных технологиях платина перспективна для изготовления коррозионностойких токоведущих контактов, элементов газовых, температурных и биологических сенсоров [9–11]. В наших экспериментах наночастицы платины синтезировались в искровом генераторе в процессе электрической эрозии платиновых электродов в атмосфере воздуха. Сбор

наночастиц для приготовления платиновых наночернил осуществлялся на волокнистый фильтр с последующей счисткой и диспергированием наночастиц в жидкость.

В экспериментах по приготовлению платиновых наночернил в качестве среды для диспергирования наночастиц использовался растворитель этиленгликоль с поливинилпирролидоном в качестве связующего. Для деагломерации частиц в наночернилах применялась ультразвуковая обработка с удельной мощностью около 3 Вт/см^3 в течение 90 мин. Более того, крупная фракция частиц дополнительно удалялась из наночернил с помощью процесса седиментации в гравитационном поле в течение суток. Требуемые значения поверхностного натяжения и вязкости наночернил достигались за счет изменения концентрации наночастиц и связующего. Оптимальная массовая концентрация наночастиц и связующего для реализации процесса аэрозольной печати составляла 25 % и 4 %, соответственно. При этом поверхностное натяжение и вязкость наночернил составляли 43.9 мН/м и 11.4сП, соответственно. Параметры платиновых наночернил оптимизированные для процесса аэрозольной печати представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры платиновых наночернил, оптимизированные для процесса аэрозольной печати

Дисперсный состав	
Этиленгликоль, %	71
Поливинилпирролидон, %	4
Наночастицы платины, %	25
Параметры	
Поверхностное натяжение, мН/м	43,9
Вязкость, сП	11,4

В данной работе формирование платиновых структур в форме линий осуществлялось с помощью технологии аэрозольной печати на термостойкую подложку из оксида алюминия. Растекание и испарение наночернил контролировалось с помощью подогрева подложки в диапазоне температур от 25 до 150 °С. При этом, электрическое сопротивление линий изменялось за счет контроля числа слоев печати в диапазоне 4-10 слоев. Кроме этого, с целью удаления растворителя и образования электрических контактов между частицами выполнялось их термическое спекание. Спекание проводилось в муфельной печи на воздухе в диапазоне температур от 450 до 900 °С в течение 90 минут. На рисунке 1 представлен график зависимости удельного сопротивления от температуры спекания и соответствующие РЭМ снимки поверхности платиновых структур.

Из рисунка 1 видно, что минимальное удельное сопротивление печатных линий на подложке из оксида кремния было достигнуто равным $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ после спекания при температуре около 750 °С в течение 90 мин. Достигнутое значение примерно в 1,1 раза больше, чем удельное сопротивление объемной платины $1,06 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Синтез наночастиц с помощью искрового разряда может быть использован для получения высокопроводящих наночернил для печатной электроники. Обнаружена седиментационная и агрегационная стабильность наночастиц оксида платины в этиленгликоле. Таким образом, синтезированные на воздухе Pt наночастицы подходят для приготовления платиновых наночернил. Данные наночернила были исследованы для аэрозольной печати с целью формирования высокопроводящих структур в форме линий.

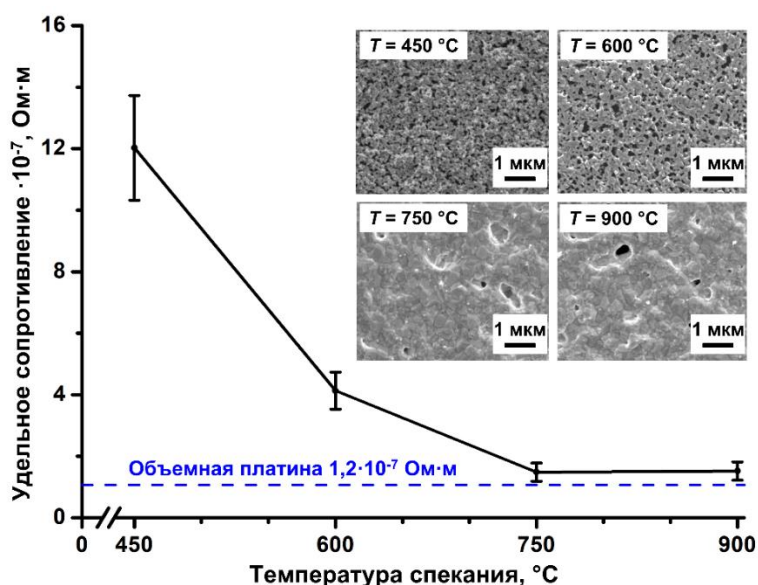


Рисунок 1 – Зависимость удельного сопротивления платиновых линий от температуры спекания в муфельной печи

Удельное сопротивление Pt структур составляет $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$ Ом·м, что примерно в 1,1 раза выше, чем у объемной Pt. Таким образом, приготовленные платиновые наночернила могут быть перспективными для печати коррозионно-стойких токоведущих контактов, элементов газовых, температурных и биологических датчиков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90058.

Литература

- [1] Yuxiao He; Oakley, C.; Chahal, P.; Albrecht, J.; Papapolymerou, J. «Aerosol Jet Printed 24 GHz End-Fire Quasi-Yagi-Uda Antenna on a 3-D Printed Cavity Substrate» In Proceedings of the 2017 International Workshop on Antenna Technology: Small Antennas, Innovative Structures, and Applications (iWAT); pp. 179–182 (2017).
- [2] Shrivastava, K.; Ghosale, A.; Bajpai, P.K.; Kant, T.; Dewangan, K.; Shankar, R. «Advances in Flexible Electronics and Electrochemical Sensors Using Conducting Nanomaterials: A Review» *Microchem. J.*, 156 (2020).
- [3] Ersman, P.A.; Lassnig, R.; Strandberg, J.; Dyreklev, P. «Flexible Active Matrix Addressed Displays Manufactured by Screen Printing» *Adv. Eng. Mater.*, 23, 2000771 (2021).
- [4] Kang, E.H.; Han, G.D.; Choi, H.J.; Bae, K.; Jeong, H.; Jang, D.Y.; Shim, J.H. «Inkjet Printing of Solid Oxide Fuel Cells and Proton Ceramic Fuel Cells» *ECS Trans.*, 91, 1059 (2019).
- [5] Pandhi, T.; Chandnani, A.; Subbaraman, H.; Estrada, D. «A Review of Inkjet Printed Graphene and Carbon Nanotubes Based Gas Sensors» *Sensors*, 20, 5642 (2020).
- [6] Wilkinson, N.J.; Smith, M.A.A.; Kay, R.W.; Harris, R.A. «A Review of Aerosol Jet Printing—a Non-Traditional Hybrid Process for Micro-Manufacturing» *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* (2019).
- [7] Kassem, O.; Saadaoui, M.; Rieu, M.; Viricelle, J.-P. «A Novel Approach to a Fully Inkjet Printed SnO₂-Based Gas Sensor on a Flexible Foil» *J. Mater. Chem. C* 2019, 7, 12343–12353.
- [8] Mylnikov, D.A.; Lizunova, A.A.; Efimov, A.A.; Ivanov, V.V. «Investigation of Partially Oxidized Ge and Si Nanoparticles Produced in Repetitive Pulsed Gas Discharge» *AIP Conf. Proc.*, 1858, 030003 (2017).

- [9] Arsenov, P.V.; Vlasov, I.S.; Efimov, A.A.; Minkov, K.N.; Ivanov, V.V. «Aerosol Jet Printing of Platinum Microheaters for the Application in Gas Sensors» *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 473, 012042 (2019).
- [10] Němec, T.; Šonský, J.; Gruber, J.; de Prado, E.; Kupčík, J.; Klementová, M. «Platinum and Platinum Oxide Nanoparticles Generated by Unipolar Spark Discharge» *J. Aerosol Sci.*, 141, 105502 (2020).
- [11] Shen, Z.; Li, J.; Matsuki, Y.; Shimoda, T. «Deposition of Platinum Patterns by a Liquid Process» *Chem. Commun.*, 47, 9992–9994 (2011).

Твердооксидные топливные и электролизные элементы планарной геометрии

С.И. Бредихин

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

Solid oxide fuel and solid oxide electrolysis cells of planar geometry

S.I. Bredikhin

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

e-mail: bredikh@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.02

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

Важной особенностью ТОТЭ планарной геометрии является простота в организации газовых потоков, что играет решающую роль в минимизации размеров конструкции, позволяет улучшить эффективность использования топлива и сделать более равномерным распределение температуры и тока, что в свою очередь приводит к уменьшению механических напряжений и улучшает стабильность батарей ТОТЭ.

Отдельно стоит отметить, что изготовление элементной базы ТОТЭ планарной геометрии позволяет создать полностью автоматизированное производство по сборке стеков, включая многоступенчатый контроль качества.

В настоящее время в ИФТТ РАН проводятся научно исследовательские и опытно-конструкторские работы по разработке конструкции стеков из ТОТЭ планарной геометрии на несущем электролите. На рисунке 1 представлены фотографии стеков мощностью 500-700 Вт, разработанных и изготовленных в ИФТТ РАН.



Рисунок 1 – Фотографии стеков с ТОТЭ планарной геометрии на несущем электролите
С целью повышения удельной мощности и понижения рабочей температуры

батарей ТОТЭ в настоящее время происходит переход от электролит-поддерживающих конструкций к анод-поддерживающим конструкциям ТОТЭ.

Переход на батареи анод-поддерживающей конструкции предполагает:

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

Единичные твердооксидные топливные элементы представляют собой многослойный керамический пакет, состоящий из слоев различной толщины, микроструктуры и состава. Поддерживающий элемент конструкции несет на себе основные механические нагрузки: он должен выдержать процесс изготовления на нем остальных керамических слоев, которых насчитывается не менее 6-ти, а также процесс сборки батареи ТОТЭ. В связи с этим толщина несущего анодного электрода должна быть не менее 400 мкм. Поскольку анодный электрод в рабочих условиях имеет пористость около 30 %, механическая прочность достигается путем увеличения его толщины (для сравнения, в электролит-поддерживающей конструкции толщины подложки в 150 мкм достаточно для обеспечения механической стабильности всей системы). В настоящей работе процесс изготовления двухслойных анодных подложек осуществлялся на линии KEKO Equipment (Словения) в АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск (Рисунок 2).

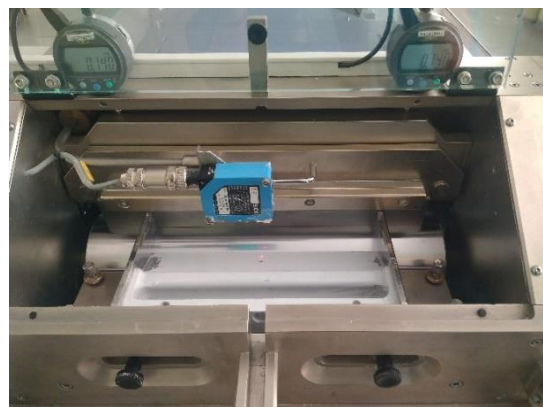


Рисунок 2 — Фотография линии для литья на движущую ленту (KEKO Equipment) в АО «НЭВЗ-Керамикс»

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

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

В качестве иллюстрации на рисунке 3 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения ТОТЭ, изготовленного на двухслойной анодной

подложке, с тонким газоплотным электролитом, нанесенным методом «холодного» аэрозольного осаждения и композиционным катодом. На рисунке 4 приводятся вольтамперные и мощностные характеристики такого ТОТЭ.

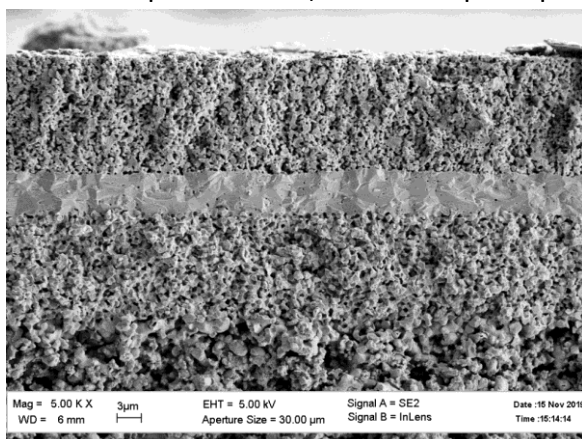


Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения ТОТЭ с тонкопленочным электролитом и защитным GDC подслоем, изготовленными методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме, и композиционным катодом

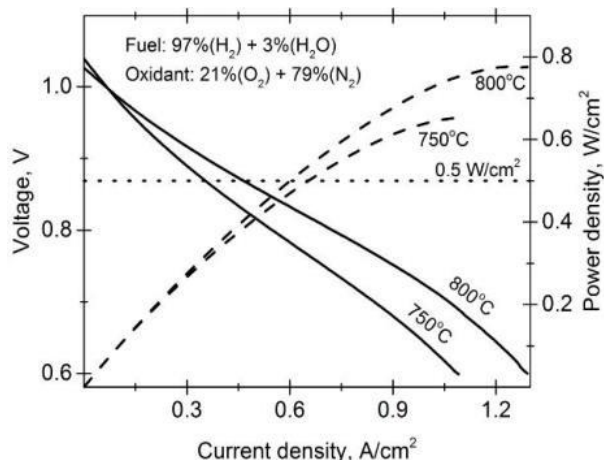


Рисунок 4 – Вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ с тонкопленочным электролитом и защитным подслоем GDC, изготовленными методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме, и LSC катодом

В докладе приводятся результаты исследований в направлении разработки и создания твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ). На малоразмерных сборках, состоящих из двух ТОЭЛЭ размером 100x100 мм продемонстрирована эффективная работа сборки по электролизу водяного пара. Максимальная эффективность составила 0.01 нм³/ч (ток – 25 А), при этом затраты электричества составили 3-4 кВт·ч/нм³.

Литература

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

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

Ю.В. Васильев

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

Creation and opening of the International Arctic Station "Snowflake" during the chairmanship of the Russian Federation in the Arctic Council in 2021-2023

Yu.V. Vasiliev

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

e-mail: vasiliev_george@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.03

Россия как председатель в Арктическом совете в 2021-2023 гг. инициирует новые международные проекты в области зеленых технологий, экологии, коммуникаций. Проект создания Международной арктической станции (МАС) «Снежинка» предложен Российской Федерацией в конце 2019 года и единогласно поддержан всеми арктическими странами 8 июня 2020 года на сессии Рабочей группы по устойчивому развитию SDWG Арктического совета. «Снежинка» – аналог международной космической станции, но на земле в Арктике: международные научные и образовательные программы, разработка и тестирование новых прорывных технологий, которые затем внедряются в регионе.



Рисунок 1 – Внешний вид МАС «Снежинка»

Станция «Снежинка» – первый подобного класса в мире круглогодичный и полностью автономный комплекс, создаваемый на базе водородной энергетики и возобновляемых источников энергии (ветер/солнце), без дизельного топлива. Россия с партнерами продемонстрирует на практике всему миру самые чистые в мире технологии энергетики, которые уже становятся базой нового технологического уклада

30-40-х годов 21-го века. Этот подход не толькократно снижает риски загрязнения окружающей среды в результате техногенных аварий, но и объемы выбросов парниковых газов в атмосферу.

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

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

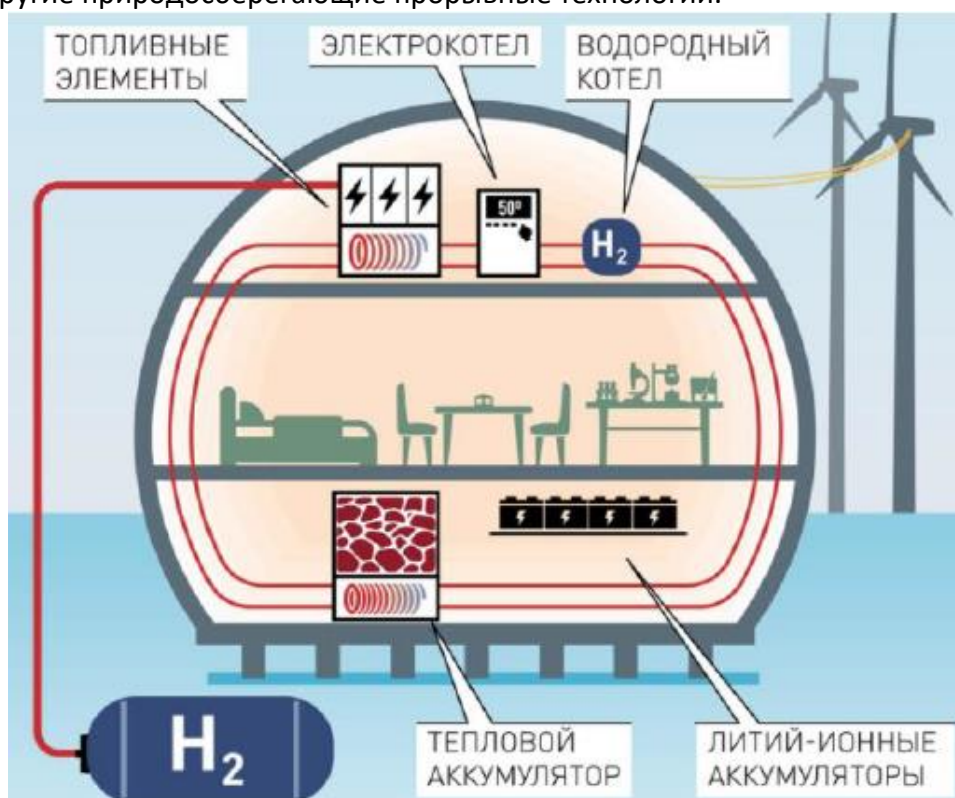


Рисунок 2 – Распределенный водородный микрогрид

Основные системы гибридной энергостанции с водородным циклом:

Системы накопления энергии

- Водородный цикл (длительное резервирование)
 - Электролизная станция – $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ (240 кВт), до 40 бар
 - Подготовка деионизированной воды – $100 \text{ л}/\text{ч}$
 - Азотная станция $30 \text{ м}^3/\text{ч}$

- Ресиверы водорода – до 35 бар, 400 м³
- Ресиверы азота – до 16 бар, 100 м³
- ЭХГ ПОМТЭ –центральная до 100 кВт
- ЭХГ ПОМТЭ –в корпусах до 20 кВт (суммарно ок. 120 кВт)
- Водородные котлы
- ИК-обогреватели
- Накопители энергии на Li-ion –100 кВт·ч × до 10 шт. (оперативный резерв)
- Твердотельные теплоаккумуляторы – 400-500 кВт·ч × до 10 шт. (среднедлительное резервирование тепла)

Ветропарк – ВЭУ 120 кВт × 5 шт.

- Высота башни до 50 м, диаметр ветроколеса 25 м
- Арктический класс, контейнерное исполнение
- Самоподъемный механизм для бескранового монтажа.

СЭС – 100 кВт, на трекерах

ДЭС (аварийная) – около 500 кВт:

- Многорежимные ДЭС – число оборотов зависит от нагрузки для снижения расхода топлива
- Интеллектуальные инверторы
- Дистанционный контроль



Рисунок 3 – Внешний вид МАС «Снежинка» в ландшафте

Создание станции «Снежинка» отвечает приоритетам Стратегии Научно-технологического развития России: «переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии» и «связанность территории Российской Федерации за счет создания интеллектуальных транспортных и телекоммуникационных систем, а также занятия и удержания лидерских позиций в создании международных транспортно-логистических систем, освоении и использовании космического и воздушного пространства, Мирового океана, Арктики и Антарктики».

Работа выполняется Инжиниринговым центром МФТИ «Автономная энергетика» при поддержке Правительства Ямало-Ненецкого автономного округа и «Российского центра освоения Арктики» ЯНАО.

Evolution of halogenate's electroreduction process in acidic solutions from zero current equilibrium state towards steady-state mediator-autocatalysis limit

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

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

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

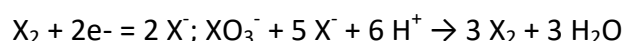
³*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

e-mail: mivo2010@yandex.com

10.26201/ISSP.2021/FC.04

Redox flow batteries present numerous important advantages such as independent scaling of energy and power; high efficiency of energy transformation; cheap (carbon) electrodes without special catalysts, etc. However, energy density of reactants in reservoirs for most of actually employed systems of this type is relatively low. A new approach [1] is based on the use of aqueous solutions of multi-electron oxidants, first of all halate anions, XO_3^- , which would ensure a large redox capacitance owing to their reduction to halides, X^- , e.g. 790 Ah/kg or 1400 Ah/dm³ for LiBrO_3 and 1580 Ah/kg or 3100 Ah/dm³ for LiClO_3 at 25°C. In combination with a suitable anodic process, e.g. H_2 oxidation, these systems possess high energy densities: 750 Wh/kg for LiBrO_3 and 1130 Wh/kg or 1150 Wh/dm³ for LiClO_3 [2].

The principal problem of these systems originates from the absence of electrochemical activity of halate ions within a suitable potential range. It may be overcome via use of a proper redox mediator cycle. This approach is especially efficient for *autocatalytic* cycles, e.g. based on combination of electrochemical and chemical steps:



where each cycle leads to progressive accumulation of the catalytic species, X_2 and X^- [3].

We have carried out a theoretical analysis of this system under steady-state conditions via solving a coupled set of convective-diffusion transport equations for all components, XO_3^- , X^- , X_2 and protons, containing terms due to the chemical step (*), for the rotating disk electrode (RDE) configuration [3,4]. This study has revealed a crucial importance of the principal parameter, x_{dk} , equal to the ratio of the thicknesses of the diffusion (z_d) and kinetic (z_k) layers: $x_{\text{dk}} = z_d / z_k$. If its value is small (less or comparable to 1, corresponding to **high** electrode rotation rates, Fig. 1c) the catalytic cycle based on Eqs (*) is inefficient (consumption of XO_3^- is very small, Fig. 1a) and the presence of solute XO_3^- species does not affect the passing current (Fig. 1c) due to the discharge of X_2 molecules diffusing from the bulk solution (Fig. 1b). For **weaker** solution agitation intensities (Fig. 1c) the maximal current increases rapidly, passing via a maximum at x_{dk} close to 10, followed by a slow decrease for even lower electrode rotation rates (Fig. 1c). These very high values of the current (on the level of about 1 A/cm², comparable to the **diffusion-limited current for species XO_3^-**) are due to accumulation of enormous amounts of X^- (line b) and X_2 (line c) near the electrode surface (Fig. 1b) [3,4].

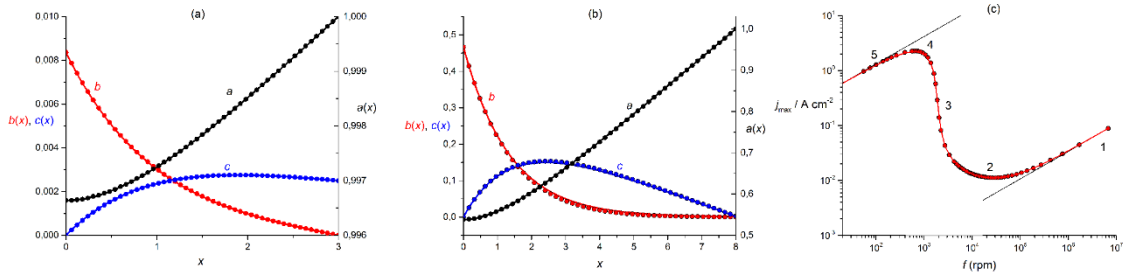


Fig. 1. Steady-state transport for the halate reduction process via autocatalytic mechanism (*). Dimensionless concentration profiles for XO_3^- (lines a), X^- (lines b) and X_2 (lines c) for $x_{dk} = z_d / z_k$ equal to 3 (Fig. 1a) or 8 (Fig. 1b)

Similar analysis has also been carried out for the microelectrode configuration [5] and for the 3D flow-through porous electrode [6]. These astonishing predictions have been confirmed experimentally [7-9].

For their practical applications in power-generating discharge devices it is of importance that such intensive currents were reached **rapidly**, even starting from the zero-current state and a very small bulk-solution X_2 concentration (about 1 mM or lower).

In this study the evolution of the halate process, Eq (*), between these states has been analyzed for the RDE configuration, via numerical solution of the non-stationary transport equations for all components of the system, XO_3^- , X^- and X_2 . Three different stages of the process have been revealed (Fig. 1).

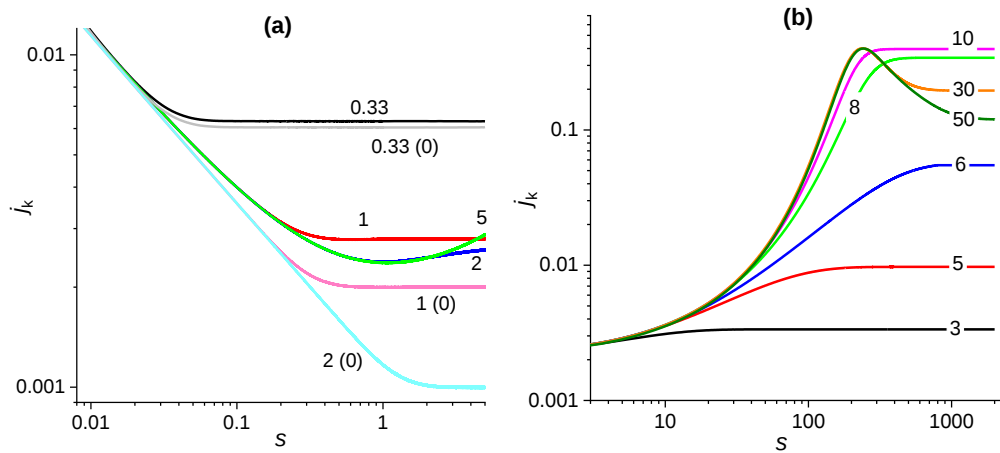


Fig. 2. Temporal variation of dimensionless current, j_k , as a function of dimensionless time, $s = t / T$, for various values (shown at each line) of the ratio of the steady-state diffusion and kinetic layers' thicknesses, $x_{dk} = z_d / z_k$

Within the initial stage the chemical step ($t < T$), cycle based on Eq (*) is inefficient so that the presence of the principal oxidant does not affect the process which consists in electroreduction of X_2 species which diffuse from bulk solution to electrode surface. Thus, passing current is very weak due to a low X_2 concentration, being close to its diffusion-limited current (Fig. 2a).

If the value of the principal parameter, x_{dk} , is sufficiently large, then after characteristic time moment, $s \approx 1$, i.e. $t \approx T$, determined by the product of the rate constant of chemical step (*) and the bulk-solution concentration of XO_3^- species, autocatalytic cycle (*) starts to generate extra amounts of X_2 and X^- species in the vicinity of the electrode leading to exponential increase of the current (Fig. 2b).

Within an even longer evolution period, which takes place only for large values of the x_{dk} parameter (over 10) the surface concentration of XO_3^- species decreases strongly, and the current drops after passing a maximum (Fig. 2b).

For rapid chemical steps, e.g. for concentrated BrO_3^- solutions, the whole duration of the evolution is within the range of a few seconds.

Supported financially by Russian Science Foundation (grant RSF20-63-46041).

References

- [1] Y. V. Tolmachev, A. Pyatkovskiy, V. V. Ryzhov et al, J. Solid State Electrochem., 2015, 19, 2711.
- [2] M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, D. V. Konev, Pure Applied Chemistry, 2017, 89, 1429.
- [3] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. V. Tolmachev, Electrochim. Acta, 2015, 173, 779.
- [4] M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, Electrochim. Acta, 2017, 246, 1217.
- [5] M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, Electrochim. Acta, 2017, 258, 544.
- [6] M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, Electrochim. Acta, 2019, 323, 134799.
- [7] A. D. Modestov, D. V. Konev, A. E. Antipov et al, Electrochim. Acta, 2018, 259, 655.
- [8] D. V. Konev, A. E. Antipov, M. M. Petrov, M. A. Shamraeva, M. A. Vorotyntsev, Electrochem. Comm., 2018, 86, 76.
- [9] A. D. Modestov, D. V. Konev, A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev, J. Solid State Electrochem., 2019, 23, 3075.
- [10] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, submitted for publication.

How to turn 'garbage' carbon dioxide into fuel

Vladimir V. Galvita

Laboratory for Chemical Technology, Ghent University, Technologiepark 125, Belgium

e-mail: Vladimir.Galvita@UGent.be

10.26201/ISSP.2021/FC.05

During the last centuries, mankind has improved its quality of life by using the seemingly endless fossil resources for energy production. However, the environmental impact connected with the anthropogenic carbon dioxide (CO_2) emissions into the atmosphere and oceans is of increasing concern to human society. Currently, the decrease in cost for solar and wind energy production has triggered the start of a new energy revolution toward renewables. In the coming decades, electric vehicles will take over the transportation sector. Both evolutions are positive in terms of reducing anthropogenic CO_2 emissions, but greater challenges lie in reducing the carbon footprint of the petrochemical industry. In this regard, carbon recycling by conversion of CO_2 into chemicals or fuels may allow to close the carbon loop. A potential method for activating CO_2 is its reduction into carbon monoxide (CO) by means of a chemical reductant such as renewable hydrogen (H_2) or biomethane (bio-CH_4).

This presentation aims at addressing different types of chemical looping as means to utilize CO_2 , with attention to process concepts, looping materials and reactor configurations. The main focus lies on the conversion of "garbage" CO_2 into CO , which can further be converted into chemicals and fuels such as ethanol, polycarbonates and acids. By adding H_2 (renewable), the production of aldehydes, methanol and alkanes can be realized. Additionally, olefins can be produced from CO via methanol or from alkanes as intermediate [1]. Figure 1 illustrates the global annual production volume (not necessarily through the proposed process) in order to show of the capacity of chemicals or fuels as carbon sink. While the production of chemicals could provide a carbon sink for hundreds of Mt year^{-1} , production of fuels would be necessary in order to reach the Gt year^{-1} level and close the carbon loop.

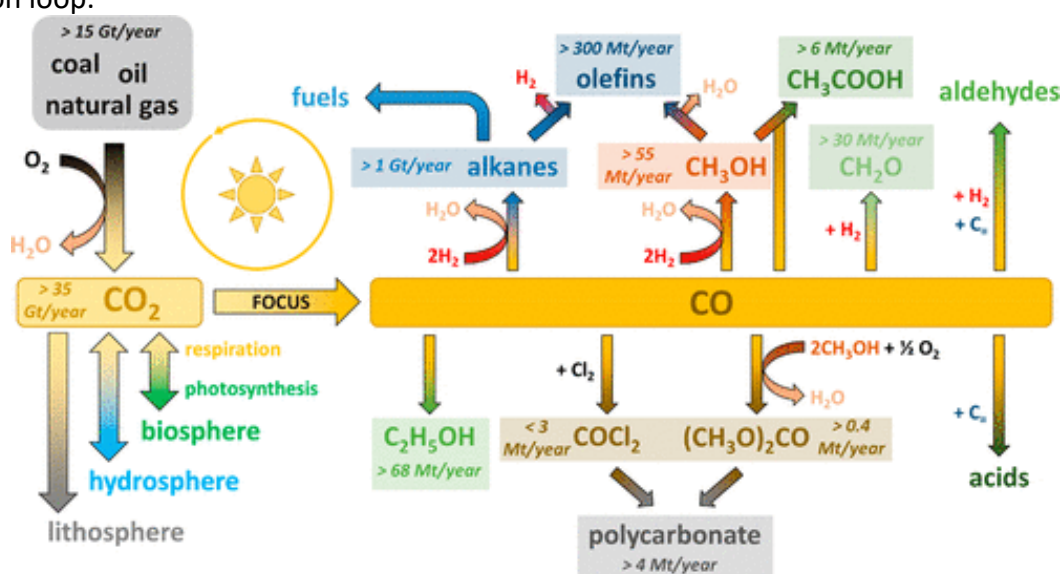


Fig. 1. Selection of CO_2 production, storage and conversion processes. In this scheme, the potential of CO as an intermediate between CO_2 and a variety of chemicals is presented with an indication of annual global production volumes (in Mt year^{-1} or Gt year^{-1}) [1]

The conversion of CO₂ to CO can be performed by thermal reduction, by (photo) electric current or through chemical reduction. The latter, focus of this presentation, relies on the rearrangement of chemical bonds in a reducing agent such as CH₄ or H₂.

Chemical looping processes can play an important role in CO₂ chemical reduction. Chemical looping makes use of stable solid intermediates in order to realize a redox reaction or gas separation. Three categories of chemical looping processes can be distinguished [2, 3]: (i) chemical looping redox reactions; (ii) thermochemical looping redox reactions; (iii) chemical looping carbon dioxide separation.

Chemical looping redox reactions generally make use of a metal oxide oxygen storage material, which transfers oxygen from the oxidant (e.g., O₂, H₂O, or CO₂) to the reductant (e.g., C, CH₄, H₂). Contrariwise, electrons are transferred by the oxygen storage material from the reductant to the oxidant. The global reaction then is a conventional redox reaction. Because however the global reaction is split into two sub reactions, the reduced and oxidized product can be inherently separated by performing the two reactions at two different points in time or space.

Thermochemical looping redox reactions are similar to ordinary chemical looping redox reactions, but differ in the method of metal oxide reduction. Here, the reduction of the metal oxide is performed thermally through oxygen evolution. The oxidation of the reduced metal oxide is analogous to the one in chemical looping redox reactions.

Chemical looping carbon dioxide separation makes use of an alkali (earth) metal oxide sorbent, which can capture and release CO₂. The process of CO₂ capture is termed carbonation, while the process of CO₂ release is termed decarbonation. The carbonation and decarbonation reactions can be applied periodically in order to separate CO₂ from diluted streams such as exhaust gases.

In all three types of processes, illustrated in Figure 2, the oxygen storage material and CO₂ sorbent are assumed to be fully regenerated after each chemical looping cycle.

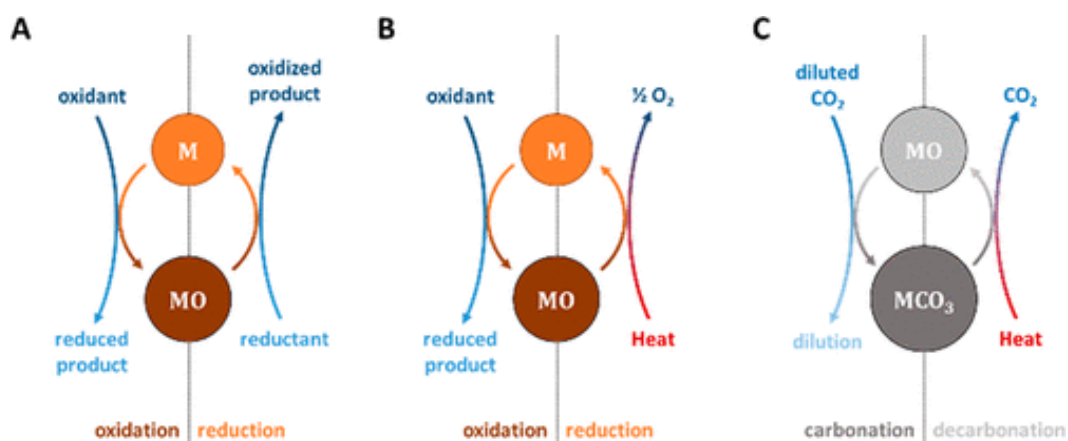


Fig. 2. Schematic representation of chemical looping processes. (A) Chemical looping redox reactions. (B) Thermochemical looping redox reactions. (C) Chemical looping carbon dioxide separation [2]

Chemical looping has as major advantage the integration of different reactions into one process, leading to intensification. Several of the above-mentioned processes (see Figure 2) can be combined into more advanced chemical looping schemes, such as in e.g. chemical looping methane reforming enhanced by sorption, or super-dry reforming [4-6]. Alternatively, they can be coupled with catalytic reactions, such as in e.g. catalyst-assisted chemical looping. This presentation highlights various important examples of combined chemical looping and integration of catalytic and chemical looping processes as well as the role of multifunctional materials therein

References

- [1] L.C. Buelens, H. Poelman, G.B. Marin, V.V. Galvita, 110th Anniversary: Carbon Dioxide and Chemical Looping: Current Research Trends, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 16235-16257(2019).
- [2] H. Poelman, V.V. Galvita, Intensification of Chemical Looping Processes by Catalyst Assistance and Combination, *Catalysts*, 11, 266 (2021).
- [3] J. Hu, V.V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, Advanced Chemical Looping Materials for CO₂ Utilization: A Review, *Materials*, 11, 1187 (2018).
- [4] L.C. Buelens, V.V. Galvita, H. Poelman, C. Detavernier, G.B. Marin, Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via Le Chatelier's principle, *Science*, 354, 449-452 (2016).
- [5] J. Hu, V.V. Galvita, H. Poelman, Z. Wang, G.B. Marin, S. Kawi, Coupling CO₂ utilization and NO reduction in chemical looping manner by surface carbon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120472 (2021).
- [6] J. Hu, P. Hongmanorom, V.V. Galvita, Z. Li, S. Kawi, Bifunctional Ni-Ca based material for integrated CO₂ capture and conversion via calcium-looping dry reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119734 (2021).

Твердооксидные электролизеры: состояние разработок в России и мире

А.К. Демин

ИБТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, Академическая, 20

Solid oxide electrolyzers: state of development in Russia and the world

A.K. Demin

*Institute of High Temperature Electrochemistry UD of RAS, 629066, Yekaterinburg,
Akademicheskaya, 20*

e-mail: a.demin@ihite.uran.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.06

1. Основы высокотемпературного электролиза

Твердооксидный электролизер (ТОЭ) устроен так же как твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). В ТОЭ происходит преобразование электроэнергии в химическую энергию продуктов. Физические принципы высокотемпературного электролиза водяного пара были разработаны в ИБТЭ в 80-х годах прошлого века и отражены в монографии «Высокотемпературный электролиз газов» [1]. Ниже приведено их краткое изложение.

Энтальпия реакции $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ при температурах 600-800 °С составляет 247 - 249 кДж/моль. Это означает, что при напряжении на элементе электролизера (здесь и далее речь идет о среднем напряжении на элементах ТОЭ) 1,28 - 1,29 В ТОЭ работает в так называемом "термонеutralном" режиме (ТНР); при большем напряжении ТОЭ выделяет тепло, при меньшем напряжении ТОЭ поглощает тепло из окружающей среды. Термонеutralное напряжение (ТНН) рассчитывают по формуле

$$U_{\text{ТНН}} = -\frac{\Delta H}{2 \cdot F}$$

где ΔH - энтальпия реакции, F - число Фарадея. Если ТОЭ работает в ТНР, вся затраченная электроэнергия преобразуется в химическую энергию водорода, то есть КПД ТОЭ (эффективность) 100%. При работе в ТНР удельные затраты электроэнергии составляют 3,06 - 3,09 кВтч/м³Н₂.

Если ТОЭ работает в автономном режиме, то есть его рабочую температуру необходимо поддерживать, это можно делать за счет тепла, выделяемого при работе в так называемом автотермическом режиме, при котором напряжение выше $U_{\text{ТНН}}$. Если напряжение на элементе составляет 1,33 – 1,34 В, то выделяемый тепловой поток в стеке производительностью 20 м³Н₂/ч составляет более 2 кВт, что при использовании эффективной теплоизоляции достаточно для поддержания рабочей температуры стека. Удельные затраты электроэнергии составляют в этом режиме 3,2 кВтч/м³Н₂, а КПД около 96%.

Особенностью высокотемпературного электролизера является возможность работать в так называемом эндотермическом режиме, при напряжении ниже ТНН.

В этом режиме затраты электроэнергии ниже, чем при работе в ТНР и к электролизеру необходимо подводить дополнительное тепло, например, от ВТГР.

2. Разработки ТОЭ в России.

Экспериментальные исследования в области ТОЭ в Советском Союзе начались в 60-

х годах прошлого века в институте электрохимии Уральского филиала АН СССР в Свердловске. Были разработаны высокоэффективные электроды, достигнуты плотности тока более 1 А/см^2 в ячейках с несущим электролитом при 900°C . Проведены исследования различных режимов электролиза, в том числе, эндотермического режима. Работы в области ТОЭ возобновлены в 2019 году. По контракту с АО «Наука и инновации» в 2020 году был выполнен аванпроект «Разработка новых материалов и инновационных технологий для создания нового поколения твердооксидных электролизеров получения водорода». В этом году выполняется НИР «Экспериментальное обоснование характеристик единичных элементов твердооксидных электролизеров получения водорода». Планируется проведение в 2022-2025 НИОКР по разработке опытных образцов ТОЭ.

3. Исследования и разработки в области ТОЭ за рубежом.

Исследования ТОЭ ведутся во многих лабораториях США и Европы [2]. Основная цель исследований – нахождение способов увеличения ресурса ТОЭ. Результаты испытаний единичного ТОЭ с рабочей площадью 45 см^2 приведены в [3]. Общая продолжительность испытаний составила 23 тысячи часов, в том числе более 20 тысяч часов при плотности тока $0,9 \text{ А/см}^2$ и температуре $\sim 850^\circ\text{C}$. За это время деградация была линейной и ее темпы $< 0,6\%/1000$ часов.

В [4] такой же единичный ТОЭ испытывали в течение 34 тысяч часов. Был использован прием ступенчатого повышения температуры для поддержания напряжения на ТОЭ вблизи термонеutralного. Предложенный алгоритм позволяет нивелировать последствия деградации материалов ТОЭ и поддерживать производительность и эффективность ТОЭ на одном уровне.

О потенциальном ресурсе ТОЭ можно судить по результатам испытаний ТОТЭ. Испытания двухэлементного стека твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), состоящего из тех же компонентов, что и ТОЭ, приведены в [5]. Испытания проводили при постоянной плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ в течение более 100 тысяч часов. К концу испытаний выходное напряжение уменьшилось с 0,8 до 0,4 В. Установлено, что наибольшее влияние на ухудшение характеристик ТОТЭ влияет так называемое «отравление катода хромом» и окисление интерконнектора. Средние темпы деградации составили $0,5\%/1000$ часов.

Такие компании как Bloom Energy (США) [6] и Sufire (Германия) [7] объявили о создании электролизных установок на ТОЭ большой производительности: 87 и $750 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ у первой и второй соответственно. Энергозатраты составляют 3,5 и 3,6 кВтч/ $\text{м}^3\text{H}_2$ при подаче в ТОЭ пара. Объявленный Bloom Energy ресурс стека ТОЭ 5 лет.

4. Прогнозируемые характеристики электролизных установок.

В [8] приведены прогнозируемые характеристики ТПЭ и ТОЭ к 2030-2050 гг. по стоимости электролизной установки, эффективности и ресурсу. По всем показателям ТОЭ заметно превосходят «оптимистический» прогноз для ТПЭ.

Таблица – Прогноз характеристик ТПЭ и ТОЭ (адаптировано из [8, с. 39]). Для ТПЭ приведены характеристики по пессимистичному//базовому//оптимистичному сценарию

Год	Стоимость установки Евро/кВт		Эффективность, %		Ресурс	
					Тысячи часов	Годы (тыс. ч)
	ТПЭ	ТОЭ	ТПЭ	ТОЭ	ТПЭ	ТОЭ
2020	1880//1200//900	785	65//70//75	90,5	35//50//60	2 (>17,5)
2030	1400//950//650	450	70//75//80	94,9	40//60//80	10 (87,6)
2050	1000//750//400	300	75//80//86	-	50//80//100	20 (175,2)

Эти результаты согласуются с результатами, полученными в [9], где проведена оценка стоимости электролизных установок на ТОЭ мощностью 10 – 100 МВт. Стоимость установки на ТОЭ составляет 494 евро/кВт по оптимистическому сценарию и 727 евро/кВт по пессимистическому. С целью более адекватного сопоставления капитальных затрат на электролизные установки было предложено относить затраты к производительности установки в м³/ч, поскольку при одинаковой мощности установки на ТОЭ имеют на 16-35% бóльшую производительность, чем установки на ТПЭ и ЩЭ. Капитальные затраты на установки с ТОЭ, определенные в данной работе (1370 – 1780 евро/м³/ч) сопоставимы с капитальными затратами на установки с ТПЭ (1130 – 5720) и с ЩЭ (1670 – 3600 евро/м³/ч). Если учесть, что по оценкам специалистов до 90% стоимости электролизного водорода составляют расходы на электроэнергию, производство водорода с помощью ТОЭ будет обходиться на 14-30% дешевле, чем в низкотемпературных электролизерах.

5. Перспективы производства электролизного водорода в России.

Согласно официальной информации Министерства энергетики РФ в 2019 году средний коэффициент использования установленной мощности (КИУМ) АЭС составил 79,82%, а КИУМ ГЭС составил – 43,85%. [9]. Если в качестве эталонного значения КИУМ электростанций принять 95%, то АЭС России могли бы дополнительно произвести в 2019 году 40 ТВт*ч электроэнергии, а ГЭС – 222 ТВт*ч. Суммарно это количество электроэнергии могло быть использовано для производства около 5,6 миллионов тонн водорода при затратах электроэнергии на производство одного кубометра водорода в ТОЭ 3,7 кВт*ч на АЭС (без затрат на испарение воды) и 4,3 кВт*ч на ГЭС. При использовании низкотемпературных электролизеров, затраты электроэнергии у которых не менее 5 кВт*ч/м³Н₂, водорода можно будет произвести почти на 1 млн тонн меньше.

Литература

- [1] М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин “Высокотемпературный электролиз газов” М.: Наука, 232 с. (1988).
- [2] S. Grigoriev, V. Fateev, D. Bessarabov, P. “Millet Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology” International Journal of Hydrogen Energy, 45(49), 26036-26058 (2020).
- [3] J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke “23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell” International Journal of Hydrogen Energy, 42(19), 13415-13426 (2017).
- [4] J. Schefold, H. Poepke, A. Brisse “Solid Oxide Electrolyser Cell Testing Up to the above 30,000 h Time Range” ECS Transactions, 97(7), , 553-563 (2020).
- [5] Q. Fang, L. Blum, D. Stolten “Electrochemical Performance and Degradation Analysis of an SOFC Short Stack Following Operation of More than 100,000 Hours” Journal of the Electrochemical Society, 166(16), F1320-F1325 (2019).
- [6] [Электронный ресурс] / <https://www.bloomenergy.com/bloomelectrolyzer>.
- [7] [Электронный ресурс] / <https://www.sunfire.de/en/hydrogen>.
- [8] A. Zauner, H. Böhm, D. C. Rosenfeld, R. Tichler “Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization” [Электронный ресурс]. http://www.storeandgo.info/fileadmin/downloads/deliverables_2019/20190801-STOREandGO-D7.7-EIL-Analysis_on_future_technology_options_and_on_techno-economic_optimization.pdf.
- [9] R. Anghilante, D. Colomar, A. Brisse, M. Marrony “Bottom-up cost evaluation of SOEC

systems in the range of 10–100 MW” International Journal of Hydrogen Energy, 43(45), 20309-20322 (2018).

[10] Основные характеристики Российской электроэнергетики [Электронный ресурс] / офиц. сайт Министерства энергетики РФ. <https://minenergo.gov.ru/node/532>.

Энергоустановки на основе твердополимерных топливных элементов.
Научно-технические и рыночные перспективы

Кашин Алексей Михайлович

ООО «Инэнерджи», г. Москва, Россия

Proton exchange membrane fuel cell power systems – scientific, technological
and future market prospects

Kashin Aleksey Mikhailovitch

Inenergy LLC, Moscow, Russia

e-mail: a.kashin@inenergy.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.07

В мире происходит активное вытеснение традиционных видов топлива возобновляемыми источниками энергии. Сформировалась и получает развитие мировая тенденция перехода к безуглеродной экономике, в которой основой новой энергетики становится водород, как первичный энергоноситель. Движущими силами «новой энергетики» стали государственная политика, направленная на декарбонизацию экономики при обеспечении энергобезопасности, доступность электроэнергии, развитие технологий, децентрализация (островная экономика и концепция «чистых зон»). Водород стал общим знаменателем «энергетического перехода».

Развитие технологий топливных элементов (ТЭ) – практически безальтернативное направление повышения эффективности и экологичности преобразования химической энергии топлива в электрическую, получившее дополнительный импульс развития в связи с активно проводимой политикой декарбонизации экономики и построения экологически чистой энергетики. Наблюдается устойчивая тенденция роста ввода в эксплуатацию энергетических установок (ЭУ) с электрохимическими генераторами (ЭХГ) с ТЭ – с 37 МВт в 2007 г. до 1, 319 ГВт в 2020 г., т.е. в 36 раз. Всего же за период 2007-2020 гг. в мире было введено в эксплуатацию более 4,5 ГВт таких установок, при этом наиболее быстрыми темпами растет спрос на транспортные ЭХГ – с 6 МВт в 2007г. до 993,5 МВт в 2020 г., т.е. в 166 раз. Среди известных типов топливных элементов наибольшее распространение получили низкотемпературные (рабочая температура до 100°C) водород-воздушные ТЭ с твердополимерной протонообменной мембраной (ПОМТЭ) – их доля в реализованных в 2020 г. 82,4 тыс. ЭХГ составила 53,6 тыс. шт. (65 %) суммарной мощностью 1,03 ГВт (78 %) и они получили практически монопольное положение на транспорте. Согласно прогнозам Bloomberg, глобальный рынок водородных ЭУ вырастет к 2030 году до \$178 млрд для транспортных применений и до \$203 млрд для стационарных применений, а удельная стоимость ЭХГ с ПОМТЭ снизится с нынешних 1 300 USD за киловатт установленной мощности до менее, чем 600 \$/кВт. По прогнозам отечественных экспертов EnergyNet и Россетей объем российского рынка водородных ЭУ для транспортных средств составит в 2030 году 70 млрд рублей, для стационарных применений – 8 млрд рублей.

Технологии ТЭ пока остаются дорогими. Это обусловлено небольшими объемами их выпуска и недостаточной развитостью самих технологий. Однако по мере

совершенствования технологий и перехода к масштабному производству прогнозируется кратное снижение себестоимости.

С целью развития отечественных технологий водородной энергетики по инициативе АО «ГК ИнЭнерджи» разработана и согласована концепция программы развития Новых и Мобильных Источников Энергии (NAMES), включающая в себя три основных направления: «Генерация» (ЭУ с ТЭ), «Накопители электроэнергии» (металл-ионные и проточные аккумуляторные батареи), «Топливо» (производство водорода).

Создание ЭХГ с ПОМТЭ – важнейший этап перехода к новой, водородной энергетике. Главное отличие ЭХГ от традиционных устройств преобразования энергии, таких как двигатели внутреннего сгорания, заключается в том, что в ТЭ происходит прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую, минуя промежуточные стадии преобразования в тепловую, тепловой – в механическую и затем уже в электрическую с сопутствующими каждой стадии потерями.

Такие ЭХГ могут использоваться на транспорте – в наземных безрельсовых и рельсовых транспортных средствах, в самоходной технике, в подъемно-транспортных машинах, в водных и воздушных транспортных средствах, и в стационарной энергетике. Особенно эффективны применение ЭХГ в гибридных ЭУ, в том числе когенерационного цикла, в сочетании с накопителями электроэнергии энергии – аккумуляторными батареями, покрывающими пики потребления энергии и заряжающиеся от ЭХГ в периоды дефицита нагрузки.

Принципиальной особенностью создания ЭХГ с ТЭ является их модульность. Элементарной ячейкой являются единичные топливные элементы (мембранно-электродные блоки) ограниченного размера и мощности, которые, вместе с разделяющими их биполярными пластинами, собираются в батареи, причем достижение требуемой мощности батареи осуществляется за счет увеличения числа ТЭ, при этом сами ТЭ могут производиться всего нескольких типоразмеров. Батареи объединяются в модули, из которых собираются ЭХГ и затем, если нужно, ЭУ требуемой мощности.

Эта особенность оборачивается целым рядом достоинств ЭУ с ТЭ:

- массовое производство и применение однотипных изделий обеспечивает их высокую надежность, снижение стоимости и высокий уровень ремонтопригодности ЭУ;
- модульность конструкции позволяет снижать стоимость и сроки создания ЭУ на другие параметры за счет унификации модулей и отработанности технических решений и технологий на менее дорогих изделиях небольшой мощности;
- широкий диапазон регулирования мощности, недоступный для традиционных ЭУ, и высокий КПД в широком регулировочном диапазоне, а также регулирование мощности путем выключения части батарей с сохранением общей эффективности;
- возможность обеспечивать требуемую установленную мощность ЭУ за счет параллельной работы электрохимических генераторов ЭХГ оптимальной размерности, выпускаемых в массовых масштабах.

АО «ГК ИнЭнерджи» предложены платформенные решения ЭУ с водород-воздушными ПОМТЭ жидкостного охлаждения, базирующиеся на всего трех типоразмерах повторяющихся частей – мембранно-электродных блоков и биполярных пластин, в сочетании с однотипными концевыми пластинами, конструктивными элементами и вспомогательным оборудованием, собираемые в унифицированные модули ТЭ, и позволяющие при этом создавать широкий ряд ЭУ в диапазоне мощностей от 5 до 1 000 кВт без перестройки производства.

Исходя из анализа актуальных потребностей рынка, АО «ГК ИнЭнерджи» для разработки собственной пилотной технологии производства ЭХГ с ПОМТЭ жидкостного охлаждения приняло к реализации проект создания линейки унифицированных ЭХГ «Астра» в диапазоне номинальных электрических мощностей 40 – 200 кВт. В качестве базового для ЭХГ был выбран модуль ТЭ номинальной мощностью 60 кВт, включающий в себя батарею, собранную из унифицированных топливных элементов, биполярных и концевых пластин, комплект вспомогательного оборудования и конструктивных элементов, с возможностью за счет варьирования количества топливных элементов в батарее изменять номинальную мощность модуля в пределах $\pm 20\%$. ЭХГ с единичным модулем будет обладать номинальной мощностью в диапазоне от 40 до 60 кВт; при создании более мощных ЭХГ в них будут устанавливаться несколько модулей топливных элементов,кратно повышающих номинальную мощность ЭХГ.

В России АО «ГК ИнЭнерджи», основанная в 2015г и обладающая ключевыми технологиями по всей цепочке добавленной стоимости топливных элементов, находящаяся в пятерке самых инновационных и десятке самых быстрорастущих компаний по версии ТехУспех, признано одним из технологических лидеров в области электрохимических решений для новой энергетики. Распределённые исследования и совместные лаборатории с ведущими исследовательскими институтами РФ позволяют решать фундаментальные и прикладные задачи по разработке принципиально новых наукоёмких продуктов, а собственное производство – воплощать результаты исследований и разработок в товарную продукцию.

Продуктовая линейка «ИнЭнерджи» на платформе «Астра» включает в себя находящиеся на разной стадии разработки ЭУ с ПОМТЭ транспортного и стационарного назначения:

- когенерационная ЭУ с ЭХГ номинальной мощностью 45 кВт для городского пассажирского электрического автобуса (водоробуса);
- когенерационная ЭУ для трехвагонного трамвая с ЭХГ номинальной мощностью 100 кВт;
- ЭУ для двухсекционного магистрального локомотива для полигона БАМ мощностью 3,5 МВт на секцию, включающую в себя по 14 ЭХГ номинальной мощностью по 200 кВт;
- ЭУ для маневрового локомотива с ЭХГ номинальной мощностью 110 кВт;
- когенерационная ЭУ для 5 – 7-вагонного межрегионального электропоезда с автономным ходом с тремя ЭХГ номинальной мощностью по 200 кВт;
- когенерационная ЭУ для 2 – 3-вагонного «рельсового автобуса» (В-поезда для проекта «Сахалин») с двумя ЭХГ номинальной мощностью 180 кВт;
- ЭУ для путеукладочного поезда с ЭХГ номинальной мощностью 40 кВт;
- ЭУ поезда для детских железных дорог с 2 ЭХГ номинальной мощностью по 110 кВт;
- когенерационная ЭУ для прогулочного судна с ЭХГ номинальной мощностью 40 кВт.

Для подготовки и практического обучения основам новой энергетики АО «ГК ИнЭнерджи» уделяет большое внимание разработке и современных учебных программ, производству и распространению наглядных учебных пособий и стендов для изучения принципов работы новых экологически чистых источников энергии.

Материалы и технологии герметизации ТОТЭ

А.В. Кузьмин^{1,2}, Д.А. Крайнова^{1,2}, Н.С. Саетова¹, Е.С. Широкова¹

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

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

Materials and technologies for SOFC sealing

A.V. Kuzmin^{1,2}, D.A. Krainova^{1,2}, N.S. Saetova¹, E.S. Shirokova¹

¹*Vyatka State University, 610000, Kirov, Moskovskaya st., 36*

²*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk,
Kutateladze st., 18*

e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.08

Одними из наиболее эффективных и перспективных источников энергии являются энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Высокие температуры эксплуатации таких устройств стимулируют исследования, направленные на разработку надежных и устойчивых функциональных материалов. Особенно высокие требования предъявляются к герметизирующим материалам, которые должны сохранять термическую и химическую совместимость с материалами единичных ТОТЭ и интерконнекторов в течение всего срока службы (40000-50000 часов), несмотря на происходящие в них изменения. Среди всех существующих типов герметиков наиболее универсальными являются материалы на основе стекла или стеклокерамики. Подтверждением их популярности являются уже запущенные в серийное производство стеклогерметики фирм Schott и Ceramobond, которые предназначены для соединения традиционных материалов интерконнектора и твердооксидного электролита – хром-содержащих сплавов и керамики на основе оксида циркония. Однако, в условиях постоянного изменения материалов и конструкций, которое предполагает другие необходимые свойства и формы герметиков, не всегда возможно применение существующих коммерческих материалов. Также, большая доступность с точки зрения снижения стоимости и бесперебойности поставок достигается разработкой собственных аналогов.

В настоящем докладе представлен сравнительный обзор перспективных материалов и технологических решений, применимых для герметизации ТОТЭ. Представлены разработанные нами высокотемпературные стеклокерамические герметики [1] и среднетемпературные некристаллизующиеся стекла [2,3] для традиционной изолирующей коммутации. Для некоторых конструкций также рассматривается применение проводящих стеклометаллических композитов для электрической коммутации ТОТЭ. Для изготовления изделий из стеклогерметиков сложной формы, требующихся, как правило, в случае коммутации ТОТЭ трубчатой геометрии, предложен новый технологический подход, основанный на применении метода 3D печати. Сочетание оптимальных составов герметиков, обладающих необходимыми свойствами, и новых методов их формования позволит значительно улучшить качество сочленений, снизить количество отходов, а также масштабировать

производство ТОТЭ за счёт упрощения процедуры герметизации.

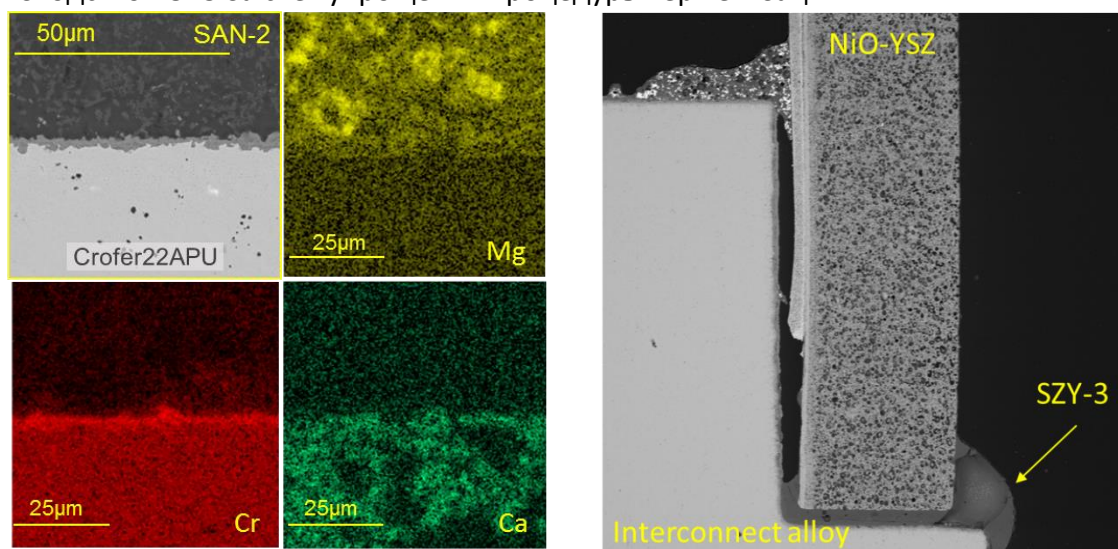


Рисунок 1 – Фрагменты склеек с использованием различных типов стеклогерметиков



Рисунок 2 – Технологическая схема получения изделий из стеклогерметиков

Исследования выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и ООО «НИЦ «ТОПАЗ».

Литература

- [1] N.S. Saetova, D.A. Krainova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, S.T. Zharkinova, N.M. Porotnikova, A.S. Farlenkov, N.I. Moskalenko, M.V. Ananyev, M.V. Dyadenko, S. Ghosh "Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, vol.54, N6, pp.4532-4545 (2019).
- [2] D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, V.A. Eremin, M.V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens, "Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition", *Ceram. Int.*, vol.46, pp.5193-5200 (2020).
- [3] D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk, I.G. Polyakova, A.V. Kuzmin, "Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres", *Ceram. Int.*, vol.47, pp. 8973-8979 (2021).

ИННОВАЦИИ «ИНЭСИС»:
изготовление ТОТЭ с использованием гибридной керамической 3D-печати

М.Н. Левин

*ООО «Инновационные энергетические системы» (ИНЭСИС) ГК ЭФКО,
Москва, Овчинниковская набережная, д.20*

INESIS INNOVATIONS: SOFC fabrication using hybrid ceramic 3D printing

M.N. Levin

*LLC "Innovative Energy Systems" (INESIS) EFKO Group of Companies, Moscow,
Ovchinnikovskaya naberezhnaya, 20*

e-mail: levinmn@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.09

В докладе представлены разработки дизайна и технологии стеков ТОТЭ, разработанные и изготовленные в компании ИНЭСИС (ООО «Инновационные энергетические системы»), входящей в холдинг «Группа Компаний «ЭФКО», с использованием аддитивных керамических технологий, включая стереолитографию и печать через сопла на гибридном керамическом 3D-принтере CERAMAKER-900H (3DCeram).

Инновация 1: Стек ТОТЭ с 3D-напечатанными керамическими каркасными пластинами и монополярной коммутацией (патент РФ2750394)

Идея: переход от однонаправленного расположения мембранно-электродных блоков (МЭБ) с биполярной коммутацией в базовом стеке (...анодп-1/катодп-1 - анодп/катодп - анодп+1/катодп+1...) к чередующемуся расположению МЭБ с монополярной коммутацией (...анодп-1/катодп-1 - катодп/анодп - анодп+1/катодп+1...) и отказ от биполярных интерконнектов.

Решение: 3D-печать способом стереолитографии (SLA) непланарных керамических каркасных пластин с газораспределительными каналами.

Результат: уменьшение веса стека за счет замены массивных металлических биполярных интерконнектов с газовыми каналами на 3D-напечатанные каркасные керамические пластины с газовыми каналами и плоские металлические токосъемы.

Инновация 2: Стек ТОТЭ с 3D-напечатанными «гофрированными» МЭБ

Идея: переход от стеков ТОТЭ с планарными МЭБ и массивными металлическими интерконнектами с газовыми каналами к стекам ТОТЭ с непланарными («гофрированными») МЭБ и плоскими металлическими интерконнектами, образующими газовые каналы при контакте с МЭБ.

Решение: гибридная 3D-печать «гофрированных» МЭБ методами стереолитографии (SLA) и струйной, сопловой, аэрозольной или иной печати.

Результат: многократное повышение гравиметрической мощности стека (кВт/кг) за счет уменьшения веса стека при замене металлических биполярных интерконнектов с газовыми каналами на 3D-напечатанные «гофрированные» МЭБ и плоские интерконнекты, образующие газовые каналы с МЭБ при сборке в стек и снижении омических потерь при токосъеме (относительно инновации 1).

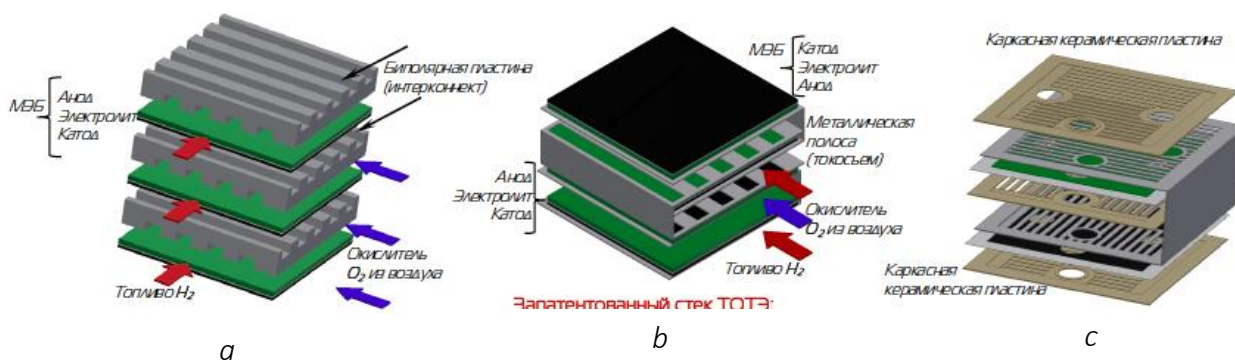


Рисунок 1 – а) базовый TOTЭ – биполярная коммутация металлическими интерконнектами с газовыми каналами; б) запатентованный стек TOTЭ – чередующиеся МЭБ с монополярной коммутацией металлической полосой; в) запатентованный стек TOTЭ – 3D-напечатанные керамические каркасные пластины с газовыми каналами

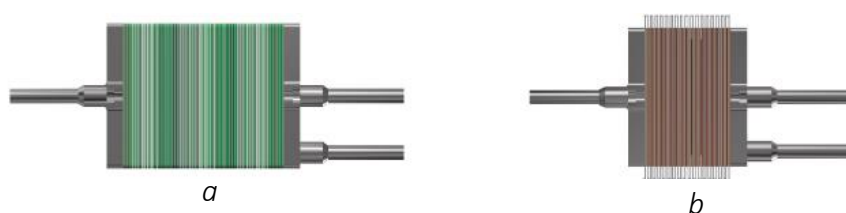


Рисунок 2 – а) коммерческий стек TOTЭ (Sofcman, Китай): мощность 1 кВт; масса 3,65 кг; б) TOTЭ (ИНЭСИС, РФ): мощность 1 кВт; масса – целевой показатель: 1,15 кг

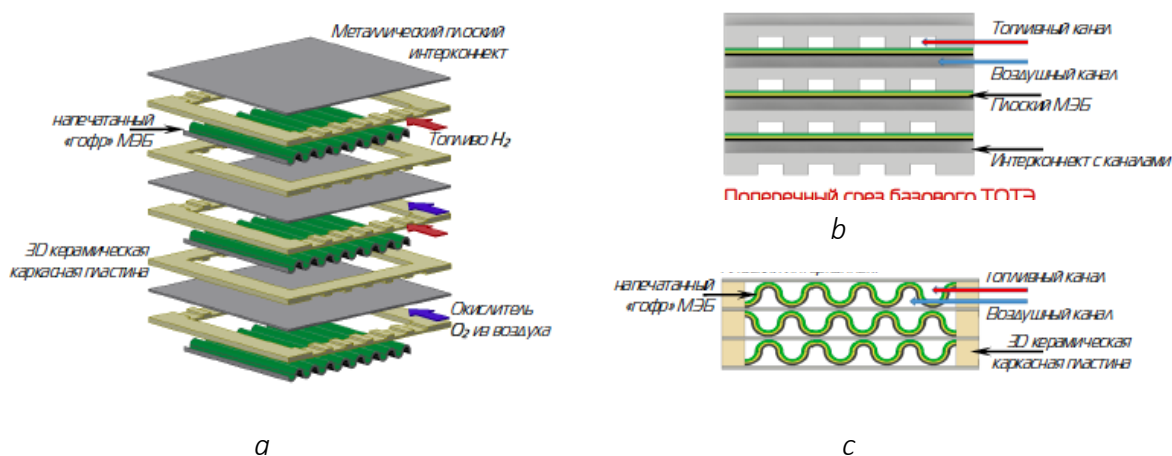


Рисунок 3 – а) патентуемый стек TOTЭ с «гофрированными» МЭБ и плоскими тонкими интерконнектами; б) поперечный срез базового TOTЭ с массивными металлическими интерконнектами с газовыми каналами; в) поперечный срез предлагаемого TOTЭ с «гофрированными» МЭБ и плоскими интерконнектами: образование газовых каналов

Инновация 3: Стек TOTЭ, интегрированный с 3D-напечатанным распределенным каталитическим реактором на керамической основе

Базовый электрохимический генератор (ЭХГ) на основе TOTЭ содержит автономные стек МЭБ, который работает на H_2 , и топливный процессор или каталитический реактор, в котором происходит конверсия углеводородного топлива в водород.

Существенным является то, что электрохимические реакции в стеке TOTЭ являются экзотермическими, а реакции каталитического риформинга – эндотермическими.

В базовых ЭХГ используются дополнительные теплообменники для оптимизации

тепловых режимов работы ЭХГ, что усложняет его конструкцию, снижает эффективность и приводит к неоднородности тепловых полей в стеке ТОТЭ и риформере. Предложенная конструкция интегрального стека с чередующимися МЭБ и камерами каталитического реактора, в которых имеют место экзо- и эндотермические реакции, соответственно, позволяет оптимизировать тепловой режим работы и обеспечить равномерность тепловых полей в электрогенерирующем стеке. Принципиально то, что такой стек пригоден для работы на углеводородном топливе. При этом, риформинг происходит внутри стека (внутренний), но в специальной камере, а не на аноде, то есть, является непрямым. Важно, что реализуется заявляемый интегральный стек именно в ранее запатентованном стеке ТОТЭ.

Идея: создание интегрального стека ТОТЭ с чередующимися МЭБ и камерами каталитического риформинга углеводородного топлива (далее для определенности, CH_4).

Решение: 3D-печать керамических камер каталитического риформинга методом стереолитографии (SLA) для размещения их в промежутках между анодами ранее запатентованного стека с монополярной коммутацией (патент РФ 2750394).

Результат: работа ТОТЭ на газообразном углеводороде за счет непрямого внутреннего риформинга топлива в стеке ТОТЭ.

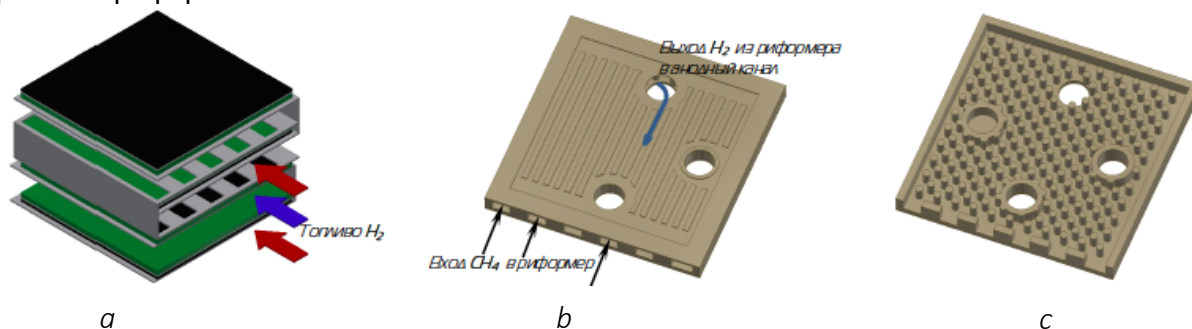


Рисунок 4 – а) запатентованный стек ТОТЭ: топливо H_2 подается в «анодный промежуток» между соседними МЭБ; б) 3D-напечатанная керамическая камера каталитического риформера для получения водорода из метана; в) внутренний отсек керамической камеры с поверхностью большой площади для нанесения катализатора

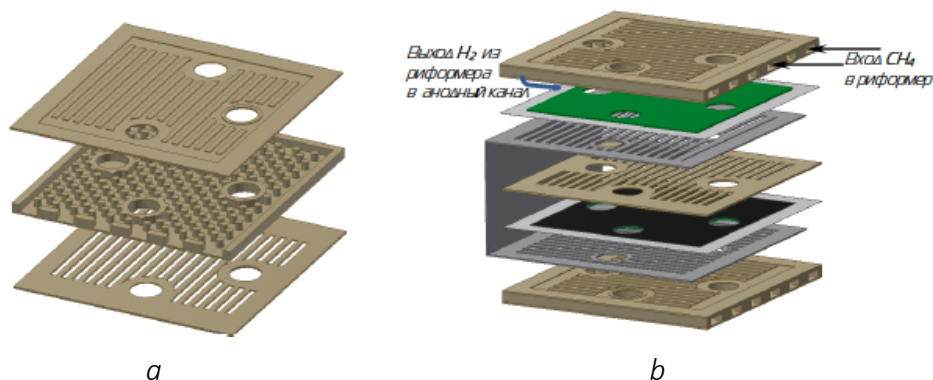


Рисунок 5 – а) керамическая камера с внутренним отсеком для каталитического риформинга CH_4 и внешними пластинами с каналами для H_2 ; б) заявляемый стек ТОТЭ с керамическими камерами для конверсии метана в водород, помещенными в «анодные промежутки» стека с монополярной коммутацией

В результате использования аддитивных технологий при изготовлении риформера:

- снимаются ограничения по форме и функциональности изделий, существующие при производстве классическими методами;

- геометрия каталитического реактора сопоставима с геометрией топливного элемента;
- независимость от производителей коммерческих реакторов и катализаторов;
- быстрая адаптация геометрических характеристик реактора, таких как форма канала, диаметр, пористость и соотношение поверхности к объему;
- возможность максимизации массопереноса и теплопередачи, получение более стабильных каталитических систем;
- уменьшение теплотерь приводит к снижению энергопотребления и повышению эффективности.

Структура и транспортные характеристики монокристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R- Y, Ce, Gd, Tb, Yb)

Е.Е. Ломонова¹, С.И. Бредихин², А.В. Кулебякин¹, П.А. Рябочкина³, Н.Ю. Табачкова^{1,4}

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 38*

²*ИФТТ РАН, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2*

³*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Россия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68*

⁴*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4*

Structure and transport characteristics of single crystals of $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R-Y, Ce, Gd, Tb, Yb) solid solutions

E.E. Lomonova¹, S.I. Bredikhin², A.V. Kulebyakin¹, P.A. Ryabochkina³, N.Yu. Tabachkova^{1,4}

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

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

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

⁴*National University of Science and Technology MISiS, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4*

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.10

В настоящее время одной из важных проблем для твердых электролитов, используемых в твердооксидных топливных элементах, продолжает оставаться снижение рабочих температур при сохранении высокой проводимости твердого электролита и увеличение срока стабильности его транспортных характеристик. Решение этих проблем должно способствовать эффективности и рентабельности этих электрохимических установок и широкому их применению.

Наиболее перспективны твердые электролиты с высокой проводимостью на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом скандия. Для получения однофазного кубического твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и обеспечения стабильности фазового состава, структуры и транспортных характеристик этого материала при рабочих температурах используют широкий спектр различных солегирующих добавок. Основное внимание в работах, посвященных солегированным твердым растворам, уделено диоксиду циркония, стабилизированному оксидами иттрия и скандия. Существенно меньше работ, посвященных твердым растворам с другими солегирующими оксидами на основе диоксида циркония. Показано, что в зависимости от вида и концентрации легирующих добавок можно получить кубические твердые растворы, повысить их устойчивость, но с ростом концентрации солегирующей примеси уменьшается величина проводимости. На транспортные характеристики материалов большое влияние оказывает локальное окружение трехвалентных катионов в структуре, то есть расположение кислородных вакансий, компенсирующих

заряд катиона при гетеровалентном замещении, относительно катионов твердого раствора.

Целью данной работы являлось исследование влияния ионного радиуса катиона легирующей примеси на фазовый состав, формирование локальной структуры и транспортные характеристики монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия и легированных оксидами иттрия, иттербия, тербия, гадолиния и церия. Для каждой концентрационной серии монокристаллов были выбраны узкие области концентраций Sc_2O_3 от 8 до 10 мол. %, в которых материал обладал наиболее высокими значениями удельной электропроводности, и 1 мол. % R_2O_3 (Ce, Yb, Y, Gd, Tb).

Монокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония для исследования были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Фазовый состав и структуру кристаллов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС), методами оптической и электронной микроскопии (ПЭМ). Локальную структуру кристаллов изучали спектральными методами с использованием малого содержания катиона европия в качестве спектроскопического зонда, введенного в кристаллы. Концентрация примеси оксида европия составляла 0,1 мол. %. Транспортные характеристики определены с помощью импедансной спектроскопии.

Исследование фазового состава показало, что до суммарной концентрации 10 мол% оксида скандия и легирующих оксидов иттрия, тербия, гадолиния иттербия, кристаллы имеют в фазовом составе тетрагональную фазу, которая либо содержит двойники и имеет степень тетрагональности $\sim 1,003$ - $1,005$ (t' -фаза), либо двойники отсутствуют, а степень тетрагональности практически была равна 1 (t'' -фаза). При превышении суммарной концентрации введенных примесей более 10 мол. % в кристаллах может появляться ромбоэдрическая фаза ($10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, $10\text{Sc}1\text{YbSZ}$). Наличие выявленных фазовых превращений в твердых растворах с образованием ромбоэдрической фазы может ограничивать их применение в качестве электролитических мембран ТОТЭ. Однородными и однофазными были монокристаллы составов с 9 мол. % оксида скандия и 1 мол. % оксида иттербия, тербия, а также 10 мол. % оксида скандия и 1 мол. % оксида гадолиния, тербия, иттрия. Эти кристаллы были однофазны и имели структуру псевдокубической t'' -фазы. Для кристаллов, солегированных оксидом церия, однофазные кубические кристаллы не были получены во всем диапазоне исследованных составов.

Исследование локальной структуры кристаллов диоксида циркония солегированных оксидами иттрия, иттербия и гадолиния показало, что при концентрации оксида скандия при 8 и концентрации солегирующего оксида 1 мол. % R_2O_3 (R-Gd, Tb, Y, Yb) присутствуют оптические центры трех типов I, II и IV', у которых кислородная вакансия: (I) - присутствует в первой координационной сфере; (II) - присутствует во второй, но отсутствует в первой, и (IV) - присутствует в более дальних чем вторая координационных сферах. Чем выше ионный радиус солегирующей примеси, тем при большей суммарной концентрации введенных оксидов происходит появление отдельных центров другого типа - с двумя кислородными вакансиями рядом с трехвалентным катионом. Увеличение числа таких центров с ростом суммарной концентрации легирующих примесей приводит к упорядочению кислородных вакансий и появлению ромбоэдрической фазы. Показано, что уменьшение радиуса солегирующего катиона приводит к появлению ромбоэдрической структуры или единичных центров шести координированных трехвалентных катионов при меньших суммарных концентрациях введенных оксидов.

Показано, что уменьшение радиуса солегирующей редкоземельной примеси снижает концентрацию оксида скандия, необходимую для получения однофазного кристалла со структурой псевдокубической фазы t'' . Снижение общей суммарной концентрации твердого раствора при этом и, соответственно, числа кислородных вакансий, приводит к уменьшению числа дефектных комплексов, в которых кислородная вакансия может находиться в первой координационной сфере трехвалентного катиона (тип I).

Исследование влияния условий синтеза на формирование локальной структуры показало, что при данном методе выращивания верхние части монокристаллов, соответствующие окончанию процесса роста, в большей степени подвергаются закалке, а нижние части, соответствующие началу кристаллизации, – частичному отжигу. Процессы диффузии при высоких температурах могут привести к перераспределению легирующих примесей между низкотемпературными фазами, что может вызвать изменения локальной структуры, фазового состава, вида и размеров двойников в разных частях кристалла. Появление различия этих характеристик по длине кристалла после роста указывает на нестабильность структурных и транспортных характеристик материала данного состава.

Исследование транспортных характеристик легированных кристаллов показало, что максимальной проводимостью обладают монокристаллы с концентрацией оксида скандия 9 мол. % и 10 мол. % при солегировании оксидами Yb, Y, Tb и Gd с концентрацией 1 мол. %. Для разных серий выращенных кристаллов концентрация оксида скандия, необходимая для максимального значения проводимости, снижается с уменьшением величины ионного радиуса примеси. Увеличение размера трехвалентного катиона примеси немного снижает величину максимальной проводимости, и соотношение величин максимальной удельной электропроводности кристаллов при солегировании оксидами иттербия ($R_{Yb^{3+}}=0,985\text{\AA}$), итрия ($R_{Y^{3+}}=1,019\text{\AA}$), тербия ($R_{Tb^{3+}}=1,04\text{\AA}$) и гадолиния ($R_{Gd^{3+}}=1,053\text{\AA}$) составляют 0,212-0,194-0,190-0,186 $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, соответственно.

Отжиг при 1000 °C в течение 400-800 часов кристаллов, солегированных оксидами иттрия, иттербия и гадолиния, приводит, главным образом, к упорядочению кислородных вакансий, степень которой снижается с уменьшением ионного радиуса трехвалентного катиона R^{3+} (Gd, Tb, Y, Yb,) легирующей примеси. Появление тетрагональной или ромбоэдрических фаз в результате упорядочивания локальной структуры приводит к заметному снижению проводимости после роста, а при сохранении фазового состава имеет место сохранение и величины проводимости. Таким образом, для практического применения наиболее перспективными кристаллами являются кристаллы составов 9Sc1YbSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc1TbSZ 10Sc1GdSZ, которые являются однофазными со структурой псевдокубической t'' -фазы, которые имеют высокую удельную электропроводность и показывают высокую стабильность фазового состава и транспортных характеристик.

Новый релаксационный метод изучения кинетических параметров электродных материалов TOTЭ

С.А. Чижик, М.П. Попов, А.П. Немудрый

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

New relaxation method for studying the kinetic parameters of SOFC electrode materials

S.A. Chizhik, M.P. Popov, A.P. Nemudry

ISSCM SB RAS, 630128, Novosibirsk, Kutateladze str., 18

e-mail: chizhik@solid.nsc.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.11

Изучение свойств нестехиометрических оксидов $ABO_{3-\delta}$ со смешанной ионной и электронной проводимостью (СИЭП) уже несколько десятилетий является актуальной задачей для химии твердого тела и материаловедения. Высокая подвижность кислорода в таких веществах в сочетании с их электронной проводимостью делает их чрезвычайно привлекательными для использования в твердооксидных топливных элементах. В связи с этим изучение механизма и кинетики кислородного обмена между СИЭП оксидами и газовой фазой привлекает внимание многих исследователей [1–3].

Ключевой особенностью СИЭП оксидов является их способность существовать в широком диапазоне кислородной нестехиометрии δ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость оксидов в различных условиях, в то же время усложняет понимание их свойств, необходимых для возможности дальнейшего повышения их эффективности.

Изучение СИЭП оксидов обычно подразумевают, что они являются веществами, имеющими определенную кислородную стехиометрию. Такой подход является традиционным для случая слабой нестехиометрии у веществ с почти стехиометрическим составом. В химии широко используется понятие гомологов — ряд сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Определяемые таким образом гомологические ряды, очевидно, дискретны по составу. Мы предлагаем расширить традиционное понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по δ (δ -гомологи). Как и в случае с традиционными гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными δ могут быть изучены для выявления возможных линейных соотношений свободной энергии (LFER), хорошо известные для классических гомологических рядов. Наши исследования сосредоточены на поиске корреляции между тремя характеристиками, которые изменяются вместе с δ : равновесным химическим потенциалом кислорода в оксиде μ_{O_2} , равновесной реакцией кислородного обмена R_0 (энергией активации Гиббса R_0) и электронной структурой (полупроводниковой или металлоподобной, плотность состояний - DoS на уровне Ферми). Разработаны новые

экспериментальные методики изучения непрерывных зависимостей термодинамических [4] и кинетических [5-7] свойств СИЭП оксидов от δ .

В настоящей работе обобщены результаты, полученные по системам $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (SFM2) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5), которые являются перспективными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ.

Разработанная установка и методика позволяет проводить анализ транспортных характеристик электродных материалов в экспресс режиме, что может быть применено для сравнительных тестов широкого ряда соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-79-30051.

Литература

- [1] J. Yoo, C.-Y. Yoo, J.-H. Yu, A.J. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2690-2699.
- [2] B. Bulfin, J. Vieten, S. Richter, J.M. Naik, G.R. Patzke, M. Roeb, C. Sattler, A. Steinfeld, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 2466-2474.
- [3] H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida, N. Miura, Chem. Eng. Sci. 147 (2016) 166-172.
- [4] I. Starkov, S. Bychkov, A. Matvienko, A. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 5527-5535
- [5] S. F. Bychkov, I. I. Gainutdinov, S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, Solid State Ionics, 2018, 320, 297-304.
- [6] S.A. Chizhik, A.P. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 18447-18454.
- [7] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, M.P. Popov, A.P. Nemudry, Chem. Eng. J. 371 (2019) 319-326

Расчет ветроэнергетического комплекса с водородным накоплением энергии для полного энергоснабжения автономного потребителя

С.И. Нефедкин, Д.И. Тарасенко, Е.Е. Корытченкова

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

Calculation of a wind power complex with hydrogen energy storage for complete power supply of an autonomous consumer

S.I. Nefedkin, D.I. Tarasenko, E.E. Korytchenkova

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

e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.12

В настоящее время ведущие индустриальные державы стали инициаторами и реализуют крупные проекты в области зеленой безуглеродной энергетики. Они предлагают новые налоги и стимулирующие меры по снижению выбросов диоксида углерода при производстве энергетической энергии. В реальную энергетику стремительно внедряются возобновляемые источники энергии. Важнейшую роль будет играть ветровая энергетика. В 2030 г. установленная мощность всей ветрогенерации (наземной и офшорной) в мире достигнет 2 000 ГВт. Учитывая, что сегодня в мире все генерирующие мощности оцениваются в 7 000 ГВт, это является существенным приростом. Таким образом доля ветрогенерации в структуре мировой электрогенерации существенно возрастет. Как правило парки ветрогенераторов сегодня работают в одной системе с электрическими сетями. Однако существенный интерес представляет использование ветроэнергетических установок (ВЭУ) для автономного энергоснабжения. Для России это является особенно актуальной проблемой, т.к. около 70% ее территории с населением более 20 млн. человек не имеет доступа к централизованному сетевому энергоснабжению, почти 75 % не имеют сетевого газоснабжения. Для электроснабжения таких автономных потребителей сегодня используется около 900 дизельных электростанций, для их работы завозится более 1.1 млн тонн дизельного топлива. Текущие тарифы автономных электростанций значительно превосходят сетевые и составляют 30-200 руб/кВт·час. Проблемой для энергоснабжения таких потребителей является их низкая энергоэффективность, т.к. электроснабжение и теплоснабжение, как правило обеспечивается различными структурами, а оборудование в основном работает в режиме частичных нагрузок.

Проблема ветрогенераторов заключается в неравномерности поступления ветра и, следовательно, неравномерности графика вырабатываемой электроэнергии. Для компенсации дефицита электроэнергии, поступающей от ветрогенератора, его используют в энергокомплексе с дизель-генератором. Такой подход, однако, не отменяет зависимости автономного электроснабжения от привозного топлива, а только снижает его количество. Кроме того, для теплоснабжения потребителя как правило имеется котельная, работающая часто также на привозном топливе.

В данной работе рассматривается альтернативная схема автономного энергоснабжения энергоизолированного потребителя без использования привозного или местного топлива. Схема содержит ветроэнергетический комплекс из парка ветрогенераторов, размещенных в точках с локально высоким потенциалом ветра, которые обеспечивают гарантированное электроснабжение даже в периоды слабого ветра [1]. Часть избытка электроэнергии от ветрогенераторов идет на нагрев воды в баках накопителей, а часть на производство водорода, который затем направляется в водородные котлы для теплоснабжения в период дефицита тепловой энергии (зимний период). Разработанный алгоритм расчета и программа «Wind in energy» позволяют рассчитать годовой баланс энергии и необходимое количество оборудования для реализации схемы исходя из годового графика тепловой и электрической нагрузки, а также потенциала ветровой энергии в выбранном регионе. Расчетное обоснование предложенной схемы проводилось применительно к реальным объектам на востоке России, где в прибрежных районах имеется высокий потенциал ветровой энергии.

Для обоснования альтернативной схемы необходимо было рассмотреть целый ряд вопросов. Основной вопрос — это ветровой потенциал в данной географической точке и структура его распределения в годовом разрезе. Для этого использовались открытые ресурсы NASA [Электронный ресурс <https://power.larc.nasa.gov>] и Meteonorm [Электронный ресурс <http://meteonorm.com>.], а также ресурсы, предоставленные лабораториями возобновляемых источников энергии МГУ им. М.В. Ломоносова и ОИВТ РАН.

Оборудование для данной схемы включает в себя: ветроэнергетический комплекс, инверторы, электролизное оборудование, водородные котлы и электрические бойлеры. В качестве ветроэнергетических установок в расчетах использовались кривые зависимости мощности ВЭУ от скорости ветра Kamai KWT300 (Япония) и L 100 2,5MW (Россия-Голландия, АО «НоваВинд», ГК «Росатом», по лицензии Lagerwey). В расчетах использовались эксплуатационные характеристики щелочных электролизных установок NEL AC-300 и NEL AC-150, а также электролизеров с протонообменной мембраной M-200 (Норвегия, NEL).

Показано, что для эффективной реализации альтернативной схемы необходимо правильно выбрать энергоизолированный объект, с учетом выполнения ряда условий в частности:

- локальный ветропотенциал автономного потребителя должен быть высоким, и его внутригодовое распределение должно максимально совпадать с графиком тепловой нагрузки потребителя;
- годовой график потребления электрической нагрузки не должен иметь максимумов в период минимального ветропотенциала;
- потребитель должен находиться в зоне, где минимальны периоды слабого ветра, а сам график распределения ветра имеет продолжительные периоды в диапазоне $4\div 8$ м/с.
- целесообразно использовать конструкции ВЭУ, которые эффективно работают при малых скоростях ветра и имеют достаточную скорость выхода на номинальную мощность.

При реализации данной схемы энергоснабжения было предусмотрено резервное электроснабжение потребителей, например, за счет дизельной электростанции, для которой требуется запас дизельного топлива. Однако следует учитывать, что эти затраты являются разовыми, а не ежегодными. Кроме того, в периоды слабого ветра можно использовать мощности, которые выработали свой ресурс как постоянно действующие дизельные электростанции, что позволит продлить

срок их эксплуатации. Для резервного энергоснабжения ответственных потребителей в периоды слабого ветра рассмотрен вариант применения энергоустановок на водородно-воздушных топливных элементах, которые используют накопленный водород. Проведена оценка экономической целесообразности альтернативной схемы полного энергоснабжения удаленного потребителя, которая требует значительных инвестиций, но позволяет отказаться от завоза дизельного топлива и существенно сократить текущие затраты.

Литература

[1] Нефедкин С.И. Автономные энергетические установки и системы: – М.: Издательство МЭИ, 2018. – 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8.

Отклонение от катионной стехиометрии: влияние на свойства ферритов

М.В. Патракеев¹, С.С. Никитин¹, А.А. Марков¹, О.В. Меркулов¹, Р.Р. Самигуллин²

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

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1

Deviation from cationic stoichiometry: impact on the properties of ferrites

M.V. Patrakeev¹, S.S. Nikitin¹, A.A. Markov¹, O.V. Merkulov¹, R.R. Samigullin²

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

²Moscow State University, Chemistry Department, 119991, Moscow, Leninskie Gory, 1

e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.13

Ферриты лантана-стронция со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, благодаря высокому уровню смешанной кислород-ионной и электронной проводимости в комбинации с хорошей стабильностью в восстановительных условиях имеют высокий потенциал использования в качестве материалов кислородных мембран для сепарации кислорода и парциального окисления метана, аккумуляторов кислорода и электродов твердооксидных топливных элементов [1–3]. Известно, что дефицит в А- подрешетке перовскитоподобных оксидов может существенно влиять на их структуру, морфологию и кислородную нестехиометрию [4].

В настоящей работе изучено влияние дефицита в А-подрешетке оксидов на основе феррита стронция на структуру, керамические, термодинамические и транспортные свойства. Особое влияние уделено транспортным характеристикам лантана-стронция $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ как наиболее перспективного материала для высокотемпературных электрохимических приложений.

Результаты рентгеновской дифракции на рисунке 1 демонстрируют получение однофазных оксидов $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}C$). Зависимость объема элементарной ячейки имеет максимум при номинальном дефиците катионов в подрешетке А равном 1%, (рисунок 2). Увеличение объема элементарной ячейки $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале значений x от 0 до 0,01 может быть связано с увеличением доли катионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN6}} = 0,645 \text{ \AA}$), имеющих больший ионный радиус, чем катионы Fe^{4+} ($R_{\text{CN6}} = 0,585 \text{ \AA}$). Последующее увеличение дефицита лантана в материале приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Согласно работе Striker et al. [4], причиной такого поведения, может служить образование фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в концентрациях не чувствительных для рентгеновской дифракции. С увеличением доли примесной фазы величина дефицита в А-подрешетке перовскитной фазы уменьшается, поэтому параметры решетки приближаются к исходному значению.

На рисунке 3 представлены микрофотографии поверхности керамических образцов $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Несмотря на то, что все образцы были синтезированы и спечены в одинаковых условиях, их микроструктура сильно меняется при увеличении дефицита в А-подрешетке. Открытая пористость значительно уменьшается, керамика становится более однородной. Механизмы влияния катионного дефицита на морфологию керамики требуют отдельного изучения. Следует отметить, что известны работы, в

которых наблюдалось подобное влияние катионного дефицита при изучении других оксидов со структурой перовскита [5].

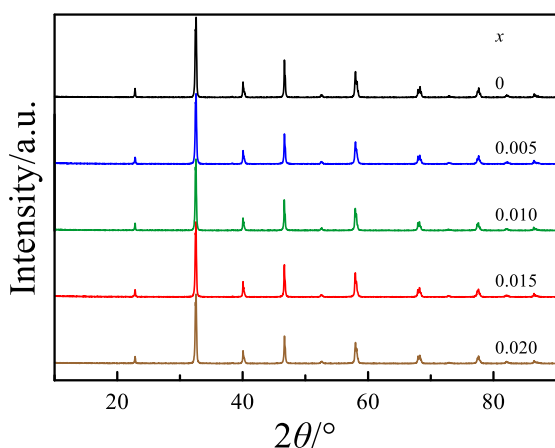


Рисунок 1 – Результаты рентгеновской дифракции составов $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$

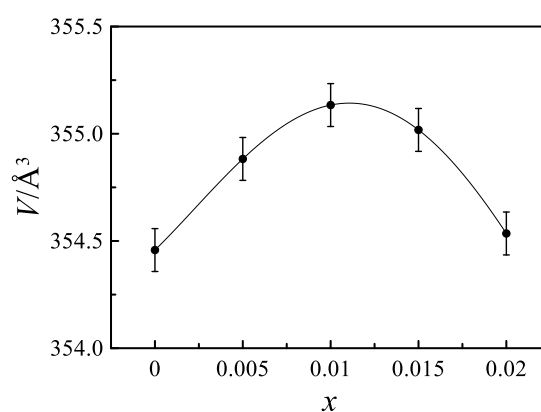
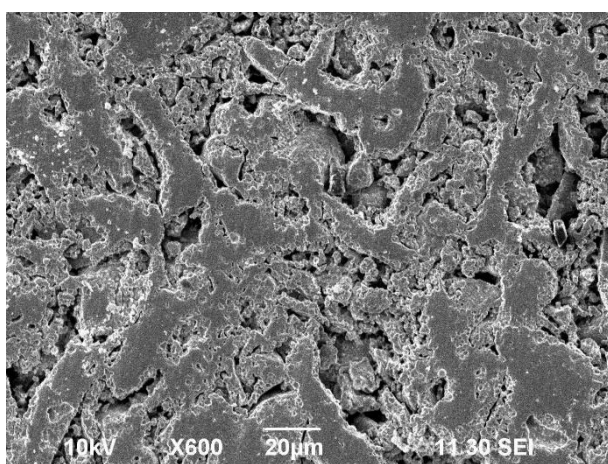
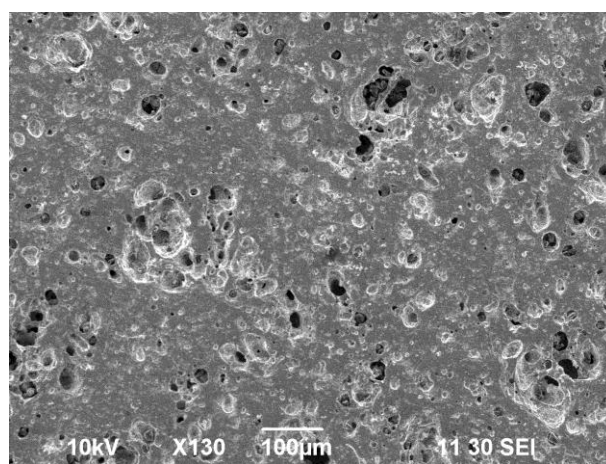


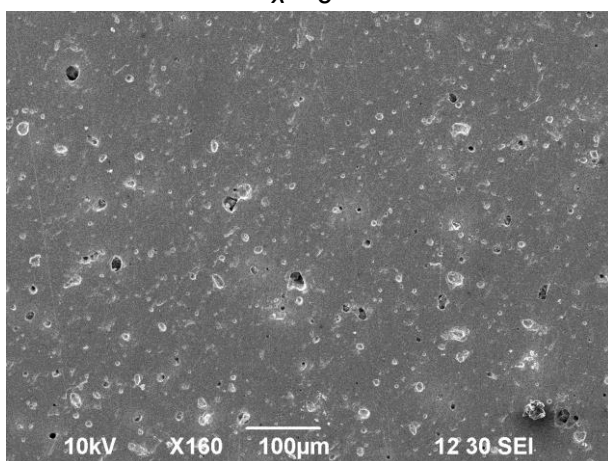
Рисунок 2 – Зависимость объема элементарной ячейки $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ от номинального дефицита в А подрешетке



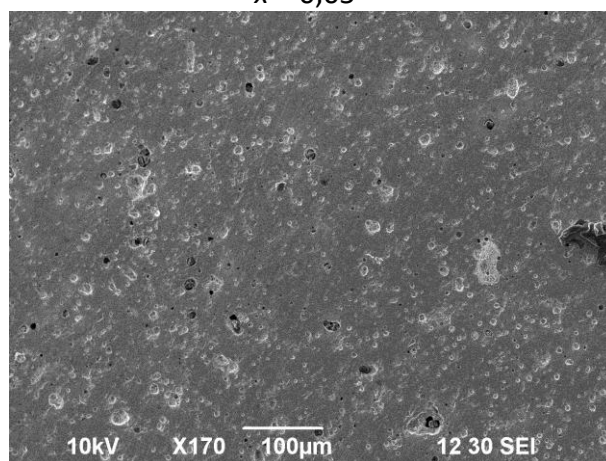
$x = 0$



$x = 0,05$



$x = 0,10$



$x = 0,15$

Рисунок 3 – Микрофотографии керамики $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$, спеченной при 1300 °C

Наиболее важным результатом исследования является обнаружение сильной зависимости электропроводности керамики $\text{La}_{0,5-x}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ от дефицита в подрешетке А. Согласно данным, представленным на рисунке 4, проводимость состава с $x = 0,01$ при 500 °C на воздухе в шесть раз превышает проводимость стехиометрического

состава. В какой-то мере наблюдаемый эффект связан с изменением качества керамики. Измерение электропроводности оксидов в широком интервале парциальных давлений

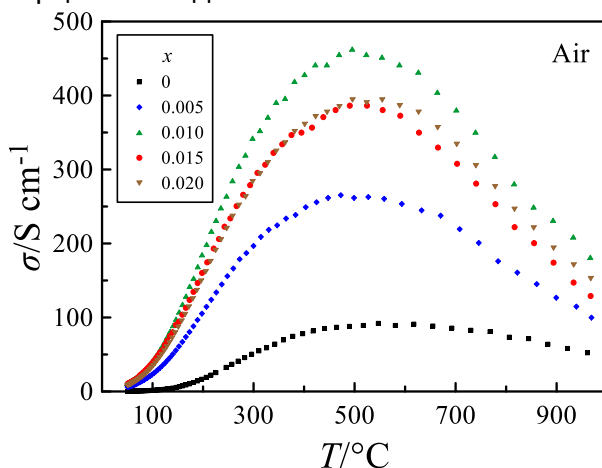


Рисунок 4 – Электропроводность $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на воздухе

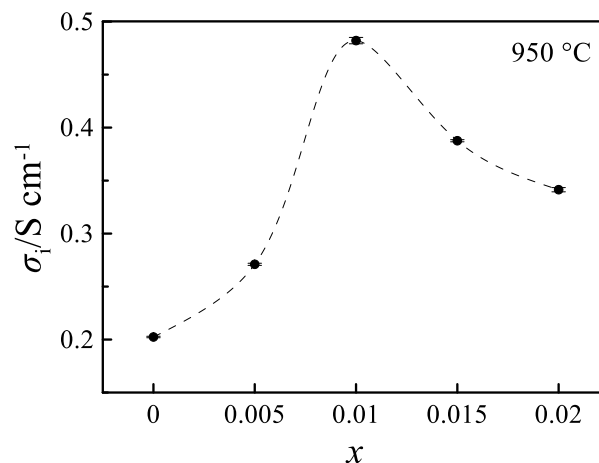


Рисунок 5 – Кислород-ионная проводимость керамики $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 950 °C

кислорода позволило разделить вклады ионов кислорода, электронов и дырок в перенос заряда. Как следует из рисунка 5, ионная проводимость состава $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, при 950 °C приближается к $0,5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, более чем в два раза превышая соответствующее значение для стехиометрического оксида. Таким образом, введение 1% дефицита в А-подрешетку позволяет значительно улучшить керамические и транспортные характеристики ферритов $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Анализ равновесия дефектов в ферритах, выполненный с использованием результатов измерений кислородной нестехиометрии, показал, что катионный дефицит в подрешетке А оказывает влияние на термодинамические параметры реакций дефектообразования и, соответственно, концентрацию носителей заряда. Поэтому улучшение качества керамики является не единственной причиной повышения электропроводности ферритов с дефицитом в подрешетке А.

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

Литература

- [1] A. Evdou, V. Zaspalis, L. Nalbandian "La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas" *Fuel*, 89, 1265–1273 (2010).
- [2] F. He, X. Li, K. Zhao, Z. Huang, G. Wei, H. Li "The use of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane" *Fuel* 108 465–473 (2013).
- [3] X. Liu, D. Han, Y. Zhou, X. Meng, H. Wu, J. Li, F. Zeng, Z. Zhan "Sc-substituted La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} mixed conducting oxides as promising electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells" *J. Power Sources*, 246, 457–463 (2014).
- [4] T. Striker, J.A. Ruud, Y. Gao, W.J. Heward, C. Steinbruchel "A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders" *Solid State Ionics* 178 1326–1336 (2007).
- [5] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, S. Populoh, A. Weidenkaff, J.R. Frade "Effect of A-Site Cation Deficiency on the Thermoelectric Performance of Donor-Substituted Strontium Titanate" *J. Phys. Chem. C*, 118, 4596–4606 (2014).

Особенности работы водородного ТЭ на ПБИ мембране с нановолокнистым, композиционным газодиффузионным Pt электродом нового поколения

И.И. Пономарев, К.М. Скупов

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

Peculiarity of HT-PEM FC with polybenzimidazole proton-conducting membrane based on nanofiber composite gas diffusion Pt electrodes of new generation

I.I. Ponomarev, K.M. Skupov

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Vavilova St., 28, Moscow, 119991, Russia*

e-mail: gagapon@ineos.ac.ru ; kskupov@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.14

Создание и совершенствование водородных топливных элементов (ТЭ) на протонпроводящих мембранах (ППМ) высоко востребовано во всем мире. Такие устройства производят экологически чистую энергию, выделяя в качестве побочного продукта только воду. Дальнейшее развитие данного направления требует проведения глубоких, фундаментальных исследований. Например, низкотемпературные топливные элементы, работающие при 60-80 °С (с ППМ на основе Nafion), требуют использования ультрачистого 99,999% водорода, тогда как "всеядные" твердооксидные топливные элементы требуют слишком высоких рабочих температур (600-800 °С), что является препятствием для развивающихся в настоящее время технологий "домашних ТЭ" (Home Fuel Cell). Компромиссом является использование высокотемпературного (по другой классификации – среднетемпературного) ТЭ (ВТТЭ) на полибензимидазольной (ПБИ) мембране, поскольку данный тип топливных элементов позволяет работать с загрязненным водородом в интервале температур 150-220 °С. Издательства Springer и Wiley за последние 10 лет выпустили несколько книг, посвященных всем компонентам ТЭ и их характеристикам, в том числе и посвященную исключительно ВТТЭ на ПБИ мембране, имеющему ряд уникальных достоинств. Первые публикации, показавшие возможность создания ВТТЭ на ПБИ мембране, появились лишь в конце 90-х годов XX века и множество фундаментальных проблем, связанных с улучшением его характеристик, до сих пор не нашли окончательного решения. Приведенные в литературе исследования платиновых электродов рассматривают лишь традиционные тонкопленочные технологии их получения, основанные на различных способах нанесения каталитических чернил на углеродные газодиффузионные материалы (ткани или бумагу) [1]. Нами была предложена новая концепция формирования Pt газодиффузионных электродов (ГДЭ) на основе пористых, самонесущих, углеродных нановолокнистых матов, полученных пиролизом электроспиннинговых матов, сформованных из растворов полиакрилонитрила (ПАН) и/или полигетероариленов с добавлением солей переходных металлов или лантаноидов [2-6]. Принципиальным отличием новых ГДЭ является то, что все электрохимические процессы протекают на нанокристаллической Pt, осажденной на пористую (микро- и мезопоры) поверхность углеродных нановолокон. Транспорт электронов осуществляется по углеродным

нановолокнам, а транспорт протонов по их поверхности с помощью капиллярно связанной фосфорной кислоты. Транспорт газов через нановолокнистые углеродные маты толщиной 50-150 мкм не встречает в таких электродах никаких препятствий. В следствие этого новые ГДЭ практически не затопляются и демонстрируют устойчивую работу МЭБ на высоких плотностях тока ($0,6-0,8 \text{ А/см}^2$) при температурах 160-180 °С в течение сотен часов без снижения НРЦ и потенциала в гальваностатическом режиме.

В докладе будет также рассмотрена повышенная стабильность катодов нового типа к электрохимической коррозии (по сравнению с классическим тонкопленочным электродом на основе платинированной сажи Celtec®P1000) с использованием жестких стресс-тестов.

Главным итогом работы является экспериментальное подтверждение правильности и оригинальности выдвинутой концепции. Для подтверждения этого факта нельзя не отметить появившуюся в 2020 году публикацию немецких ученых - R. Zeis et al. *Electrochimica Acta* (Q1) 345 (2020) doi10.1016/j.electacta.2020.136192 в которой полученные в проекте результаты охарактеризованы, как выдающиеся (remarkable results).

Впервые собран и исследован на стресс устойчивость полностью отечественный мембранно-электродный блок (МЭБ) принципиально нового типа для ВТЭ на ПБИ мембране с высокими эксплуатационными характеристиками. Стабильный рабочий потенциал единичной ячейки на протяжении 120 часов составляет 0,570 В при плотности тока $0,6 \text{ А/см}^2$ при температуре 180 °С и рабочей площади электрода 5 см^2 .

Достигнута стабильная работа МЭБ топливного элемента в условия стресс-теста, состоящего из 100 циклов, «пуск-остановка» с тенденцией к росту, тогда как существующий коммерческий МЭБ Celtec®P1000 показывает медленную деградацию в течение 50 циклов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00421. Элементный анализ проводили при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Литература

- [1] Q. Li, D. Aili, H.A. Hjuler, J.O. Jensen (Eds.) "High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Approaches, Status, and Perspectives", Springer, Cham, 2016, 561 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17082-4>
- [2] I.I. Ponomarev, Iv.I. Ponomarev, I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, D.Yu. Razorenov, Yu.A. Volkova, O.M. Zhigalina, V.G. Zhigalina, V.V. Grebenev, N.A. Kiselev, Design of electrodes based on a carbon nanofiber nonwoven material for the membrane electrode assembly of a polybenzimidazole-membrane fuel cell, *Dokl. Phys. Chem.*, 448, 23-27, (2013). <https://doi.org/10.1134/S0012501613020036>
- [3] Igor I. Ponomarev, Kirill M. Skupov, Alexander V. Naumkin et al. Probing of complex carbon nanofiber paper as gas-diffusion electrode for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *RSC Adv.*, 9 (1), 257–267 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8RA07177B>
- [4] Igor I. Ponomarev, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, Yulia A. Volkova, Kirill M. Skupov, Anna A. Lysova, Andrey B. Yaroslavl'tsev, Alexander D. Modestov, Mikhail I. Buzin, Zinaida S. Klemenkova, Polybenzimidazoles via polyamidation: A more environmentally safe process to proton conducting membrane for hydrogen HT-PEM fuel cell, *Eur. Polym. J.*, 156, 110613 (5 pp.), (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110613>

- [5] I.I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, V. A. Muravyova, K. M. Skupov, Yu. A. Volkova, Iv. I. Ponomarev, M. M. Ilyin, E. M. Chaika, New Polymers Containing N-Phenylenebenzimidazole and N-Phenylene-Diimidazopyridine Units for Fuel Cell Proton-Conducting Membranes, *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 214–221, (2020). <https://doi.org/10.1134/S1811238220020101>
- [6] Igor I. Ponomarev, Kirill M. Skupov, Olga M. Zhigalina, Alexander V. Naumkin, Alexander D. Modestov, Victoria G. Basu, Alena E. Sufiyanova, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, New Carbon Nanofiber Composite Materials Containing Lanthanides and Transition Metals Based on Electrospun Polyacrylonitrile for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes, *Polymers*, 12(6), 1340 (32 pp.), (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12061340>
- [7] V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, D. Yu., Razorenov, Iv. Ponomarev, N. A. Kiselev, G. Leitinger, Electron microscopy study of new composite materials based on electrospun carbon nanofibers, *CrystEngComm*, 19, 3792–3800, (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CE00599G>
- [8] K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, Y. M. Vol'fkovich, A.D. Modestov, Iv.I. Ponomarev, Yu.A. Volkova, D.Yu. Razorenov, V.E. Sosenkin, The Effect of the Stabilization and Carbonization Temperatures on the Properties of Microporous Carbon Nanofiber Cathodes for Fuel Cells on Polybenzimidazole Membrane. *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 231–237, (2020). <https://doi.org/10.1134/S1811238220020149>
- [9] K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, Yu. M. Volfkovich, V. E. Sosenkin, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, A. G. Buyanovskaya, V. N. Talanova, Porous structure optimization of electrospun carbon materials, *Russ. Chem. Bull.*, 69, 1106–1113 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2875-7>
- [10] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, Iv. I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, Yu. A. Volkova, V. G. Basu, O. M. Zhigalina, S. S. Bukalov, Yu. M. Volfkovich, V. E. Sosenkin, New Gas-Diffusion Electrode Based on Heterocyclic Microporous Polymer PIM-1 for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Russ. J. Electrochem.*, 55, 552–557 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1023193519060156>
- [11] Kirill M Skupov, Igor I Ponomarev, Dmitry Y Razorenov, Viktoria G Zhigalina, Olga M Zhigalina, Ivan I Ponomarev, Yulia A Volkova, Yury M Volfkovich, Valentin E Sosenkin, Carbon nanofiber paper electrodes based on heterocyclic polymers for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *Macromol. Symp.*, 375(1), 1600188 (6 pp.), (2017). <https://doi.org/10.1002/masy.201600188>

Проблемы и перспективы декарбонизации российской энергетики

О.С. Попель

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

Russian power engineering decarbonization – problems and prospects

Oleg S. Popel

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

e-mail: o_popel@oivtran.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.15

Обострение озабоченности климатическими изменениями в последние десятилетия привело к устойчивому тренду развития технологий, обеспечивающих переход к декарбонизации мировой экономики. Наметилось начало нового IV глобального энергетического перехода, принципиальной особенностью которого является широкое использование экологически чистых возобновляемых источников энергии (прежде всего, солнечной и ветровой энергии) с постепенным вытеснением ими из энергетического баланса природных органических топлив – источников загрязнения атмосферы углекислым газом, вызывающим негативный парниковый эффект, сопровождающийся постепенным ростом температуры на земной поверхности. По мнению ряда экспертов, несмотря на то, что антропогенные выбросы CO₂ (ок. 50 Гигатонн/год) составляют около 12% суммарной природной эмиссии CO₂ (ок. 400 Гигатонн/год - разложение органики, лесные пожары и т.п.), происходит постепенное повышение концентрации CO₂ в атмосфере, которая по сравнению с доиндустриальным периодом выросла почти в 1,5 раза (с 270 до 400 ppm). Энергетика, промышленность и транспорт в России обеспечивают более 70% выбросов CO₂ (рис.1), что обуславливает необходимость первоочередной разработки и практической реализации мер по снижению выбросов именно в этих отраслях экономики.

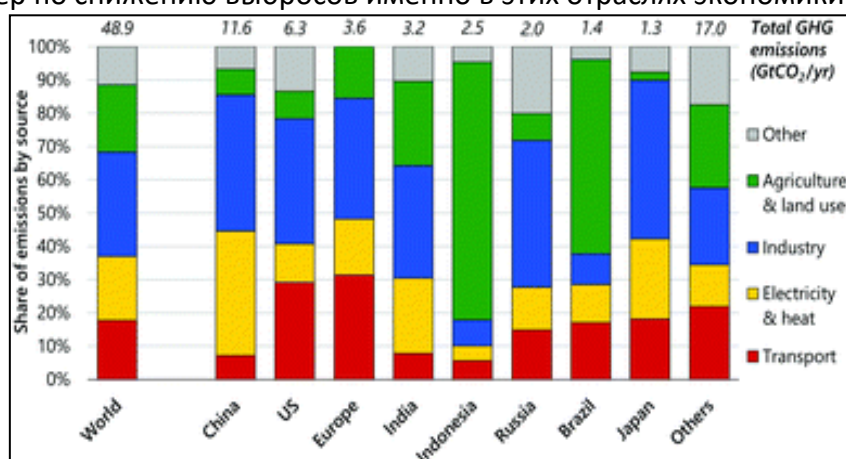


Рисунок 1 – Источники выбросов парниковых газов по различным странам

Основными инициаторами декарбонизации являются страны Европейского Союза, Япония и Южная Корея, критически зависящие от импорта энергоресурсов и заинтересованные в снижении энергетической зависимости от импорта. Активные

усилия по декарбонизации энергетики прилагают Китай и США, являющиеся мировыми лидерами по интегральным объемам выбросов CO₂ в атмосферу (Китай – 12, США – 6,5, ЕС – 3,6 Гигатонн/год, Россия – 2,0 Гигатонн/год, 6-е место в мире), а также ряд других стран (Индия и др.). Проблема декарбонизации с учетом вышесказанного приобретает не только экологический, но и геополитический характер с вытекающими из этого ожидающимися политическими и экономическими принудительными санкциями по отношению к более слабым странам, затягивающим процессы декарбонизации (трансграничные экологические налоги на «углеродный след» экспортируемой продукции и др. экономические и политические меры).

В рамках данного подхода предполагается, что основными первичными источниками энергии, в мировом энергетическом балансе после 2050 года станут возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Однако достигнутые в ряде стран высокие доли генерации за счет ВИЭ свидетельствуют о серьезных технических и экономических проблемах надежного энергоснабжения потребителей от нестабильных генераторов на солнечной и ветровой энергии, что требует создания резервных источников энергии и использования масштабных и дорогостоящих накопителей энергии. В качестве «экологически чистого» решения предлагается сочетание энергетики на ВИЭ с «водородной энергетикой», концептуальный смысл которой состоит в использовании водорода как экологически чистого вторичного источника энергии, долгосрочного накопителя энергии, обеспечивающего регулирование графиков производства и потребления энергии, и нового альтернативного энергоносителя, который может транспортироваться на большие расстояния. При этом, в связи с тем, что водород на Земле практически отсутствует в химически несвязанном состоянии, его получение предполагается с использованием тех же экологически чистых ВИЭ в периоды избыточной генерации энергии (провалов в энергопотреблении), прежде всего, из экологически чистого источника – воды путем ее электролитического разложения на водород и кислород.

Практическая реализация данной концепции позволило бы в перспективе перейти не только к экологически чистой энергетике, но и к экологически чистому «водородному транспорту», выбрасывающему в атмосферу в качестве продуктов сгорания только водяной пар, а также к экологически чистой промышленности (при наличии H₂ и имеющихся в обилии в природе C, CO₂ и N₂ и др. химических компонентов можно относительно легко и без дополнительных выбросов CO₂ в атмосферу получать электричество, тепло, холод для промышленности и ЖКХ, топливо для транспорта и большинство необходимых химических продуктов, сегодня получаемых из нефти, газа и угля). В конечном итоге, теоретически в отдаленной перспективе видится возможный переход к экологически чистой экономике, получившей название «водородной экономики» [1].

За последние 20 лет возобновляемая энергетика (ВЭ), базирующаяся на использовании экологически чистых ВИЭ, прежде всего, солнечной энергии, энергии ветра и энергии биомассы, доказала свою состоятельность и заняла устойчивое место в мировой энергетике, демонстрируя значительные успехи в улучшении технико-экономических показателей и повышении конкурентоспособности в сравнении с энергетическими технологиями, основанными на использовании традиционных органических топлив.

По данным международных энергетических агентств, начиная с 2012 года, ввод энергоустановок на ВИЭ стал устойчиво превышать ввод традиционных энергоустановок. В 2019 году на ВИЭ пришлось 2/3 вновь введенных электрогенерирующих мощностей в мире. Суммарная установленная мощность

энергоустановок на новых технологиях использования ВИЭ (без учета объектов гидроэнергетики) сегодня приблизилась к 1,5 ТВт – более 20% суммарной мощности всех действующих в мире энергоустановок (около 7 ТВт), в то время как в 2009 году она составляла всего 300 ГВт. Приоритетное развитие ВЭ имеет место в регионах и странах – импортерах энергоресурсов (лидеры: Китай – 420 ГВт; ЕС – 350 ГВт, в т.ч. Германия – 120 ГВт; США – 200 ГВт; Индия – 80 ГВт; Великобритания – 45 ГВт), имеющих, как правило, высокие тарифы на электрическую энергию. В ряде стран доля выработки электрической энергии на ВИЭ уже составляет значительную величину: Дания – 52%, Уругвай – 36%, Ирландия – 30%, Германия – 27%, Португалия – 23%, Испания и Греция – 22%, Великобритания – 21%).

В России понимание необходимости развивать перспективные технологии использования ВИЭ проявилось позднее, чем в других странах. Разработка законодательной базы поддержки ВЭ в РФ началась лишь в 2007 году, а реализация государственной программы – с 2015 года. Основными целями программы являются: накопление в стране научно-технологических компетенций по перспективным технологиям использования ВИЭ и недопущение технологического отставания от передовых стран в этой быстро развивающейся области энергетики; создание отечественных наукоемких промышленных производств основных компонентов возобновляемой энергетики с высокой долей локализации производств, ориентированных в том числе на экспорт конкурентоспособной продукции; создание предпосылок для уже сегодня экономически эффективного применения энергоустановок на ВИЭ для энергоснабжения удаленных от сетей централизованного энергоснабжения потребителей (Арктика, Дальний Восток и др.). По своим масштабам программа весьма скромна. В ее рамках за последние годы в стране введены десятки объектов ВЭ (в основном солнечные электростанции) суммарной установленной мощностью около 1 ГВт. К 2035 году предполагается ввести в различных регионах страны около 3 ГВт ветровых, 2,2 ГВт солнечных электростанций и около 200 МВт малых ГЭС. При этом доля выработки электрической энергии объектами ВЭ в энергобалансе России составит всего около 1,5%.

Новые вызовы для российской энергетики связаны с тем, что в нашей стране:

- относительно малая часть территории обладает достаточным потенциалом ветровой или солнечной энергии для экономически оправданного освоения, при этом наиболее развитые в экономическом плане территории Центрального региона к ней не относятся;
- страна обладает крупными запасами ископаемых топлив, прежде всего природного газа и угля, которые, в настоящее время, не всегда используются с должной эффективностью в силу использования морально и физически устаревших технологий и оборудования [2];
- в бюджете страны существенную долю занимают доходы от экспорта энергоносителей.

В этой связи усилия по ускорению перехода от преимущественного использования ископаемых органических и ядерного топлив к широкому применению ВИЭ и водорода, обеспечивающих существенно лучшие энергетическую, экологическую и экономическую эффективность именно в такой постановке задачи для России смысла не имеют. В то же время участие в этом процессе крайне важно с позиций необходимости освоения новых перспективных энергетических технологий, недопущения технологического отставания от ведущих зарубежных стран и экономически эффективного позиционирования российской продукции в международном пространстве.

При этом необходимо отметить наличие более актуальных и менее затратных вариантов повышения энергоэффективности и экологичности экономики и ее энергетического сектора (с выполнением взятых страной не очень жестких для страны экологических обязательств), кроме водородной и возобновляемой энергетики.

При постановке задачи о необходимости ускоренного решения проблемы снижения выбросов CO_2 в атмосферу в условиях преобладающего использования в энергетике страны углеводородных топлив представляется необходимым наряду с более ускоренным, чем это предусмотрено Энергетической стратегией России развитием перспективных технологий возобновляемой энергетики интенсифицировать разработки в области освоения принципиально новых технологий производства электроэнергии и тепловой энергии на основе использования органических топлив с кардинальным снижением выбросов CO_2 в атмосферу и с утилизацией CO_2 , включая захоронение и использование углекислого газа в различных отраслях промышленности (химической, добывающей и т.п.).

В последние годы предложены принципиально новые технологии кардинального сокращения выбросов CO_2 в атмосферу электростанциями на органическом топливе [3]. Технологическим лидером по этому направлению являются США, где в 2018 году была введена в экспериментальную эксплуатацию электростанция мощностью 50 МВт, реализующая так называемый цикл Аллама (Allam Cycle), основанный на сжигании природного газа в чистом кислороде с практически полным выводом газообразного CO_2 из цикла для последующей утилизации.

По результатам опытной эксплуатации в Ла Порте реализуются коммерческие проекты по запуску в эксплуатацию в 2022 году в Техасе электростанции на природном газе мощностью 300 МВт, а к 2025 году мощностью 280 МВт на угле в индейской резервации Южный Ют на юго-западе Колорадо [4]. Утилизируемый CO_2 предполагается по существующей в США сети CO_2 -трубопроводов (общая протяженность сети около 5000 км) транспортировать в районы нефтедобычи и использовать для ее интенсификации.

Компания Fuel Cell Energy (США) является практически монополистом по крупносерийному производству расплав-карбонатных топливных элементов (РКТЭ). Учитывая физико-химические основы данных устройств, с недавних пор она начала предлагать подобные установки как надстройку для традиционных тепловых электростанций как раз с целью улавливания CO_2 из выхлопов и утилизации недожженного топлива [5]. Известны также проработки каскадных энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов и РКТЭ [6], где РКТЭ выполняет ту же функцию.

В России концепция технологии производства электроэнергии и тепловой энергии на основе использования органических топлив с полным выводом CO_2 из цикла в жидкой фазе разработана в Объединенном институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН) [7-14]. Выполнен комплекс расчетно-теоретических, экспериментальных исследований и опережающих НИОКР, подтвердивших высокую энергетическую и экономическую эффективность, а также конкурентоспособность предложенных схем электростанций нового типа. Принципиальные технические решения защищены российскими патентами, разработано техническое предложение по созданию пилотной полигон-электростанции мощностью 60 МВт для экспериментальной отработки технологий, осуществляется поиск источников финансирования пилотного проекта. По имеющимся оценкам, предлагаемая отечественная технология по технико-экономическим показателям производства энергии и эксплуатационным показателям не уступает традиционным тепловым ПГУ-электростанциям и превышает

альтернативную американскую технологию по циклу Аллама. Отечественная технология извлечения CO₂ экономически существенно более эффективна, чем известные альтернативные технологии извлечения CO₂ из продуктов сгорания электростанций на органическом топливе. Вывод CO₂ из цикла, в отличие от цикла Аллама в жидкой фазе, создает дополнительные преимущества по дальнейшей транспортировке и утилизации CO₂ при захоронении и/или использовании в добывающей и химической промышленности.

Таким образом, планируя программу исследований и разработок по декарбонизации российской энергетики, не следует ограничиваться только технологиями водородной и возобновляемой энергетики в их традиционном понимании. Необходимо учитывать особенности именно российской экономики и энергетики, климатические аспекты данной проблемы и рассматривать данный энергетический переход прежде всего, с точки зрения экономической и энергетической эффективности.

Литература

- [1] P. M. Falcone, M. Hiete, A. Sapio. Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31:100506 (2021).
- [2] С.П. Филиппов, М.Д. Дильман. Технологическое обновление ТЭЦ России на базе газотурбинных технологий // *Газотурбинные технологии*, N2(161), 14-17 (2019).
- [3] J. Luo, O. Emelogu, T. Morosuk, G. Tsatsaronis, Exergy-based investigation of a coal-fired Allam cycle // *Energy*, Vol. 218 , 119471 (2021).
- [4] R. Allam, S. Martin., B. Forrest, J. Fetvedt, X. Lu, D. Freed, G. Brown Jr., T. Sasaki, M. Itoh , J. Manning. Demonstration of the Allam Cycle: An update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture // *Energy Procedia*, vol. 114, 5948 – 5966 (2017).
- [5] R. Carapellucci , R. Saia, L. Giordano, Study of gas-steam combined cycle power plants integrated with MCFC for carbon dioxide capture // *Energy Procedia* vol. 45, 1155 – 1164 (2014).
- [6] S. Samanta, S. Ghosh, Techno-economic assessment of a repowering scheme for a coal fired power plant through upstream integration of SOFC and downstream integration of MCFC // *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 64, pp. 234-245 (2017).
- [7] Косой А.С., Зейгарник Ю.А., Попель О.С. и др. Концептуальная схема парогазовой установки с полным улавливанием диоксида углерода из продуктов сгорания // *Теплоэнергетика* № 9, 2018 г., стр. 23-32.
- [8] М. В. Синкевич, Ю. А. Борисов, А. А. Косой и др. Анализ условий работы системы рекуперации и утилизации тепла бескомпрессорных парогазовых установок // *Омский научный вестник. Серия Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение*. 2019. Т. 3. № 3. С. 56-62.
- [9] В.В. Даценко, Ю.А. Зейгарник, Е.А. Калашникова и др. Парогазовые установки с полным улавливанием диоксида углерода для чистой энергетики // *Теплофизика и аэромеханика*, 2020, том 27, №5. С 815- 822.
- [10] Analysis of the Working Conditions of the Recuperative and Heat Recovery Systems of a Compressor-Less Combined Cycle Gas Turbine / M. V. Sinkevich, Yu. A. Borisov, A. A. Kosoy, et al. // *AIP Conference Proceedings* 2141, 030066 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5122116>

- [11] Sinkevich M., Borisov Y., Kosoy A., Ramazanov E. Potential advantages of using compressorless combined cycles in power engineering // E3S Web of Conferences. 2020. V. 209 P. 03022.
- [12] M.Sinkevich, A.Kosoy and O.Popel Comparative analysis of the Allam cycle and the cycle of compressorless combined cycle gas turbine unit // Материалы международной научной конференции «Энергетика XXI века: устойчивое развитие и интеллектуальное управление» https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2020/69/e3sconf_energy-212020_03023.pdf.
- [13] Y. Borisov, N. Fominykh, E. Ramazanov and O. Popel. Analysis of the compressorless combined cycle gas turbine unit performance efficiency in district heating systems // Материалы международной научной конференции «Энергетика XXI века: устойчивое развитие и интеллектуальное управление» (г. Иркутск, 7-11 сентября 2020 г. https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2020/69/e3sconf_energy-212020_03008.pdf).
- [14] М.В. Синкевич, Э.Р. Рамазанов, Ю.А. Борисов и др. Анализ влияния параметров на эффективность термодинамического цикла бескомпрессорной парогазовой установки // Теплофизика высоких температур 2021. №5 (в печати).

Мобильные генераторы на основе ЭХГ с микротрубчатыми ТОТЭ

А.В. Сивак¹, Е.А. Левченко¹, И.А. Гвоздков¹, Р.С. Тимербулатов¹, В.В. Синицын¹,
Н.В. Лысков²

¹ООО «Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ», 115201, Москва,
2-ой Котляковский пер., 18

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка,
проспект академика Семенова, 1

Portable energy sources based on microtubular SOFC

A.V. Sivak¹, E.A. Levchenko¹, I.A. Gvozdkov¹, R.S. Timerbulatov¹, V.V. Sinitsyn¹, N.V. Lyskov²

¹TOPAZ LLC, 18 Kotlyakovsky per., Moscow, 115201 Russian Federation

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

e-mail: topaz@inenergy.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.16

Коллективом сотрудников ООО «НИЦ «ТОПАЗ» разрабатывается серия компактных электрохимических генераторов (ЭХГ) «Топаз» с микротрубчатыми твердооксидными топливными элементами (МТ-ТОТЭ). ЭХГ традиционно содержит в себе три основных реакционных блока: батарея МТ-ТОТЭ, каталитический риформер парциального окисления пропан-бутановой смеси и каталитический дожигатель уходящих газов, служащие основными источниками тепла в генераторе, - а также вспомогательные подсистемы, обеспечивающие запуск и функционирование.

В момент запуска ЭХГ в риформере поддерживается стехиометрическое соотношение топлива и воздуха для прогрева катализатора до рабочей температуры, затем содержание воздуха снижается для перевода риформера в режим парциального окисления. Для поддержания рабочей температуры батареи МТ-ТОТЭ (в диапазоне 730-780 °С) в устройстве поддерживается распределение тепловых мощностей между риформером и дожигателем в соотношении порядка 3/2 путём варьирования газовых потоков. Теплофизическая планировка ЭХГ позволяет достигать всех целевых рабочих температур реакционных блоков и при этом обеспечивать разницу температур на МТ-ТОТЭ между любыми ее областями не более 15 градусов (К).

В генераторе используется батарея МТ-ТОТЭ анод-несущей конструкции с длиной активной области порядка 60мм. Анодная основа диаметром 3 мм изготавливается из NiO-8YSZ кермета методом экструзии с фазовой инверсией, последующие слои наносятся на основу из суспензий. Материал электролита – 8YSZ, катода – композит LSCF/GDC. Микрофотография слоев МТ-ТОТЭ представлена на рис. 1.

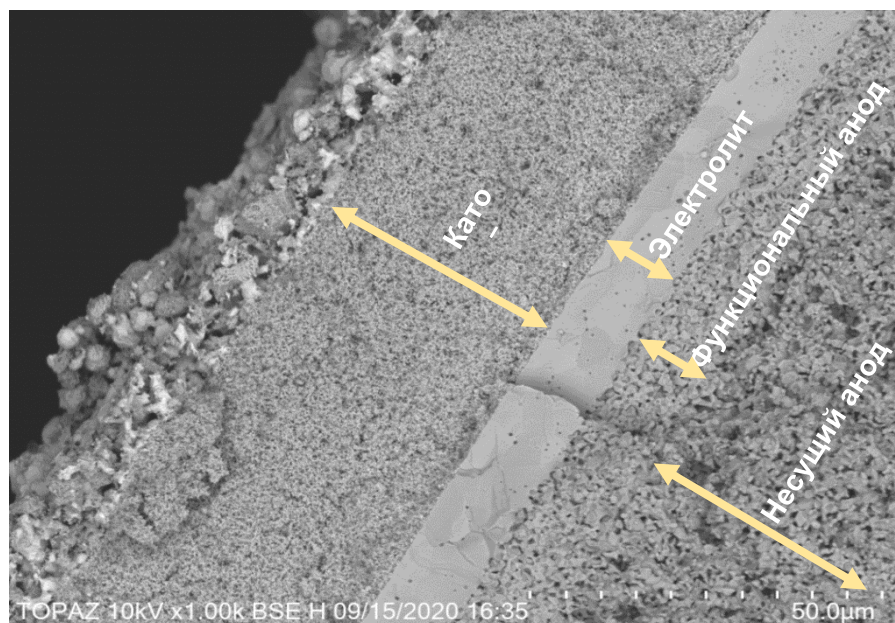


Рисунок 1 – Микрофотография слоев МТ-ТОТЭ

На рис.2 представлены экспериментальные данные по температурам некоторых узлов экспериментального образца ЭХГ от момента включения до выхода в рабочий режим.

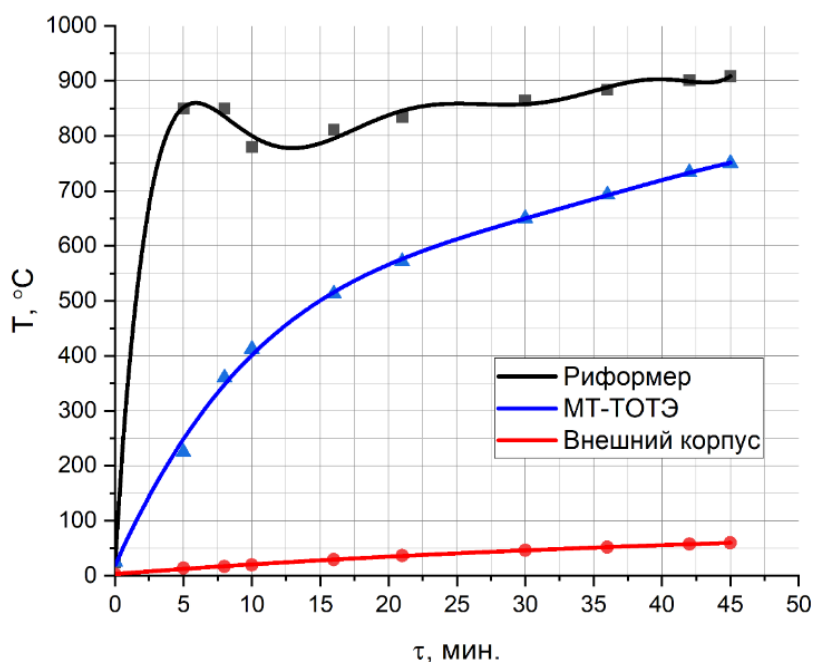


Рисунок 2 – График выхода узлов ЭХГ на рабочие температуры. Расход топлива (пропан-бутановой смеси) – 300 мл/мин. На 5-ой минуте работы риформера в режиме полного окисления, был снижен поток воздуха до $\lambda=0.7$

Таблица 1. Состав синтез-газа на выходе из риформера в составе образца ЭХГ, работающего в установившемся режиме

λ	0.65	0.6	0.55	0.48	0.46
O ₂ , % об.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ , % об.	8.7	9.4	12.8	15.0	17.4
CO, % об.	0.7	0.7	2.6	3.2	4.0
CO ₂ , % об.	8.6	7.0	5.5	4.3	4.0
CH ₄ , % об.	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3

Вольтамперная характеристика электрического выхода с батареи МТ-ТОТЭ в изготовленном экспериментальном образце ЭХГ представлена на рис.3. Целевая выходная электрическая мощность для ЭХГ «Топаз» ожидается до 100 Вт при полном объеме ЭХГ до 3 литров и массе до 2 кг.

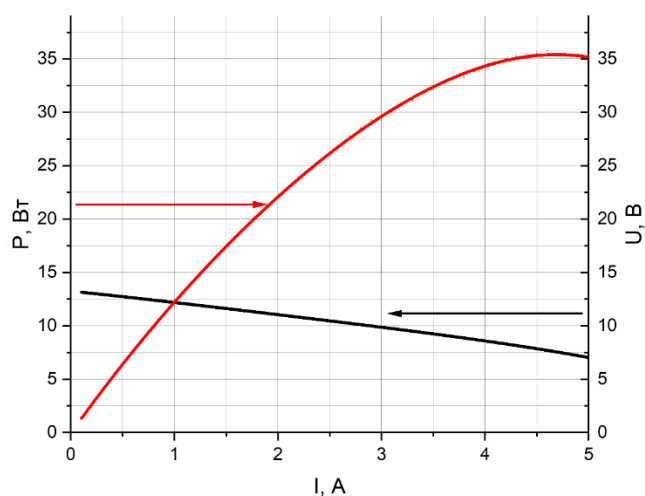


Рисунок 3 – Вольтамперная и ватт-амперная характеристики батареи из 48 МТ-ТОТЭ в работающем образце ЭХГ на МТ-ТОТЭ. Расход топлива – 300 мл/мин, средняя температура МТ-ТОТЭ +750°C, коэффициент λ избытка воздуха в риформер – 0.5

Компактный ЭХГ «Топаз» предназначен для использования в качестве автономного источника электропитания для дополнения встроенной аккумуляторной батареи современной мобильной электронной аппаратуры (индивидуального электротранспорта, робототехники, ноутбуков), а также для использования в качестве основного или временного источника электропитания стационарных систем различного назначения малой мощности потребления: станций фото-видеофиксации, датчиков мониторинга, сигнальных осветительных устройств и других применений. Разработка и освоение последующего производства ЭХГ «Топаз» ведется при поддержке от ООО «Инэнерджи» и Фонда поддержки проектов НТИ.

Каталитические технологии на пути к "зеленому" водороду

П.В. Снытников

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

Catalysis on the way to "green" hydrogen

P.V. Snytnikov

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

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.17

Для смены сформировавшегося в XX веке ресурсно-сырьевого и технологического уклада, основанного на добыче, переработке и потреблении ископаемых углеводородных ресурсов, постепенно происходит внедрение новых технологий, основанных на использовании возобновляемых ресурсов. Возобновляемая энергетика зачастую ассоциируется с технологиями производства, хранения и потребления водорода, как основного энергоносителя, позволяющего утилизировать энергию, вырабатываемую солнечными, гидро- и ветряными электростанциями. Производство водорода также может быть сопряжено с использованием электроэнергии и тепла, вырабатываемыми на атомных электростанциях. Водород, получаемый за счет электролиза воды, может в дальнейшем напрямую использоваться для выработки электроэнергии с применением топливных элементов. Его также можно использовать для утилизации углекислого газа, получая синтетический метан, метанол, жидкие углеводороды. Несмотря на то, что их использование в качестве топлива в энергоустановках приводит к обратному выделению углекислого газа, в целом реализуется закрытый углеродный цикл, приводящий суммарно к нулевым техногенным выбросам парникового газа.

В целом ожидается, что уже на рубеже 30-40 годов XXI века основным энергоносителем может стать водород или энергетические смеси на его основе, а значительная доля электроэнергии будет вырабатываться в энергоустановках на основе топливных элементов.

В работе кратко рассмотрены достигнутые результаты исследований, направленные на разработку новых каталитических материалов и физико-химических основ процессов получения и использования водорода и водородсодержащих смесей:

1. Каталитической конверсии природного газа и легких алканов в водород и углеродные материалы;
2. Каталитических материалов для фотокаталитического получения водорода из водных растворов органических соединений под действием излучения УФ- и видимого диапазона.
3. Каталитических процессов разложения и окисления аммиака для получения водорода.
4. Дизайна материалов и комплексных исследований процессов получения водорода и водородсодержащих газовых смесей из твердых, жидких и газообразных топлив для использования в энергоустановках на основе топливных элементов различных типов.

Потребность в автономных источниках электрической энергии на сегодняшний день крайне востребована и обусловлена развитием промышленности, созданием специальных объектов и объектов народного хозяйства в отдаленных регионах страны, активным освоением Арктики и Дальневосточного региона России, строительством крупных газопроводов для транспортировки природного газа (а в перспективе водорода или водородсодержащих смесей) в страны Европы и Азии, ростом инфраструктуры городов, появлением большого количества коттеджных поселков, фермерских хозяйств. Представляется крайне важным для начального, «переходного» периода иметь технологии, позволяющие с одной стороны работать на привычном для конечного потребителя углеводородном сырье, а с другой - проводить получение водорода «по требованию» для его использования в энергоустановках различных типов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

Низкотемпературные твердооксидные топливные элементы, синтезированные на инертных подложках из оксида алюминия

А.А. Соловьев¹, А.В. Шипилова¹, Е.А. Смолянский², С.В. Работкин¹, В.А. Семенов¹,
Д.В. Матвеев³

¹ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, д. 2/3

²НИ ТПУ, 364050, Томск, пр. Ленина, д. 30

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

Low-temperature solid oxide fuel cells synthesized on inert Al₂O₃ substrates

A.A. Solovyeu¹, A.V. Shipilova¹, E.A. Smolyanskiy², S.V. Rabotkin¹,
V.A. Semenov¹, D.V. Matveev³

¹*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademichesky Avenue, 2/3*

²*Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Tomsk region, Lenina avenue, 30*

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

e-mail: andrewsol@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.18

Одной из возможных областей применения твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является их использование в качестве источников питания для портативных электронных устройств. В этом направлении активно разрабатываются, так называемые, микро- или низкотемпературные ТОТЭ. В таких устройствах толщины электролита и электродов находятся в нанометровом или субмикронном диапазоне, а рабочие температуры составляют 350-600°C. Наиболее часто реализуются два варианта конструктивного исполнения планарных микро-ТОТЭ. Одна из них – это тонкопленочный мембранно-электродный блок (МЭБ) без опорной конструкции, который сначала формируется на Si подложке, а затем Si удаляется путем травления [1]. Благодаря ультратонким слоям МЭБ такие системы демонстрируют высокие плотности мощности. Однако их практическое применение остается под вопросом, в виду малой механической и термической стабильности [2]. Более перспективной является конструкция микро-ТОТЭ с несущей пористой основой из анодного оксида алюминия (*от англ. anodic aluminum oxide* (AAO)) толщиной около 100 мкм с размером пор 50–200 нм [2]. Для формирования МЭБ микро-ТОТЭ применяются такие методы нанесения тонких пленок как атомно-слоевое осаждение, магнетронное распыление или их комбинация [3]. В качестве электродов обычно используются тонкие слои Pt.

Данная работа посвящена изучению возможности создания тонкопленочных структур МЭБ на подложках из пористого AAO с тонкопленочным NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ (NiO-GDC) анодным слоем и GDC электролитом, осаждаемыми методом магнетронного распыления. В работе исследовались микроструктура осаждаемых структур, а также электрохимические характеристики единичных ячеек с AAO основой.

В качестве несущей основы для формирования тонкопленочной структуры МЭБ использовались пластины из оксида алюминия производства фирмы InRedox (США) диаметром 13 мм, толщиной 100 мкм, с порами диаметром 120 нм. Формирование

слоев NiO-GDC анода с толщинами 300–1600 нм и GDC электролита с толщинами 400–3000 нм осуществлялось в импульсном режиме реактивного магнетронного распыления, описанном в [4]. Для проведения электрохимических испытаний были изготовлены единичные ячейки ТОТЭ. Для этого на поверхности GDC электролита методом трафаретной печати формировался $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC, Kceracell Co., Корея) катодный слой площадью 25 мм². Предварительного спекания катодного слоя не проводилось.

После осаждения на несущие ААО пластины тонких слоев анода и электролита наблюдалась деформация (выгибание) подложек, которая увеличивалась с ростом толщины осаждаемых покрытий. Это связано с остаточными внутренними напряжениями в покрытиях, формируемыми в процессе роста покрытий. Показано, что предварительный отжиг ААО пластин в воздушной атмосфере с часовой выдержкой при температуре 1000–1200 °С позволяет предотвратить их деформацию после нанесения слоев анода и электролита. После высокотемпературного отжига пластины ААО сохраняли свои исходные форму, размер и плоскостность. В результате такой термической обработки исходная аморфная структура гидроксида алюминия (бемита) трансформируется в моноклинную θ -фазу или α -фазу оксида алюминия. Исследования микроструктуры отожженных ААО пластин показали, что стенки вертикальных каналов становятся более рыхлыми, диаметр сквозных каналов при этом не уменьшается.

Известной проблемой, связанной с анодными слоями на основе Ni, является агломерация наноразмерных гранул Ni при высоких температурах в восстанавливающей атмосфере. Для изучения данного процесса, осаждаемые NiO/GDC анодные слои были восстановлены при температурах 450 и 600 °С в течение 2 часов. Анализ микроструктуры поверхности таких покрытий показал, что после восстановления при 450 °С агломерации Ni на поверхности практически не наблюдается, на поверхности присутствует лишь небольшое количество отдельных частиц никеля. Однако после восстановления анода при 600 °С наблюдалось появление на поверхности большого количества частиц никеля размером 100–200 нм. Эффективным способом стабилизации структуры анодного слоя, как было показано ранее [4], позволяющим исключить агломерацию Ni, является высокотемпературный отжиг. Отжиг NiO-GDC анодных слоев при 1000 °С позволил стабилизировать их структуру и устранить агломерацию никеля и образование его гранул на поверхности

анода после восстановления в атмосфере водорода. Кроме того, отжиг в атмосфере кислорода позволяет улучшить кристалличность анодного слоя. Поэтому далее часть ячеек ТОТЭ была изготовлена с применением отжига ААО пластин и слоев анода с электролитом, а часть без предварительного отжига.

Ячейки ТОТЭ, изготовленные с применением отжига ААО пластин и слоев анода с электролитом, имели низкие значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) 0,4–0,6 В. Анализ их микроструктуры после испытаний показал, что осаждаемые магнетронным распылением слои

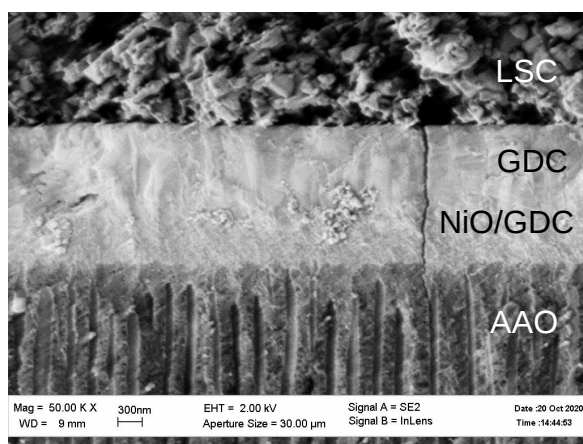


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного скола ТОТЭ с несущей ААО основой, NiO/GDC анодом и GDC электролитом (изготовлен с отжигом при 1000 °С)

анода и электролита имеют однородную структуру с хорошей адгезией друг к другу, а также к несущей ААО пластине (Рис. 1).

Однако в структуре анод-электролит были обнаружены сквозные трещины, которые могли появиться во время ее отжига, в процессе нагрева ячейки до рабочей температуры (400–600 °С) или при восстановлении анода.

Ячейки ТОТЭ, изготовленные без высокотемпературной обработки продемонстрировали более высокие значения НРЦ (0,8–0,85 В в зависимости от рабочей температуры) (Рис. 2).

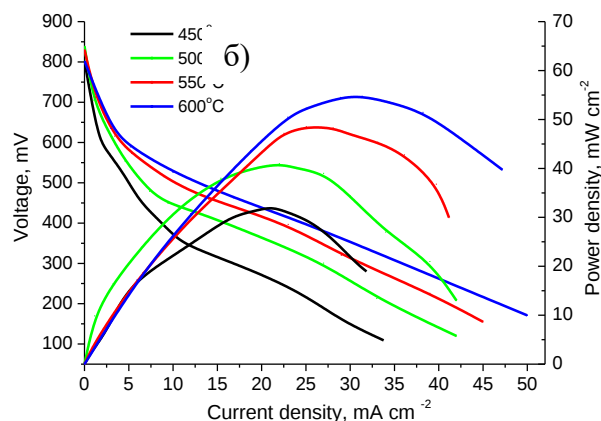
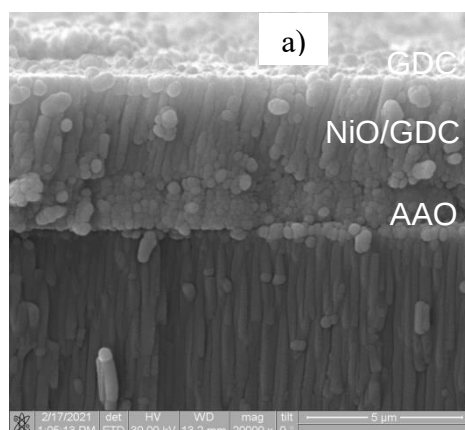


Рисунок 2 – Микроструктура поперечного скола (а) и вольтамперные характеристики (б) ТОТЭ с несущей ААО пластиной, NiO/GDC анодом и GDC электролитом (изготовлен без отжига)

Форма вольтамперных кривых (Рис. 2,б) говорит о существенных активационных потерях в топливных ячейках. Вероятнее всего это связано с замедленным протеканием реакции на границе «катод – электролит», поскольку спекания катода при температурах 1000°C и более не проводилось, а рабочие температуры в эксперименте (не более 600°C) были недостаточны для спекания катодных частиц друг с другом и с электролитом. Максимальные значения плотности мощности составили 31, 40, 48 и 55 мВт/см² при 450, 500, 550 и 600 °С, соответственно. Испытания проводились с использованием воздуха и водорода в качестве окислителя и топлива, соответственно. Полученные плотности мощности существенно ниже, чем у ячеек на основе ААО с платиновыми электродами (157 мВт/см²) [5]. Однако показана принципиальная возможность изготовления двухслойных структур NiO/GDC анод – GDC электролит на подложках из ААО методом магнетронного распыления для использования в ТОТЭ. Поэтому дальнейшая работа будет направлена на совершенствование процессов изготовления тонкопленочной структуры МЭБ.

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

Литература

- [1] C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, F.B. Prinz, "Improved Solid Oxide Fuel Cell Performance with Nanostructured Electrolytes.", *ACS Nano*, vol. 5, N7, pp. 5692-5696 (2011).
- [2] S. Oh, J. Park, J.W. Shin, B.C. Yang, J. Zhang, D.Y. Jang, J. An, "High Performance Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Atomic Layer Deposited-Yttria Stabilized Zirconia Embedded Thin Film Electrolyte.", *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 7401-7408 (2018).
- [3] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler. "Review on Microfabricated Micro-Solid Oxide Fuel Cell Membranes.", *J. Power Sources*, vol. 194, N1, pp. 119-129 (2009).

- [4] I.V. Ionov, A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, A.M. Lebedynskiy, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, V.A. Semenov, "Reactive Co-Sputter Deposition of Nanostructured Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells.", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, N1, 01AF07 (2018).
- [5] S. Kang, I. Chang, R. Pornprasertsuk, J. Bae, S.W. Cha, "Influence of the Start-Up Rate on the Electrochemical Impedance of a Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Fabricated by Reactive Sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 689, 137445 (2019).

Хранение и транспортировка водорода: проблемы и перспективы

Б.П. Тарасов

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

Storage and transportation of hydrogen: problems and prospects

B.P. Tarasov

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

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.19

Интерес к водородной энергетике, где водород используется как энергоноситель, в основном, связан с необходимостью снижения выброса парниковых газов в атмосферу и решения проблемы накопления энергии для сглаживания объемов производства и потребления электроэнергии, особенно при использовании возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Составными частями водородной энергетики являются: 1 – производство, 2 – хранение и транспортировка, 3 – применение водорода.

Анализ способов получения водорода для использования в энергетике показывает, что основным трендом производства водорода является электролиз воды с использованием ВИЭ, получения электроэнергии – окисление водорода в топливных элементах, а ключевой проблемой водородной энергетики является безопасное хранение и транспортировка водорода (рис. 1).



Рисунок 1 – Основные тренды развития водородной энергетики

Водород можно хранить и транспортировать в газообразном, жидком, адсорбированном и химически связанном состояниях. Эти способы отличаются условиями хранения, состоянием и содержанием водорода в единице объема.

В настоящее время как перспективные рассматриваются следующие способы хранения и транспортировки водорода (рис. 2): в газообразном состоянии в цистернах и магистральных трубопроводах при невысоких давлениях (до 100 атм); в газообразном состоянии в композитных баллонах под высоким давлением (700 атм и выше); в адсорбированном состоянии при температуре жидкого азота

(криoadсорбция); в виде обратимо гидрирующихся соединений (металлических и органических), аммиака (и его производных) и углеводородов и спиртов.

Состояние водорода	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в связанном состоянии
Давление, атм	1	350	700	1	1
Температура, К	300	300	300	20	300
Расстояние H_2-H_2 или $H-H$, нм	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов, ат./см ³	$5,6 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{22}$	$2,3 \cdot 10^{22}$	$4,2 \cdot 10^{22}$	$10,7 \cdot 10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					
Системы хранения					
Метод хранения	Газообразный водород под давлением	Жидкий водород	Адсорбированный водород	Обратимые гидриды металлов	Обратимо гидрирующиеся органические соединения
Содержание H_2 , масс. % (без тары)	100	100	0,05-2	2-7	7
Объемная плотность, кг H_2 /м ³	40	70	1-20	100-120	80-100
Температура, °С	20	-252	-80	20-300	150-300
Давление, атм	800	1	10-100	1-100	1-10
Состояние водорода, особенности хранения	Молекулы H_2 . Баллон – легкий композитный.	Молекулы H_2 . Потеря водорода 0,5-1% в сутки	Адсорбированные молекулы H_2 . Большая поверхность сорбента. Процесс – обратимый.	Атомы H . Процесс – обратимый.	Ковалентная связь $H-C$. Процесс – обратимый.
					Комплексы с H^- : $[AlH_4]^-$, $[BH_4]^-$. Десорбция – при повышенных температурах.
					Выделение водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс – необратимый.
					Легкие металлы и их гидриды
					10-30
					120-150
					20
					1

Рисунок 2 – Основные способы хранения и транспортировки водорода

Эксперты международного энергетического агентства полагают, что до 2030 г. до 50% водорода будет доставляться посредством трубопроводов, до 40% – в баллонах высокого давления и до 10% – в сжиженном виде, а после – основными способами могут стать хранение и доставка в компримированном (до 50%), в жидком (до 30%) и в связанном состояниях (до 20%).

Хранение водорода для создания стратегических запасов возможно аналогично природному газу в подземных хранилищах – в пластах-коллекторах геологических структур, горных выработках, в емкостях в отложениях каменных солей. Такие хранилища необходимы для возможности оперативного покрытия пиковых расходов – с целью компенсации неравномерности потребления (сезонной, недельной и суточной).

Транспортировка водорода в сжатом состоянии (возможно в виде смеси с природным газом) с использованием магистральных трубопроводов – наиболее простой и рентабельный способ. Однако для широкого использования этого метода требуются детальное исследование возможного водородного охрупчивания конструкционных материалов, поиск новых водород-нейтральных материалов и большие капиталовложения в строительство специальных трубопроводов.

Хранение и транспортировка водорода в адсорбированном состоянии возможны с использованием стандартных криогенных сосудов и танкеров при температуре -160°C , используемых для хранения и транспортировки сжиженного природного газа (СПГ). Однако для этого необходимо разработать дешевые и эффективные сорбенты водорода и устранить главный недостаток – накопление адсорбированных примесных газов, снижающих количество перевозимого водорода.

Транспортировка и хранение водорода в жидком состоянии хорошо освоены в ракетно-космической отрасли. Однако для широкого использования в энергетике необходимо снизить энергозатраты на сжижение водорода, стоимость криогенных резервуаров и танкеров, устранить потери водорода при выполнении технологических операций.

Одним из вариантов решения проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода является использование химических соединений с водородом. Наиболее простой для быстрой реализации вариант – транспортировка природного газа по существующим газопроводам и получение водорода в местах потребления паровой конверсией с утилизацией CO_2 или термоллизом с использованием образующейся сажи как товарного продукта.

Для хранения и транспортировки химически связанного водорода наиболее интересны аммиак (и его производные) и обратимо гидрирующиеся углеводороды. Аммиак содержит 17 масс. % водорода, переходит в жидкое состояние при давлении 8–10 бар, плотность атомов водорода в жидком аммиаке в 1,5 раза больше по сравнению с жидким водородом, инфраструктура производства и транспортировки аммиака хорошо освоена, его можно перевозить в цистернах и по трубопроводам с меньшими требованиями по технике безопасности. Однако при производстве и разложении аммиака требуются большие энергозатраты, а возможность попадания примеси аммиака в газообразный водород осложняет использование низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной. Обратимо гидрирующиеся органические соединения (толуол, дибензилтолуол, N-этилкарбазол, декалин, дифенилэфир и т.п.) обладают значительными преимуществами для хранения и транспортировки водорода: они способны содержать до 7,5 масс. % водорода, процессы гидрирования и дегидрирования легко осуществлять, прогидрированные соединения легко перевозить в стандартных цистернах и танкерах. Главные недостатки метода – необходимость возврата углеводородов после дегидрирования и их токсичность.

Наиболее компактным и безопасным способом является хранение химически связанного водорода в виде металлогидридов. Он основан на обратимой реакции водорода с металлами, сплавами, интерметаллическими соединениями и их композитами (рис. 2) [1, 2]. Компактные и безопасные металлогидридные аккумуляторы и компрессоры водорода удобны для стационарных применений, в том числе для разрабатываемых нами водородных систем аккумулирования электроэнергии для повышения эффективности использования ВИЭ и для выравнивания суточного графика нагрузки в электросетях (рис. 3) [3, 4].

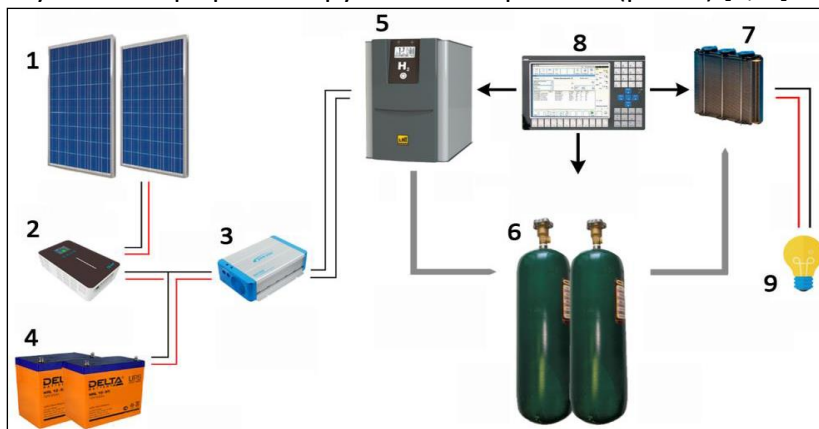


Рисунок 3 – Система аккумулирования электроэнергии с использованием водорода как энергоносителя

Работа выполнена по теме Государственного задания, регистрационный номер AAAA-A19-119061890019-5.

Литература

- [1] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь, “Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода”, *Рос. хим. журн.*, т.1, №6, сс.34-48 (2006).
- [2] B.P. Tarasov, “Metal-Hydride Accumulators and Generators of Hydrogen for Feeding Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.36, pp.1196-1199 (2011).

- [3] B.P. Tarasov et.al. "Metal Hydride Hydrogen Compressors for Energy Storage Systems: Layout Features and Results of Long-Term Tests", *J. Phys. Energy*, vol.2, N2, pp.1-10 (2020).
- [4] B.P. Tarasov et.al. "Metal Hydride Hydrogen Storage and Compression Systems for Energy Storage Technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46. N25, pp.13647-13657 (2021).

Топливные элементы с ТПЭ для низких температур окружающей среды

В.Н. Фатеев¹, Р.М. Меншарапов¹, Д.Д. Спасов^{1,2}, Н.А. Иванова¹, Е.А. Серегина¹,
Е.В. Кукуева¹

¹НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250, Москва, ул.
Красноказарменная, д. 14

PEM fuel cells for subzero ambient temperatures

V.N. Fateev¹, R.M. Mensharapov¹, D.D. Spassov^{1,2}, N.A. Ivanova¹, E.A. Seregina¹,
E.V. Kukueva¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", 123098, Moscow, Akademika Kurchatova
sq., 1, Russia

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

e-mail: Fateev_VN@nrcki.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.20

Современное развитие водородной энергетики направлено на внедрение автономных энергетических систем в различные области человеческой жизнедеятельности, особенно на территориях с низко развитой инфраструктурой. В данном ключе предпочтение отдается применению топливных элементов (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), способных нормально функционировать в диапазоне температур от -20 °C до +50 °C без дополнительного подвода энергии, сохраняя высокие показатели выходной мощности и напряжения [1]. Однако проблема «холодного старта» и эксплуатации твердполимерных топливных элементов при отрицательных температурах ниже представленного диапазона, в том числе арктических, сохраняет свою актуальность и в настоящее время, что особенно значимо для северных регионов России. С практической точки зрения решение этой проблемы крайне важно для успешной коммерциализации топливных элементов этого типа, в частности для транспортного применения, портативных топливных элементов и топливных элементов в составе систем возобновляемой энергетики. Следует отметить, что, несмотря на актуальность данного направления с учетом климатических и геополитических условий в современной России, а ранее в СССР, исследования в данной области практически отсутствуют [2].

Исследования работы ТЭ в условиях низких температур за рубежом начаты достаточно давно [3-4]. Достигнут определенный практический успех, а именно сообщается о пуске твердполимерных топливных элементов в температурном диапазоне -20...-15 °C [5]. В литературе известны несколько возможных сценариев «холодного» пуска топливного элемента, в основе которых лежит как удаление лишней влаги их объема ТЭ продувкой сухим азотом (рис. 1А), так и использование внешних источников тепла для обеспечения таяния кристаллов льда в процессе запуска ТЭ (нагрев входящих газов, использование внешнего источника тепла, использование тепла за счет окисления водорода в потоке воздуха в каталитических реакторах.

Однако все это приводит к значительной осушке мембраны и невозможности обеспечить быстрый запуск ТЭ до рабочих характеристик. Оптимальное решение описанной проблемы не найдено, что сохраняет актуальность современных исследований в данной области.

Наиболее современным решением является использование раствора метанола в объеме ТЭ в качестве антифриза в процессе холодного пуска, что предотвращает образование кристаллов льда при замерзании ТЭ и позволяет уменьшить деградацию МЭБ и потери в производительности ТЭ (рис. 1Б). Однако высокая концентрация метанола в используемом растворе приводит к значительному падению характеристик ТЭ ввиду отравления платиновых активных центров и необходимости их последующего длительного восстановления.

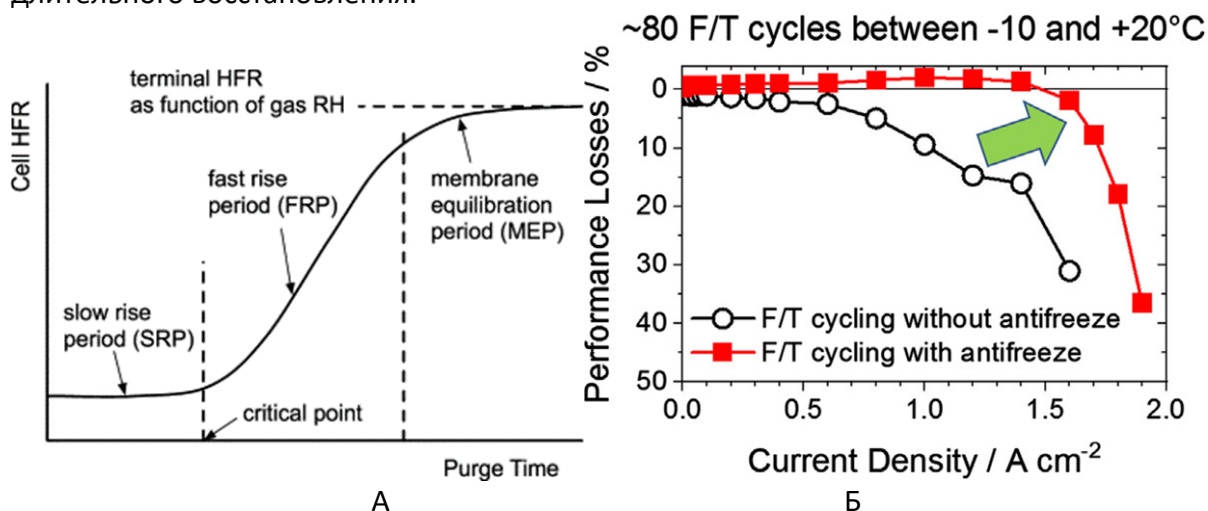


Рисунок 1 – А - Схема зависимости высокочастотного сопротивления ячейки от времени продувки при осушке ТЭ сухим азотом [6]. Б – Падение производительности ТЭ под воздействием низких температур в случае использования антифриза и без него [7]

Проделанная нами работа направлена на разработку оригинальной отечественной технологии автономной эксплуатации топливного элемента, работающего на бинарном топливе (водород с парами метанола), в условиях отрицательных температур окружающей среды, что позволит обеспечить экологически чистым и безопасным источником энергии северные территории России, отрезанные от центрального энергоснабжения, а также территории Крайнего Севера и Арктической зоны, где огромное значение имеет как надежность, так и экологическая безопасность применяемых технологий энергообеспечения.

По результатам исследований был оптимизирован состав МЭБ топливного элемента, работающего на бинарном (водород с парами спирта) топливе и проведены испытания его устойчивости к действию низких температур, а также долговечности работы (рис. 2). Для МЭБ с композитным анодом получены высокие электрохимические характеристики как при работе на водороде, так и в случае бинарного топлива, а именно 0.41 и 0.39 Вт/см² соответственно. Для стандартного МЭБ наблюдается снижение мощностной характеристики с 0.43 до 0.35 Вт/см² вследствие отравления платиновых активных центров при окислении паров метанола. Для МЭБ с композитным анодом отравления активных центров не наблюдается.

Показаны преимущества использованного нами метода добавки метанола в МЭБ в виде паров с потоком водорода [8-9], за счет барботирования водорода через водно-метанольную смесь в увлажнителе, по сравнению с добавками непосредственно в МЭБ жидкого метанола/водно-метанольной смеси.

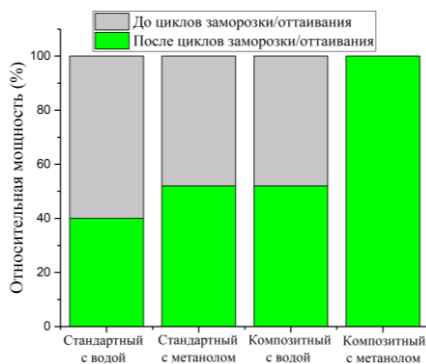


Рисунок 2 – Устойчивость характеристик МЭБ различного состава к воздействию низких температур вплоть до -80°C как при увлажнении водорода водой, так и водно-метанольной смесью

В процессе выполнения работы были получены важные научные результаты, которые соответствуют мировому уровню исследований в области применения водородно-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом. Исследованы механизмы протекторного эффекта паров метанола на устойчивость характеристик мембранно-электродного блока топливного элемента, определено влияние бинарного топлива (водород с парами спирта) на свойства компонентов мембранно-электродных блоков: мембран, каталитических слоев. Показаны достоинства предложенного в проекте оригинального метода добавления спирта в топливный элемент с потоком водорода в газовой фазе, что не имеет аналогов в мировой литературе. Разработан мембранно-электродный блок на основе композитного двуслойного анода (электрокатализаторы $\text{Pt}^{20}/10\text{масс\%}-\text{SnO}_2/\text{C}$ и Pt^{40}/C) и определен режим его работы, обеспечивающий стабильность характеристик топливного элемента в условиях воздействия низких температур вплоть до -80°C в течение всего цикла испытаний в тесте на старение (80 циклов заморозки-оттаивания $+20^{\circ}\text{C} \rightarrow -35/-80^{\circ}\text{C} \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23030), а также в рамках выполнения научно-исследовательских работ в НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1919 от 25.09.2020).

Литература

- [1] V.N. Fateev, T.L. Kulova, E.A. Seregina, N.A. Ivanova, D.D. Spasov, "Electrochemical technologies for low temperatures.", *Chemical problems*, vol. 3, N17, pp.349-357 (2019).
- [2] V. Fateev, S. Grigoriev. Chapter "H₂ Technologies in Russia" in the book "Hydrogen in an International Context: Vulnerabilities of Hydrogen Energy in Emerging Markets.", *River Publishers*. ISBN: 978-87-93379-98-52017, pp.171-201.
- [3] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, H. Causey, "Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components.", *J. Power Sources*, vol.160, pp.1242–1250 (2006).
- [4] M. Sliwinska-Bartkowiak, G. Dudziak, R. Sikorski, R. Gras, K. Gubbins, R. Radhakrishnan, "Dielectric studies of freezing behavior in porous materials: water and methanol in activated carbon fibers.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.3, pp. 1179–1184 (2001).
- [5] J.B. Hou, H.M. Yu, B.L. Yi, Y. Xiao, H.W. Wang, S.C.Sun et al., "Comparative study of PEM fuel cell storage at -20°C after gas purging.", *Electrochem. Solid State Lett.*, vol.10, pp.7-11 (2007).
- [6] K. Tajiri, C.Y. Wang, and Y. Tabuchi, "Water Removal From a PEFC During Gas Purge," *Electrochimica Acta*, vol.53, N22, pp. 6337-6343 (2008).
- [7] Knorr, Florian, et al., "Methanol as antifreeze agent for cold start of automotive polymer electrolyte membrane fuel cells.", *Applied energy*, vol.238, pp.1-110 (2019).
- [8] N. A. Ivanova, D. D. Spasov, S. A. Grigoriev, R. A. Kamyshinsky, G. S. Peters, R. M. Mensharapov, S. A. Seregina, P. Millete V. N. Fateev, "On the influence of methanol addition on the performances of PEM fuel cells operated at subzero temperatures.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46, N34, pp.18116-18127 (2021).

[9] G. N. Voloshchenko, A. A. Zasykina, and D. D. Spasov, "Model Study of a Cold Start of a Power Plant Based on a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in the Conditions of Arctic Temperatures.", *Nanotechnologies Russ.*, vol. 15, N3–6, pp.326-332, (2020).

Материалы для водородной энергетики

С.П. Филиппов¹, А.Б. Ярославцев²

¹ИЭИ РРАН, 117186, Москва, ул. Нагорная, д.31, корп.2

²ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д.31

Materials for hydrogen energy

S.P. Filipov, A.B. Yaroslavtsev

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.21

Принятие Россией Программы развития водородной энергетики ставит перед исследователями ряд задач, связанных с разработкой материалов, обеспечивающих развитие данного направления. При этом важно понимать, что решение о развитии водородной энергетики обусловлено озабоченностью мирового сообщества ухудшением экологической обстановки. Решение этой проблемы во многом связывают с переходом на энергосбережение и энергоэффективность, а также с декарбонизацией экономики. В связи с этим впервые за длительное время удалось приостановить рост производства электроэнергии в мире. Готовятся изменения в международную законодательную базу, связанные с введением штрафных санкций за выбросы оксидов углерода. Планируется, что основная масса электроэнергии в будущем будет производиться возобновляемыми источниками энергии, включая солнечные батареи и ветрогенераторы, которые в силу стохастичности своей работы должны будут функционировать в паре с накопителями энергии. Среди последних основное внимание направлено на металл-ионные аккумуляторы и водородный цикл. Поэтому, несмотря на то, что в настоящее время основной направленностью Программы развития водородной энергетики является именно получение водорода, очевидно, что необходимо развивать полную технологическую цепочку этого направления включая получение, очистку, хранение водорода и его преобразование в энергию (рис.1) [1].



Рисунок 1 – Основные компоненты водородной энергетики

В настоящее время 99% водорода производится из природного газа и каменного угля и лишь один процент электролизом. Наиболее перспективными подходами представляется паровая конверсия и парциальное окисление природного газа. Однако сопродуктом этих высокотемпературных процессов является CO, который даже в небольших количествах отравляет катализатор наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементов. Даже если большая часть CO будет доокислена до CO₂, это не снимет проблемы значительных выбросов оксидов углерода и перспективность развития данных подходов станет сомнительной в силу значимости углеродного следа. В этой связи представляется перспективным пиролиз углеводородов с получением водорода и углерода. Однако еще более высокая температура проведения этого процесса делает его низкоселективным и не освобождает от необходимости глубокой очистки получаемого водорода. Кроме того, при таком подходе термодинамическая энергоэффективность использования метана понижается вдвое, а дополнительные проблемы создаются эндотермическим эффектом, необходимостью поддержания высокой температуры и отсутствием рынков сбыта для производимого углерода. В качестве возобновляемого сырья для производства водорода могут рассматриваться биомасса и биоспирты. Более низкая температура их паровой конверсии позволяет осуществлять процесс более селективно, с получением в качестве сопродукта диоксида углерода. При получении водорода каталитической конверсией природного газа или спиртов основную роль играют катализаторы, представляющие собой наночастицы металлов или сплавов, нанесенных на оксидные носители. Для очистки водорода используются мембраны на основе палладиевых сплавов или композиционные пористые мембраны с тонким селективным слоем. Прямое получение высокочистого водорода возможно с привлечением электролиза или процессов мембранного катализа. Причем как в случае глубокой очистки водорода, так и для мембранного катализа актуальной является проблема создания высокопроизводительных мембран на основе палладия и его сплавов.

Для хранения водорода используется его компримирование, сжижение. Значительный интерес представляет сорбция сплавами, плотность хранения водорода в которых выше, чем в жидком водороде, а также химическое преобразование в жидкие носители (аммиачный и толуольный циклы).

Получение энергии из водорода обеспечивается топливными элементами (ТЭ), ключевую роль в которых играют катализаторы и протон- или кислородпроводящие мембраны. Для облегчения электровосстановления кислорода и электроокисления CO в низкотемпературных топливных элементах используются бинарные сплавы платины или структуры «ядро в оболочке» на углеродных или оксидных проводящих носителях. Высокие значения проводимости и селективности, необходимые для использования в ТЭ обеспечивают перфторированные сульфокислотные мембраны. Особое внимание в последние годы уделяется мембранам с короткой боковой цепочкой. Однако высокая стоимость этих материалов определяет активную разработку альтернативных мембранных материалов. Так в последние годы активно разрабатываются привитые протонпроводящие мембраны. Повышенное внимание уделяется гибридным мембранам, содержащим наночастицы неорганических веществ. Среди перспективных направлений можно выделить также анионообменные мембраны для так называемых щелочных ТЭ. Их развитие может привести к существенному удешевлению конструкции низкотемпературных ТЭ.

Существенным недостатком низкотемпературных ТЭ являются высокие требования по чистоте используемого водорода, особенно относительно содержания CO. В связи с

этим актуальными являются работы по созданию мембран для ТЭ, работающих при повышенных температурах. Это достигается, например, при использовании мембран на основе полибензимидазолов, кислых сульфатов или фосфатов щелочных элементов, а также композитов на их основе.

Полностью снять ограничение по чистоте используемого топлива позволяет только переход к высокотемпературным твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ), в которых обычно используются кислородпроводящие мембраны, достигающие приемлемой проводимости при температурах выше 700°C. В то же время высокая рабочая температура и особенности конструкции приводят к большому тепловыделению и длительному времени запуска, что существенно ограничивает применение таких ТОТЭ. Поэтому для них актуальными являются вопросы снижения рабочей температуры и омических потерь. Перспективными направлениями решения этой проблемы является создание тонкопленочных материалов и замена кислородпроводящих керамических мембран на протонпроводящие. Использование последних позволит снизить температуру работы ТОТЭ, однако наиболее приемлемые высокотемпературные протонпроводящие электролиты содержат щелочноземельные ионы, наличие которых приводит к деградации ТОТЭ. В связи с этим интенсивно проводятся разработки, связанные с поиском подобных мембран, не содержащих щелочноземельных ионов.

Литература

- [1] S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev "Hydrogen energy: development prospects and materials". Russ. Chem. Rev., vol.90, N6, 627-643, (2021).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Зависимость механической стабильности и электрохимических характеристик единичных ТОТЭ от микроструктуры анодных подложек

Е.А. Агаркова¹, О.Ю. Задорожная², И.Н. Бурмистров¹, Д.В. Яловенко¹, С.В. Работкин³,
А.А. Соловьев³, Ю.К. Непочатов², С.И. Бредихин¹

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

²АО «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, пр. Красный, д.220

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

Dependence of mechanical stability and electrochemical performance of SOFC on anode support microstructure

E.A. Agarkova¹, O.Yu. Zadorozhnaya², I.N. Burmistrov¹, D.V. Yalovenko¹, S.V. Rabotkin³, A.A.
Solovyev³, Yu.K. Nepchatov², S.I. Bredikhin¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academica
Osipyana st., 2*

²*“NEVZ-Ceramics” JSC, 630049, Novosibirsk, Krasniy pr., 220*

³*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/3*

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

10.26201/ISSP.2021/FC.22

Механическая стабильность анодных подложек является критическим фактором, влияющим на стабильность и долговечность работы среднетемпературных ТОТЭ. Это связано с тем, что в составе композитного анодного материала электронным проводником, как правило, выступает металлический Ni. В процессе изготовления анодной подложки используется его окисленная форма – NiO. Во время работы, NiO восстанавливается до Ni с объемным эффектом 40 %, что негативным образом сказывается на прочности подложек и, как следствие, на мощностных характеристиках элемента. Таким образом, частые включения/выключения ЭУ на основе анод-поддерживающих ТОТЭ, приводят к выходу из строя единичных ТОТЭ, входящих в состав ЭУ. Таким образом, на настоящий момент является актуальной задача получения анодных подложек, сохраняющих механические опорные функции в окислительной и восстановительной атмосферах.

Данная работа посвящена оптимизации микроструктуры анодных подложек с целью улучшения механической стабильности системы в рабочих условиях ТОТЭ без ухудшения электрохимических характеристик.

Анодные подложки были изготовлены методом литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием. Обжиг пластин проводился при температуре 1350 °С. Управление микроструктурой осуществлялось за счет использования различных исходных материалов, а также использования порообразователя. В таблице 1 приведены подробности изготовления образцов.

Соотношение электронной и анионной фаз во всех трех случаях одинаково – NiO/10Sc1YSZ = 60/40 об. %. Использование соли никеля объясняется следующим: при прокаливании смеси, содержащей NiSO₄·7H₂O, в объеме композита обеспечивается

существенная разница в размерах зерен двух фаз (прокаливанием обеспечивается мелкодисперсность никеля, отсутствие агломератов).

Исследования механических характеристик полученных пластин проводились с помощью трехточечного метода на изгиб. Для этого часть образцов подвергались восстановлению в атмосфере 6 % H_2 в Ar при температуре 900 °C в течение 1 часа. Размер образцов – 24x9 мм.

Таблица 1. Подробности изготовления образцов.

Обозначения	NiScSZ	NiOScSZ	NiOScSZ_10S
10Sc1YSZ	40 об.%	40 об.%	32 об.%
NiO	-	60 об. % (preliminary ball-milled)	48 об.%
NiSO ₄ ·7H ₂ O	60 об. % в пересчете на NiO	-	-
Порообразователь	-	-	20 об.% рисового крахмала
Детали изготовления	Совместный помол в течение 24 ч. Отжиг при 1000 С для получения композита, состоящего из 60 об.% NiO/40 об.% 10Sc1YSZ.	Совместный помол в течение 24 ч.	Процедура приготовления описана в [9].

Результаты испытаний представлены на рис. 1.

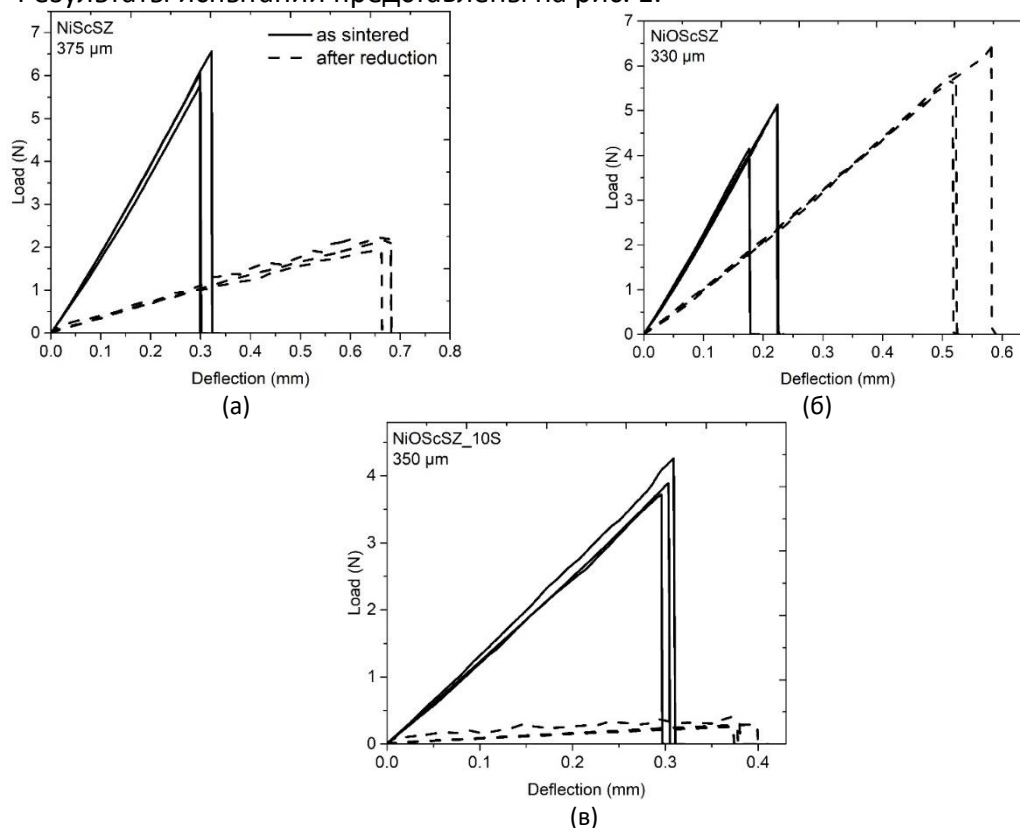


Рисунок 1 – нагрузочные кривые образцов, полученные трехточечным методом

Наиболее пористый образец (рис. 1в), приготовленный с использованием крахмала, после восстановления теряет механическую стабильность на 93 %, в то время

как подложки, изготовленные без порообразователя, по-разному реагируют на восстановление. На рисунке 2 представлены симки поперечных сечений подложек NiOScSZ и NiScSZ после восстановления.

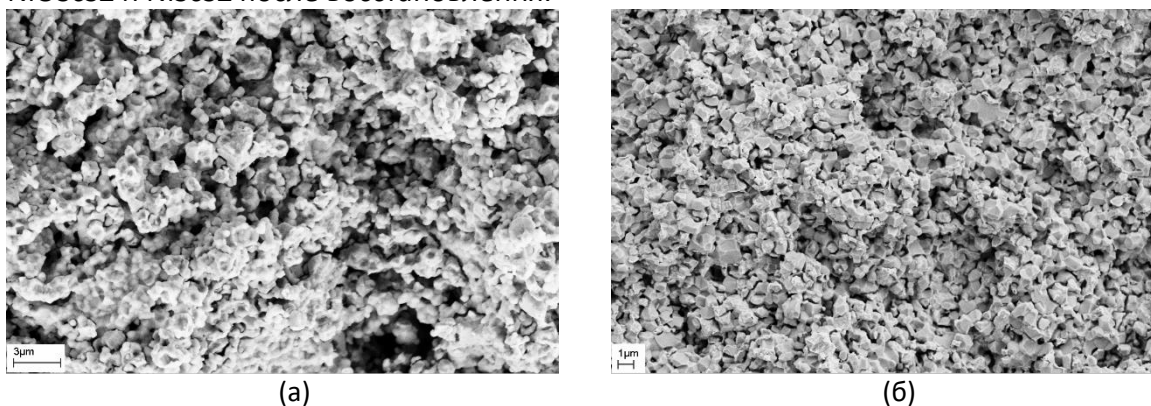


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поперечного сечения подложек NiScSZ (а), NiOScSZ (б) после восстановления

Видно, что появление пористости в NiOScSZ положительным образом влияет на гибкость подложки так же, как и на прочность – предел прочности увеличивается с 48 до 63 Мпа. Микроструктура у NiScSZ более пористая, видно, что зерна диоксида циркония превосходят по размерам зерна никеля таким образом, что механическая прочность подложки после восстановления страдает, но не резко – запас прочности составляет 30 % от первоначального.

Электрохимические характеристики единичных ТОТЭ, изготовленных на основе NiScSZ и NiOScSZ, представлены на рис. 3.

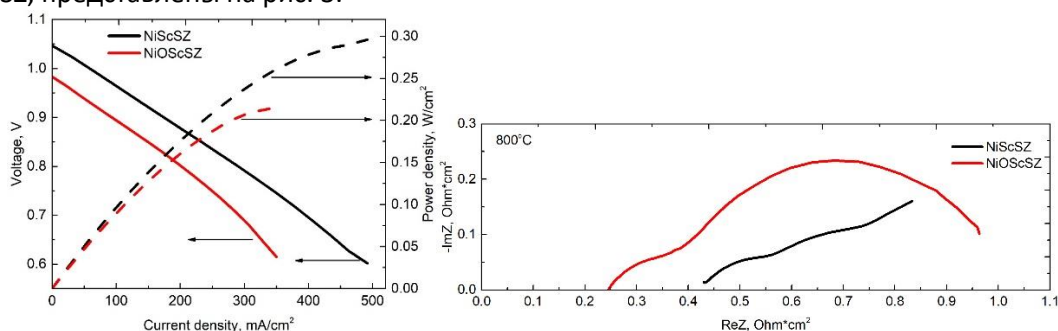


Рисунок 3 – вольтамперные и мощностные характеристики, годографы импедансных спектров

Видно, что ухудшение мощностных характеристик, наблюдаемое в NiOScSZ, связано с увеличением диффузионного вклада (низкочастотная часть спектра – второй полукруг) в полное сопротивление элемента, что напрямую свидетельствует о недостаточной пористости структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-38-90194.

Электрохимические шумы и флуктуации в топливных элементах

Е.А. Астафьев¹, Ю.А. Добровольский¹, А.Е. Укше¹, А.Л. Ключев², Б.М. Графов²,
А.Д. Давыдов²

¹*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.,
просп. Академика Семенова, д.1*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,
Москва, Ленинский пр-т д.1, корп. 4*

Electrochemical noise and fluctuations in Fuel Cells

E.A. Astafev¹, Yu.A. Dobrovolsky¹, A.E. Ukshe¹, A.L. Kluev², B.M. Grafov², A.D. Davydov²

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

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, 119071, Moscow,
Leninsky av.,1, 4*

e-mail: tdsipch@list.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.23

Электрохимические шумы, как объективное явление, известны с середины 20-го века и послужили причиной возникновения одноименного метода исследований. Они были достаточно подробно изучены для модельных электрохимических систем в жидкостных ячейках. В результате были заложены основы метода электрохимических шумов [1]. Позднее он оказался весьма востребован в коррозионной тематике, а в последние годы появляется все больше работ по изучению электрохимических шумов химических источников тока, которые в основном направлены на решение задачи электрошумовой диагностики.

Нам удалось успешно исследовать электрохимические шумы литий-ионных аккумуляторов и первичных литиевых элементов. Также, отдельное внимание было уделено и топливным элементам. Наиболее доступными для исследований, особенно таким тонким методом, являются водородно-воздушные топливные элементы с полимерной мембраной. В основном это связано с относительной простотой их конструкции, а также с отсутствием необходимости термостатирования при высоких температурах, что заметно упрощает борьбу с помехами и наводками.

Проблема заключается в том, что электрохимические шумы обладают весьма низкой амплитудой. В высокочастотном диапазоне, например, она может находиться на уровне микровольт, что, например, на три порядка ниже амплитуды возбуждающих сигналов метода электрохимического импеданса [2]. Поэтому, борьба с наводками и кастомизирование экспериментальной установки, являются первоочередными задачами, и накладывают, к сожалению, определенные ограничения на выбор объектов исследования. Нам удалось создать рабочую станцию, пригодную для исследования миниатюрных макетов топливных элементов при стабильных температурах, близких к комнатным. Топливный элемент при этом может работать как в режиме разомкнутой цепи, так и под резистивной нагрузкой. Частотный диапазон исследований составляет от 5 кГц до микрогерц.

В результате нам удалось классифицировать отдельные разновидности

электрохимических шумов и флуктуаций в топливных элементах. Наибольший интерес среди них представляют высокочастотные и среднечастотные составляющие в диапазоне частот от нескольких герц до килогерц. Согласно нашим исследованиям, эта составляющая электрохимического шума ассоциирована с фарадеевским сопротивлением импеданса топливного элемента, так как поведение ее частотной зависимости может быть смоделировано с помощью относительно простых RC-цепей, состоящих из фарадеевского сопротивления и емкости двойного слоя [3]. В эту модель также входит электрошумовой генератор. Его основной характеристикой является значение его амплитуды, и на наш взгляд она связана с активностью электрокаталитических центров, распределенных по катоду топливного элемента. На примере литиевых систем, нами была опробована универсальная модель с распределенным электрошумовым генератором, которая может описать поведение катода топливного элемента. В рамках этой модели, электрод рассматривается как принципиально гетерогенная структура, состоящая из большого числа электрокаталитических центров, с распределенными параметрами их работы – температура, концентрация и давление реагентов. Флуктуации этих параметров вокруг среднего значения и определяют поведение высокочастотных шумов. Одной из особенностей среднечастотного шума является то, что значение его спектральной плотности мощности по току, пропорционально величине постоянного тока, что является общим выводом для всех, исследованных нами типов химических источников тока.

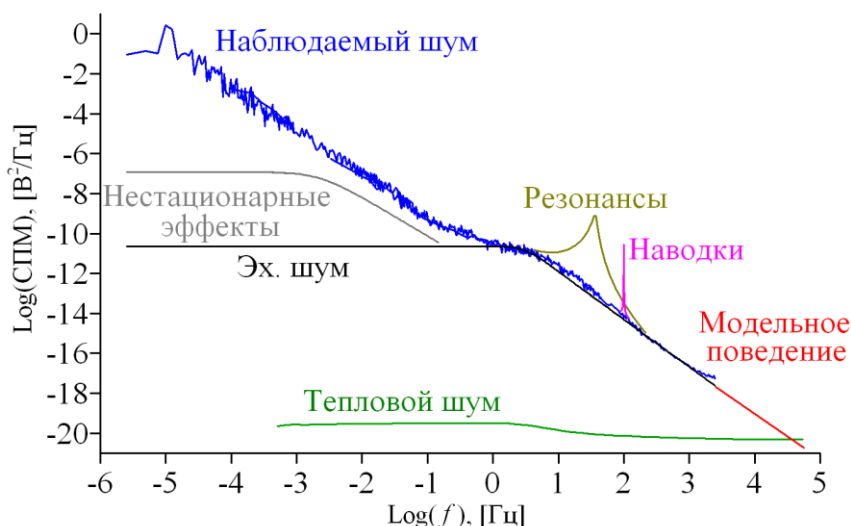


Рисунок 1 – Теоретический спектр СПМ шумов топливного элемента и других химических источников тока

Второй вид шумов проявляется чаще всего в низкочастотной области. Причиной его возникновения является нестационарность работы всего топливного элемента или иного типа химического источника тока. Сюда относятся нестабильность по температуре, давлению и потоку топлива и окислителя, затопления или наоборот пересыхания отдельных макрообластей поверхности катода. Главное принципиальное их отличие от среднечастотных шумов состоит в том, что подобрав режим работы топливного элемента, а также системы газоподготовки, эти шумы можно практически полностью подавить, во всяком случае, они могут оказаться маскированы шумами первого типа и на их фоне перестать обнаруживаться. С первым же типом шумов этого сделать нельзя. К этому же типу шумов можно отнести и все флуктуации, возникающие вследствие недостаточной прецизионности работы системы газоподготовки и термостатирования. Именно этот вид шумов, например, зачастую мешает точно и

качественно измерить субнизкочастотный импеданс топливного элемента под большими нагрузками в диффузионной области вольтамперной кривой. Также этот вид шумов предоставляет наибольшие возможности для проведения электрошумовой диагностики топливного элемента. Фактически, любые аварийные ситуации в его работе являются нестационарными явлениями и приводят к скачкообразным изменениям в рабочем напряжении и токе, что приводит к возникновению шума (либо само им является). По характеру этих явлений, применив математические подходы анализа шумов, можно диагностировать проблемы в работе топливного элемента, в том числе и в режиме разомкнутой цепи.

К третьему виду шумов можно отнести всевозможные резонансные явления [4]. Они возникают вследствие, например, каплеобразования в газоподводящих каналах топливного элемента, а также в силу хорошо известного бистабильного характера работы катода топливного элемента на воздухе, при относительно низких величинах газового потока. То есть в принципе они являются подвидом шумов второго типа.

Самая же высокочастотная область шумов, обусловлена присутствием фундаментальных видов шумов – теплового и дробового. Зачастую они оказываются маскированы другими видами шумов, либо не обнаруживаются в силу ограниченных возможностей измерительной аппаратуры или неправильной организации эксперимента.

В результате проведенных исследований, нам удалось лучше понять природу возникновения электрохимического шума, описать закономерности его возникновения, выполнить его первичную классификацию. В рамках дальнейших исследований представляет интерес проведение экспериментов на еще более специализированных макетах, с целью выявления больших закономерностей в поведении электрохимических шумов первого, наиболее фундаментального типа. Хочется надеяться, что это позволит количественно смоделировать амплитуду электрошумового генератора, связав ее с определенными параметрами катода топливного элемента.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № госрегистрации AAA-A19-119061890019-5. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект №20-03-00951 А, идентификатор AAAA-A20-120021890174-1.

Литература

- [1] V. A. Tyagai «Faradaic noise of complex electrochemical reactions», *Electrochim. Acta*, 16, 1647-1654, (1971).
- [2] E. A. Astafev, A. E. Ukshe, E. V. Gerasimova, Yu. A. Dobrovolsky, R. A. Manzhos, «Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads», *J. Solid. State Electrochem.*, 22 (6), 1839-1849, (2018).
- [3] E. A. Astafev, A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, «The Model of Electrochemical Noise of a Hydrogen-Air Fuel Cell», *J. Electrochem. Soc.*, 165 (9), F604-F612, (2018).
- [4] E.A. Astafev, «Frequency Characteristics of Hydrogen-Air Fuel Cell Electrochemical Noise», *Fuel Cells*, 18 (6), 755-762, (2018).

Новые высокоточные потенциостаты с возможностью измерения электрохимического импеданса – многоканальный и шестиэлектродный

Е.А. Астафьев

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.,
просп. Академика Семенова, д.1.*

New precision potentiostats with electrochemical impedance capability – multichannel and 6-electrode

E.A. Astafev

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

e-mail: tdsipch@list.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.24

Современные электрохимические исследования требуют детальной и точной охарактеризации изучаемых объектов. Наиболее широкие возможности для этого дает метод электрохимического импеданса. Его применение еще 10 лет назад было несколько сдержано из-за стоимости и ограничений измерительной аппаратуры. Сегодня же этот метод распространен, доступен и применяется практически во всех направлениях электрохимических исследований. Однако, все еще существуют определенные аппаратные ограничения, которые необходимо решить.

Одним из них является то, что все чаще в лабораторной практике возникает необходимость в поточном измерении электрохимического импеданса у большого числа однотипных объектов. То, есть простой вольтамперометрической охарактеризации, которую раньше выполняли с помощью относительно простых многоканальных потенциостатов, зачастую оказывается уже недостаточно [1]. Требуется применение многоканального прибора, имеющего возможность измерения электрохимического импеданса одновременно у нескольких образцов.

Для решения этой задачи нами был спроектирован четырехканальный потенциостат-гальваностат, в котором каждый канал, помимо традиционных вольтамперометрических методик, может реализовывать также высококачественные импульсные и импедансные измерения при частотах до 50 кГц. Наличие этих техник работы позволяет всесторонне изучать поведение химических источников тока, как в виде макетов с электродами сравнения, так и полупромышленных двухэлектродных сборок.

Прибор имеет современный скоростной высокоточный АЦП разрядностью 20 бит в каждом независимом канале. Скорость его работы составляет 250 кГц. С помощью такого прибора можно выполнять прецизионные электрохимические эксперименты. Например, благодаря 18-ти разрядному ЦАП, он может синтезировать точную развертку с низким шагом, что особенно важно при низких скоростях, ниже 1 мВ/с, для которых невозможен аналоговый синтез. Качественный синтез медленных разверток необходим, например, при разработке электрокатализаторов топливных элементов или носителей для них. Благодаря принципиально новой системе сбора данных, установленной в каждом канале, все эти возможности оказались осуществимы в

сочетании с беспрецедентно низкой стоимостью одного канала прибора.

Помимо этого, каждый канал оснащен синхронными с регистрацией потенциала и тока, аналоговыми входами, позволяющими измерять внешние сигналы. Их можно задействовать для автоматизации эксперимента при совместной работе с другим оборудованием, или, при использовании дифференциальных предусилителей [2], использовать в качестве auxiliary входов в вольтамперометрических и импульсных измерениях.

Другая задача при исследовании химических источников тока, в том числе и топливных элементов, состоит в необходимости одновременной раздельной регистрации импедансов катода и анода, или иных послойных компонент. Особенно сильно, такая потребность имеется при работе с ТОТЭ. Часто возникают ситуации, когда импеданс катода и анода химического тока состоит из схожих компонент импеданса, к тому же еще и обладающими схожими значениями их параметров. В результате, их оказывается невозможным разделить на этапе обработки. Единственным выходом является разделение на этапе измерения. Для этого применяются auxiliary электроды. Нами был спроектирован прецизионный потенциостат, в котором имеются два таких входа. Пользователь может по своему усмотрению выбрать точки подключения этих входов в химическом источнике тока, введя в соответствующие его элементы конструкции, электроды сравнения или потенциальные электроды. Номинально же прибор рассчитан на реализацию так называемой шестиэлектродной схемы подключения. В ней имеется 2 токовых электрода и 4 потенциальных. В результате, можно, например, измерить падения потенциала на одном электроде, отдельно на втором, а также на объеме электролита. То же самое происходит и с импедансом – на выходе получается три спектра импеданса, каждый относится к своему компоненту, упомянутому выше.

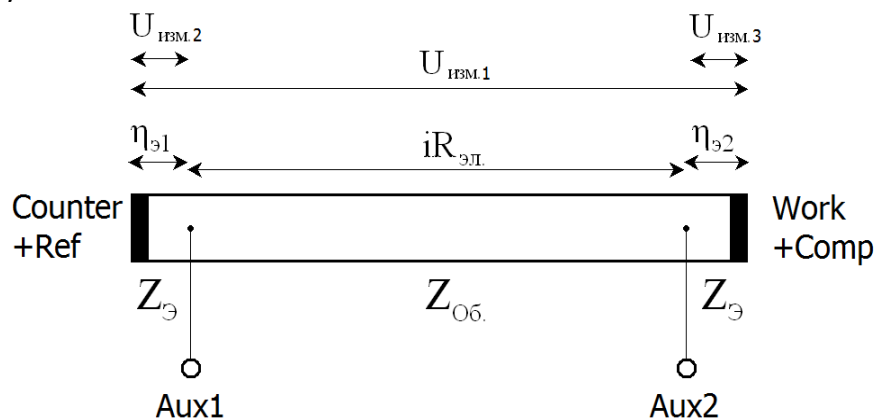


Рисунок 1 – Схема классической реализации шестиэлектродной схемы с двумя auxiliary электродами

Помимо работы в режиме auxiliary электродов, пользователь может использовать задействованные под них синхронные входы АЦП, для работы с внешними датчиками. Как и в многоканальном приборе, в этом случае сигналы от внешнего устройства подаются на специализированный универсальный разъем на передней панели прибора (в многоканальном приборе таким входом оснащен каждый канал).

Помимо развитой системы сбора данных на основе также 20-тиразрядного АЦП, одноканальный прибор оснащен самым прецизионным на сегодня коммерчески доступным ЦАП, разрядностью в 20 бит. В результате, минимальный шаг в синтезе линейной развертки составляет рекордно низкие 10 мкВ, что является наименее низким значением на сегодняшний день среди коммерческих потенциостатов и позволяет выполнять качественные низкоскоростные развертки потенциала.

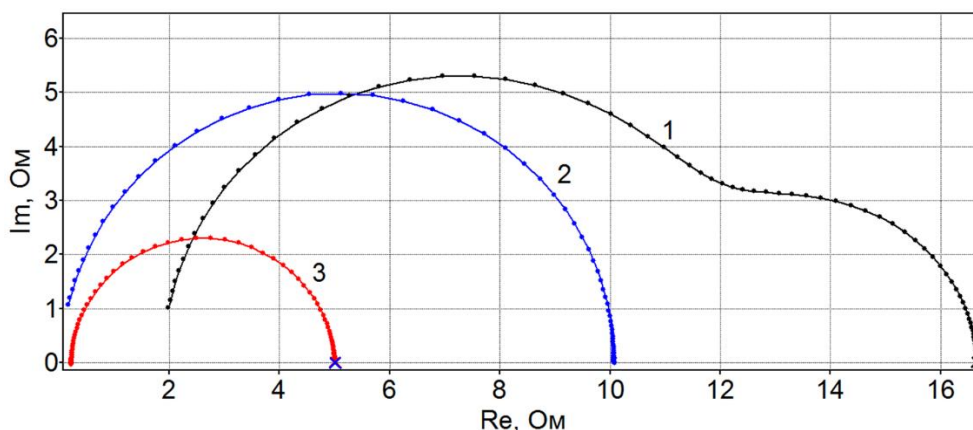


Рисунок 2 – Макетный пример разделения спектра импеданса на составляющие на этапе измерения с помощью auxiliary входа: 1 – суммарный спектр, 2 – спектр, соответствующий большей полуокружности, 3 – спектр, соответствующий меньшей полуокружности

Оба прибора, помимо аналоговых входов, выведенных в универсальный пользовательский разъем, имеют в нем также цифровой интерфейс и шину питания, что в перспективе позволит подключать к этим входам различные устройства, от дополнительных аналоговых входов, цифровых интерфейсов и элементов управления внешними устройствами, до бипотенциостатических модулей и иных исполнительных устройств.

Как и многоканальный прибор, прецизионный одноканальный потенциостат имеет возможность измерения электрохимического импеданса до 50 кГц уже в базовой комплектации. Установка же модуля электрохимического импеданса FRA, позволяет расширить эту границу до 2 МГц для детального исследования свойств электропроводящих материалов. Базовых же возможностей по частотному диапазону, достаточно для большинства случаев исследования макетов и малогабаритных источников тока различных типов по весьма доступной цене. Последнее является весьма немаловажным аспектом, так как ранее, возможность измерения импеданса всегда была связана с необходимостью применения традиционных технологий FRA, то есть к стоимости прибора всегда добавлялась цена соответствующего модуля.

Применение новых технологий, принципов проектирования оборудования, а также возможностей, которые дает современная элементная база, позволило создать серию высокоточных приборов, предлагающих международному рынку принципиально новый продукт – потенциостат с аналого-цифровой частью разрядностью 20 бит. Его базовая комплектация позволяет измерять электрохимический импеданс, а также имеет множество других функциональных возможностей, в сочетании со стоимостью, существенно более низкой, чем у зарубежного оборудования.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № госрегистрации AAA-A19-119061890019-5.

Литература

- [1] Е. А. Астафьев, «Мощный четырехканальный потенциостат для испытания химических источников тока», *ПТЭ*, 2, 156–157, (2018).
- [2] М. М. Петров, П. А. Локтионов, Д. В. Конев, А. Е. Антипов, Е. А. Астафьев, М. А. Воротынцев, «Эволюция состава анолита при окислительном электролизе серноокислого раствора бромида натрия», *Электрохимия*, 55 (1), 95–1056 (2019).

Влияние анизотропии LiFePO_4 кристаллитов, их формы, статистики на скорость перезарядки емкости катодов

А.В. Бобыль¹, А.В. Иванищев², И.А. Касаткин³

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

²Институт Химии, Саратовский Государственный Университет, 410012, ул. Астраханская, 83

³Ресурсный центр, Санкт-Петербургский Государственный Университет, 199034, Университетская наб., 7–9

Influence of LiFePO_4 crystallite anisotropy, their shapes, statistics on cathode capacity rate

A.V. Bobyl¹, A.V. Ivanishchev², I. A. Kasatkin³

¹Ioffe Institute, 194021, Politekhnicheskaya Str. 26, St. Petersburg

²Institute of Chemistry, Saratov State University, 410012, Astrakhanskaya Str. 83

³XRD Resource Center, St. Petersburg State University, 199034, Universitetskaya nab. 7–9

e-mail: bobyl@theory.ioffe.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.25

Сопоставлены размеры кристаллитов высокоэффективных порошков LiFePO_4 , полученных рентгенодифракционным методом (XRD), с их размерами, полученными оцифровкой изображений просвечивающей микроскопии (TEM). Используя рассчитанную вероятность размещения частиц в плоскости предметного столике TEM, получены параметры их распределения (Lognormal) по размерам вдоль осей [100], [010], [001]. Процедура позволяет определить долю блочных, включая сросшихся частиц, состоящих из нескольких кристаллитов. В частности, для образца с наиболее анизотропными кристаллитами, с отношением их размеров, усредненных по объёму, $\bar{L}_{V[001]}/\bar{L}_{V[010]} = 1.41$, количество блочных (сросшихся) частиц не менее 25 %. Параметры распределений были использована для описания скорости перезарядки емкости катода в модели диффузии Li, усредненной по [010] колонкам кубоидов и эллипсоидов. Получены время электрической релаксации $\tau = 1340 \pm 10$ s и коэффициент диффузии $D_{if} = 410 \pm 40$ nm²/s, что совпадает с ее вольтциклометрической величиной. Для увеличения емкости электродов необходима оптимизация формы и анизотропной статистики кристаллитов, их дисперсий и корреляций (shape engineering).

Актуальными является методы определения распределений размеров анизотропных кристаллитов вдоль их кристаллографических осей, к которым относятся рентгеновские исследования (XRD) и статистического анализа изображений просвечивающей микроскопии (TEM). Отметим, что XRD определяет размеры кристаллитов, точнее усреднённые по объёму области когерентности, а TEM – частиц, которые могут состоять из нескольких кристаллитов. При сопоставлении этих размеров возникают следующие проблемы:

1) Определение функций распределения на основании только рентгеновских исследования возможно только для кристаллитов с высокой симметрией решетки и путем тщательных измерений формы рентгеновских рефлексов, в частности

сферических частиц и априорным видом функции распределения их по размерам. То есть, для явно анизотропных кристаллитов LiFePO_4 с низкой симметрии не достаточным является использование только рентгеновские измерения.

2) Микроскопические исследования также не достаточны, так как имеем два ансамбля размеров (L_s – поперечный и L_b – продольный) состоящих из наборов различно сориентированных частиц. Необходима процедура сортировки частиц по этим ансамблям. (см. Рис.1)

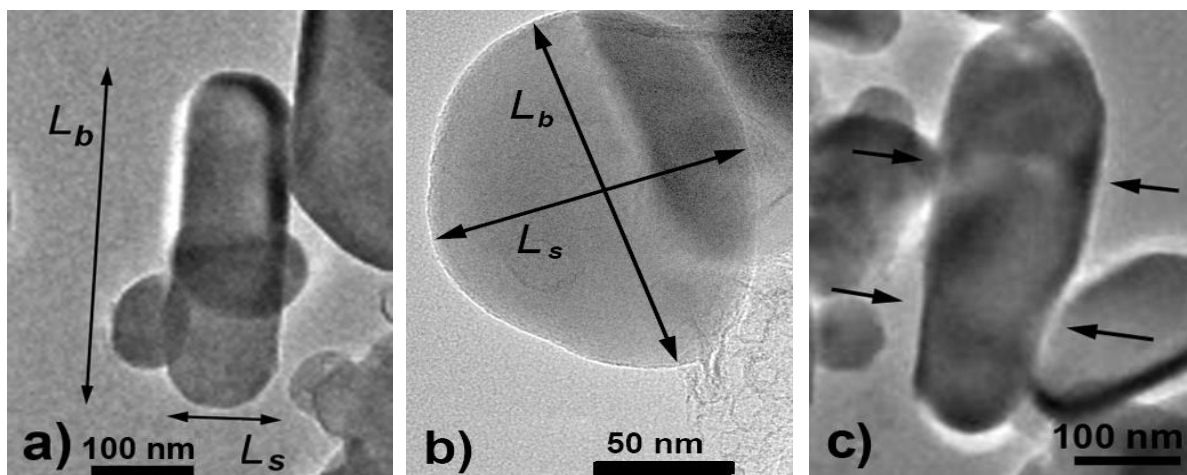


Рисунок 1 – Фрагменты ТЕМ изображений порошков LiFePO_4 , двух образцы а) №1 и б) №2. Отмечены поперечные L_s (small) и продольные L_b (big) размеры частиц. с) – примеры блочных частиц. Указаны границы блоков и кристаллитов

3) Наличие блоков и сросшихся частиц в некоторых случаях является очевидным, но обнаружение блоков с малоугловыми и другими границами, ограничивающими область когерентности, требует значительных и трудоемких ТЕМ исследований, невозможных на массивах более 1000 частиц, а в некоторых случаях не возможных, в принципе, из-за волновых aberrаций зондирующих частиц.

4) Даже при наличии информации о составе ансамблей L_s и L_b , применении процедуры разделения их функций распределения на компоненты и их использование для определения усредненных по объему размеров частиц, они не будут совпадать с результатами XRD. Область когерентности строго меньше размера частицы за счет возможного наличия блочной структуры, сращивания кристаллитов, нарушений кристаллической структуры на границах частиц в виде аморфных слоев.

Таким образом, важным является наличие надежных и доступных экспресс методов распределений размеров анизотропных частиц и кристаллитов вдоль их кристаллографических осей, к которым относятся XRD исследования формы дифракционных рефлексов порошков и статистического анализа ТЕМ изображений.

Количественные данные для построения гистограмм распределений были получены путем оцифровки ТЕМ изображений, с использованием программы «Image Tool 2.0». Величины $\bar{L}_{i\text{TEM}}$ могут быть получены из разложения двух распределений продольных и поперечных размеров ТЕМ изображений частиц на три их Lognormal распределения вдоль трех кристаллографических осей L_i [1]. При этом можем получить средние линейные размеры частиц $\bar{L}_i$, их дисперсию σ_i , а также их объёмно усреднённые размеры $\bar{L}_{i\text{TEM}}$ (т.е. с весовым множителем их объема), которые необходимы для стыковки ТЕМ и XRD измерений. При этом, для решетки LiFePO_4 между этими размерами применимы следующие соотношение

$$\bar{L}_{V[hkl]} \equiv \bar{L}_{i\text{XRD}} = K \cdot \bar{L}_{i\text{TEM}} = K \cdot \frac{\bar{L}_i^4}{\bar{L}_i^3} = K \cdot \bar{L}_i \cdot \exp\left(\frac{7}{2} \sigma_i^2\right), \quad (1)$$

где индексу $i=1$ соответствует направлению [010] и т.д., последнее равенство применимо для Lognormal распределения размеров со средними значениями $\bar{L}_i$ и дисперсиями σ_i , $K=1$ для прямоугольного параллелепипеда (кубоидов), $K=3/4$ для эллипсоидов.

Таким образом может быть получена 3D Lognormal распределение

$$f(\bar{L}) = \frac{1}{L_1 L_2 L_3 \sqrt{(2\pi)^3 \det K}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\ln \bar{L} - \ln \bar{\bar{L}})^T K^{-1} (\ln \bar{L} - \ln \bar{\bar{L}}) \right], \quad (2)$$

где $\bar{L}$ - матрица размеров кристаллитов, $\bar{\bar{L}}$ - их средние размеры, K - корреляционная матрица. Скорость перезарядки емкости q_M описывается феноменологическим выражением, приведенным в [2] и основанном, в частности, среди других слагаемых и на суммировании времен диффузионной τ_{dif} и электрической релаксаций τ_{el} , нормированных к времени заряда t

$$q_M = q_0 \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\tau_{dif}}{t} \right)^{0.5} + \frac{\tau_{el}}{t} \right] \left[1 - \exp \left(- \left(\left(\frac{\tau_{dif}}{t} \right)^{0.5} + \frac{\tau_{el}}{t} \right)^{-1} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

Емкость заряда кристаллита в целом может быть получена путем интегрирования выражения (3) по его объёму. Используя уравнения (2,3) и программу Mathematica 12 может быть рассчитана дискретная 3-мерная n-размерная матрица скоростей емкости $\bar{Q}$ с элементами $Q(L_{1n}, L_{2n}, L_{3n}, t, Dif, \tau)$ зависящими от их 3-х размеров, а также от экспериментального параметра, t , и двух подгоночных параметров, Dif и τ_{el} . Для описания экспериментальной зависимости $Q(t)$ теоретическое выражение $\bar{Q}$ может быть получено перемножением элементов матриц $\bar{f}$ и матрицы скоростей их заряда $\bar{Q}$, а затем их суммированием. На Рис.2 показаны результаты подгонки зависимости вычисленных суммы от времени разряда с привязкой к экспериментальной величине емкости при $t = 360$ s (0.1 C).

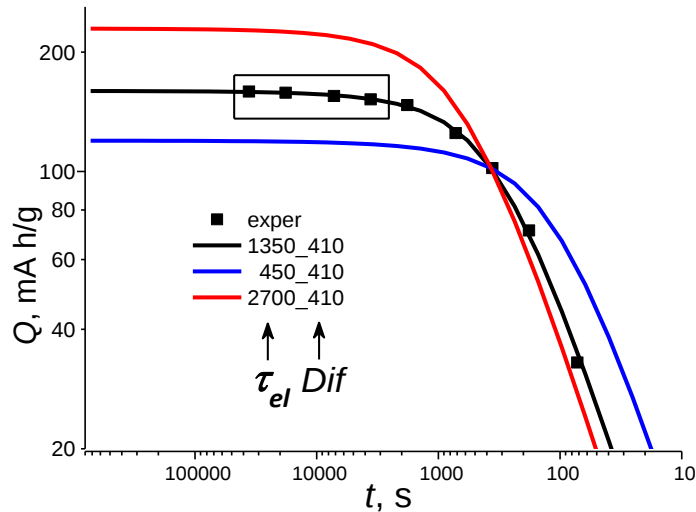


Рисунок 2 – Подгонка теоретических (линии) к экспериментальной зависимости (точки) емкости от времени разряда. На зависимости более существенным является влияние изменений τ_{el} по сравнению с Dif

Разработанная модель была использована при анализе зависимости емкости от параметров 3D Lognormal распределения кристаллитов, в частности влияния их размеров вдоль направления [010]. Было показано, что эта зависимость является существенной для малых значений τ_{el} и кристаллитов кубоидной формы. Эти расчеты находятся в соответствии с ранее опубликованными результатами [3,4].

Литература

- [1] A.V. Bobyl, I.A. Kasatkin "Anisotropic crystallite size distributions in LiFePO_4 powders", *RSC Adv.*, vol.11, 13799, (2021).
- [2] R. Tian, S. Park, P. King, G. Cunningham, J. Coelho, V. Nicolosi and J. Coleman, "Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes", *Nat. Commun.*, vol.10, N1933, 1-11, (2019).
- [3] F. Wang, Z. Fang, Y. Zhang, "Polyethylene glycol-induced growth of LiFePO_4 platelets with preferentially exposed (010) plane as a cathode material for lithium ion battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 775, 110-115, (2016).
- [4] W. Mei, H. Chen, J. Suna and Q. Wang, "The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model", *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, 148-165 (2019).

АСУ Макета Энергоустановки на ТОТЭ для опорного пункта арктической зоны РФ. Схемотехника и характеристики 800В и 48В DC/DC преобразователей.

Н.Ф. Вершинин^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, С.В. Кузнецов¹, А.В. Самойлов^{1,2}, Ю.С. Федотов^{1,2},
А.У. Шарафутдинов¹, А.А. Кузьмин¹, С.И. Бредихин^{1,2}

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

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

Model SOFC power plant for RF arctical base control system. Architecture and characteristics of 800V and 48V DC/DC converters.

N.F. Vershinin^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, S.V. Kuznetsov¹, Samoilov A. V.^{1,2}, Y. S. Fedotov^{1,2}, A.U.
Sharafutdinov¹, A.A.Kuzmin¹, S.I. Bredikhin^{1,2}

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region,
Institutsky per., 9*

e-mail: vershinin@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.26

Разработана система выдачи мощности и автоматизированная система управления (АСУ) для энергоустановки на твердооксидных топливных элементах (ЭУ ТОТЭ).

В состав системы выдачи мощности входят DC/DC 48В преобразователь мощностью 5кВт, без гальванической развязки, схема коммутации батареи ТОТЭ, собственной внутренней нагрузки, нагрузки потребителя и аккумуляторов.

Автоматизированная система управления имеет 168 каналов управления, из которых 24 дискретных выходов, 48 дискретных входов, 12 аналоговых выходов и 84 аналоговых входа. АСУ реализована на четырех микропроцессорах Cortex ARM 32битных в составе платы Discovery. Плата discovery размещена на разработанной плате управления для согласования входных и выходных сигналов с периферией, а также защиты процессора в случае нештатных ситуаций и от перегрузки. Связь между блоками АСУ и компьютером, с установленной управляющей программой, осуществляется с помощью оптической связи. Это необходимо для отсечения возникающих в процессе работы электрических помех и защите компьютера и блоков АСУ при возникновении нештатных ситуаций.



Рисунок 1 - АСУ ЭУ на ТОТЭ



Рисунок 2 - Система выдачи мощности и АСУ

Аналоговые выходные сигналы используются для управления регулируемыми клапанами и компрессором. Аналоговые входные сигналы используются для получения информации с термопар, показателей датчиков расхода газа и электрических характеристик силовых узлов. Дискретные выходные каналы используются для управления пускателями системы выдачи мощности и поджигом, а также дискретными клапанами К1-К4 блока подготовки воздуха. Дискретные входные каналы используются для получения обратной информации о включении пускателей.

Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity and electrochemical activity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

M.S. Dyakina¹, S.S. Nikitin², A.A. Markov², M.V. Patrakeev²,
V.V. Kharton¹ and E.V. Tsipis¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia*

²*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 620990, 91 Pervomayskaya Str., Ekaterinburg, Russia*

e-mail: dyakinamasha@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.27

Perovskite-type phases based on lanthanum-strontium ferrites with mixed oxygen-ionic and electronic conductivity have promising applications in high-temperature electrochemical devices, such as dense ceramic membranes for oxygen separation and partial oxidation of methane and electrodes of solid oxide fuel cells (SOFCs). The thermodynamic stability under oxidizing and reducing conditions allows using these materials as both SOFC anodes and cathodes. Their practical applications are, however, limited due to excessively high thermal and chemical expansion resulting in thermomechanical incompatibility of the electrode layers with solid-electrolyte ceramics. Another drawback refers to the insufficient level of electrical conductivity in reducing atmospheres. The incorporation of molybdenum cations is expected to raise the n-type electronic conduction under moderately reducing conditions, as a result of Mo^{5+} formation and a shift of redox equilibrium between iron cations towards Fe^{2+} . In addition, the oxygen nonstoichiometry variations should decrease on Mo-doping, suppressing the chemically-induced expansion and improving stability to reduction. In addition, Mo-containing oxide phases are often characterized by high catalytic and electrochemical activity.

Increasing x in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ is charge-compensated by the formation of Fe^{4+} and oxygen vacancies, increasing p-type electronic and oxygen ionic conduction. High concentrations of strontium cations may, however, lead to the ordering processes in the oxygen sublattice, having a negative effect on both ionic and electronic transport. The partial substitution of iron for molybdenum should also be limited in order to prevent possible segregation of low-conductive Mo-containing phases, such as SrMoO_4 , under oxidizing conditions. Therefore, the model composition $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was selected for the present study. This work is focused on the thermomechanical properties, analysis of equilibrium $p(\text{O}_2)$ - T - δ diagrams, measurements of total electrical conductivity in a wide range of oxygen pressures and temperatures and evaluation of electrode performance of this material.

Single-phase $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with perovskite-type structure (space group $R\bar{3}C$, $a=5.550$ Å, $c=13.554$ Å) was synthesized via a glycine-nitrate process. Dense gas-tight ceramics was sintered in air at 1623 K. The cells for electrochemical measurements were produced using a membrane of Sc- and Ce-stabilized zirconia (10Sc1CeSZ) as a solid electrolyte, on the surface of which the protective sublayer of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ and 3 layers of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ were subsequently deposited by screen printing and fired in air at 1473 K. The resulting layers had good mechanical strength and a developed homogeneous porous microstructure. The counter and reference electrodes were made of platinum. The dilatometric measurements were performed on bar-shaped ceramic samples using a Linseis L75/N1 vertical dilatometer in the mode of continuous heating/cooling (ramp rate 3 K/min) or with 50 K dwells at fixed oxygen partial pressure monitored in the gas mixture at the

dilatometer outlet using an electrochemical sensor. The equilibrium $p(\text{O}_2)$ - T - δ diagrams were collected in wide ranges of temperature and oxygen partial pressures by thermogravimetric analysis (TGA) and coulometric titration (CT). The electrical conductivity was measured by the four-probe DC method in the $p(\text{O}_2)$ range of 10^{-18} -0.9 atm and temperatures of 323-1223 K. The electrode performance was assessed using a three-electrode method in a potentiostatic mode on an Autolab PGSTAT302N. The oxygen partial pressure in the anode chamber was monitored using an oxygen sensor.

The average linear thermal expansion coefficients of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics in various atmospheres vary in the range $(15.0\text{-}18.2)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 923-1223 K, decreasing on reduction due to the lower changes in oxygen non-stoichiometry. These TEC values are moderate in comparison with other ferrites. The oxygen release from the crystal lattice leads to chemically-induced expansion. The isothermal expansion of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in argon and CO/CO_2 atmospheres reaches 0.2–0.3% (Table 1). This level of volume changes during isothermal redox cycling is also acceptable for electrode applications of this material.

Table 1. Isothermal linear elongation of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics on reduction in Ar ($p(\text{O}_2) = 3.6\times 10^{-5}$ atm) or CO/CO_2 gas mixture ($p(\text{O}_2) = 10^{-20}$ - 10^{-12} atm), relative to the sample length in air at the same temperature.

T , K	$p(\text{O}_2)$, atm	$(L-L_{\text{air}})/L_{\text{air}}$, %	$p(\text{O}_2)$, atm	$(L-L_{\text{air}})/L_{\text{air}}$, %
1223	3.6×10^{-5}	0.157	2.2×10^{-12}	0.217
1173	3.6×10^{-5}	0.163	2.0×10^{-13}	0.230
1123	3.6×10^{-5}	0.172	1.6×10^{-14}	0.248
1073	3.6×10^{-5}	0.175	9.3×10^{-16}	0.268
1023	3.6×10^{-5}	0.173	4.2×10^{-17}	0.282
973	3.6×10^{-5}	0.177	1.4×10^{-18}	0.301
923	3.6×10^{-5}	0.178	3.1×10^{-20}	0.309

The behavior of oxygen content in $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig.1) was described using the point defect model, assuming that a certain fraction of oxygen vacancies cannot be occupied due to structural features and does not participate in ion exchange processes. The calculated defect concentrations show that n-type charge carriers are localized preferentially on molybdenum.

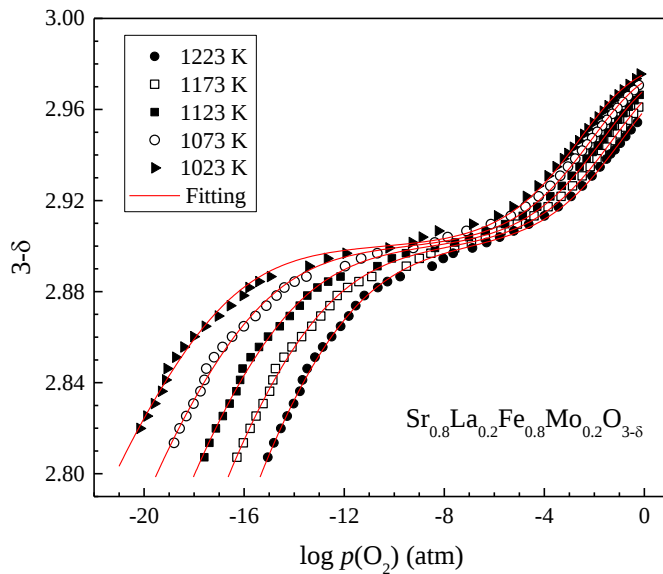


Fig.1. Oxygen content in $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of oxygen partial pressure at different temperatures. Solid lines represent the fitting results

The isothermal dependences of total electrical conductivity on oxygen partial pressure exhibit features characteristic of most ferrites. Namely, the conductivity decreases on

reduction in oxidizing atmospheres and increases on further reduction (Fig. 2). Molybdenum cations promote the reduction of iron. In addition, molybdenum contributes to the transport of n-type charge carriers, increasing the conductivity in reducing atmospheres. The experimental data were described by a model assuming that the oxygen ions from the first coordination sphere of molybdenum cations are excluded from the transport processes, the mobility of oxygen ions is proportional to the concentration of oxygen vacancies, and the mobility of electrons depends on their concentration. The electrical conductivity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under anodic conditions is about 11 S/cm at 1173 K, which is close to the minimum criterion for SOFC electrode materials.

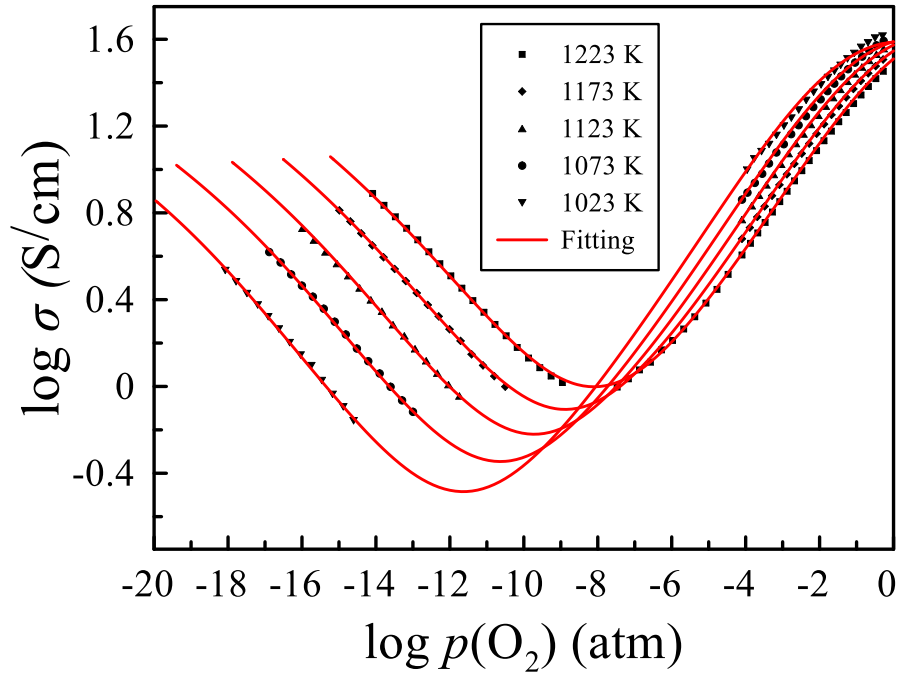


Fig.2. Total electrical conductivity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of oxygen partial pressure at different temperatures. Solid lines represent the fitting results

The porous SOFC cathode layers based on $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ show quite a low electrochemical activity in contact with the 10Sc1CeSZ solid electrolyte in air. The electrode characteristics in flowing 4% H_2 - N_2 - H_2O are comparable to those of anodes based on $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ and Mo-containing materials under similar conditions.

In conclusion, the thermodynamic stability, thermomechanical and transport properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ are acceptable for its use as a SOFC electrode component. However, taking into account the relatively low electrochemical activity of this material, the practical applications require further optimization of chemical composition and microstructure, as well as surface modification of electrode layers.

Использование метода аэрозольного осаждения для создания ТОТЭ: особенности, преимущества и недостатки

И.С. Ерилин¹, И.Н. Бурмистров^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, М.Н. Левин³, С.И. Бредихин^{1,2}

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

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

³ГК «ЭФКО», ЗАО «ИЦ «Бирюч», 309927, Малобыково, Белгородская обл., ул. Белая Вежа, д. 1

Use of the aerosol deposition method for SOFCs fabrication: peculiarities, advantages, and disadvantages

I.S. Erilin¹, I.N. Burmistrov^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, M.N. Levin³, S.I. Bredikhin^{1,2}

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

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

³*EFKO Group, Biruch Innovation Center, 309927, Malobykovo, Belgorod region, Belaya Vezha
str., 1*

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.28

Аэрозольное осаждения (aerosol deposition, AD, vacuum kinetic spraying, VKS, powder aerosol deposition, PAD, aerosol deposition method, ADM) является физическим методом нанесения пленочных слоев. Метод базируется на явлении консолидации керамики при комнатных температурах (room temperature impact consolidation, RTIC). AD в своем современном виде впервые был применен в Японии в конце 90-х годов [1]. Принцип работы данного метода заключается в смешивании порошка наносимого материала с газом-носителем, ускорением получившейся смеси через сопло и ударе высокоэнергетических частиц порошка о подложку с образованием пленочной структуры (рисунок 1). Весь процесс происходит при комнатной температуре и низком вакууме (10 – 1000 Па).

AD позволяет наносить пленочные слои керамических, композитных и металлических материалов в диапазоне толщин от 100 нм до 100 мкм на подложки из керамики, металлов, полимеров и композитов. Осажденные слои характеризуются высокой адгезией, плотностью, а также нанокристаллической структурой с размером кристаллитов от нескольких нанометров [2]. В качестве газа-носителя принципиально может быть использован любой газ, наиболее простыми вариантами являются воздух или азот. Существуют сведения об улучшении свойств осажденных оксидов, в том числе электролита 8YSZ (8 mol.% yttria-stabilized zirconia), при использовании в качестве газа-носителя в AD кислорода [3-4]. Для объяснения данного факта было предположено, что осажденные не в окислительной среде оксидные пленки характеризуются дефицитом кислорода, который может быть следствием образования свежих высокодефектных поверхностей, в процессе дробления ударяющихся о подложку частиц и кристаллитов [4].

Одними из основных преимуществ метода AD для создания ТОТЭ можно назвать высокие показатели адгезии и твердости пленок сразу после осаждения, пониженные

температуры спекания электролитных слоев до газоплотного состояния [5], возможность осаждения пористых слоев без порообразователя [6], возможность осаждения наноструктурных композитных слоев [6], возможность осаждения пленок в диапазоне толщин 0,1 – 50 мкм [6-7] низкая стоимость оборудования [8].

На данный момент к недостаткам данного метода в общем случае в качестве промышленной технологии и в частном случае в качестве технологии для создания ТОТЭ могут быть отнесены: узкий диапазон морфологических характеристик осаждаемых порошков, пригодных для осаждения пленок с требуемыми параметрами [2,9], низкая эффективность метода (около 0,1 %) [10]. Проблема узкого диапазона параметров, пригодных для осаждения, решается отработкой и стандартизацией всего технологического процесса для конкретного объекта: от этапа синтеза порошка до этапа осаждения. Проблема низкой эффективности осаждения может быть решена подбором параметров, повышающих эффективность, или улавливанием не осажденного порошка, например, с помощью электрофильтров и его повторным использованием.

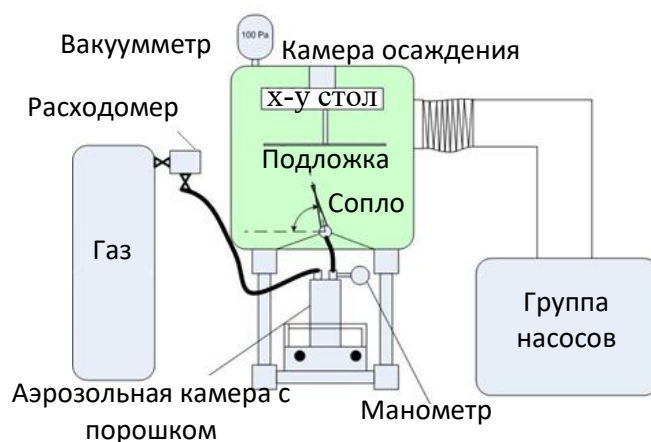


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для AD

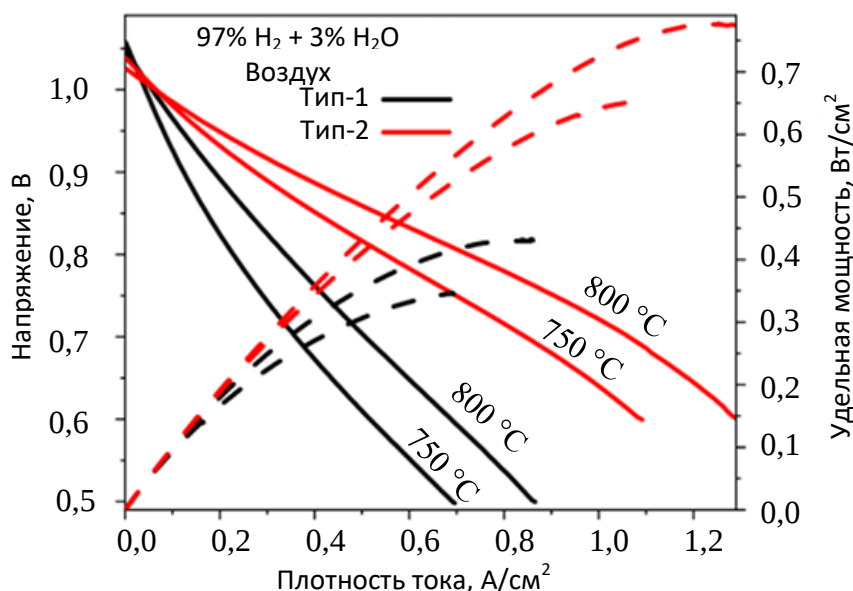


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики созданных ТОТЭ [7]

В настоящее время был продемонстрирован высокий потенциал применения метода AD для создания таких функциональных слоев ТОТЭ как электролит [7] и катод [6], а также для нанесения защитных покрытий [11] как для анод-поддерживающих ТОТЭ [7], так и для металл-поддерживающих ТОТЭ [12]. В частности,

наша команда создала ТОТЭ диаметром 21 мм с двухслойным электролитом, полученным методом АД, состоящим из 8YSZ электролита толщиной 2 мкм и GDC (10 mol.% gadolinia doped ceria) защитного слоя толщиной 1 мкм. Напряжение открытой цепи и удельная мощность созданного ТОТЭ при 750 °С составили 1,08 В и 0,65 Вт соответственно (рисунок 2) [7]. Кроме того, наша команда продемонстрировала возможность существенного снижения температур спекания до газоплотного состояния электролитных структур при нанесении методом АД на анодную подложку: так, спекание электролита 8YSZ толщиной 1,5 мкм, а также GDC защитного слоя толщиной 1 мкм до состояния с остаточной закрытой пористостью было достигнуто уже при температуре 1200 °С [5,7]. Высокая адгезия и твердость пленок сразу после осаждения предоставляет возможность формирования всех функциональных слоев ТОТЭ без промежуточных отжигов. Кроме того, возможность значительного снижения температур спекания сформированных слоев ТОТЭ открывает потенциал доведения ТОТЭ до рабочего состояния непосредственно в процессе их запуска в эксплуатацию.

Тем не менее, в связи с отсутствием четкого и однозначного понимания механизмов формирования пленок, не достижением требуемых технико-экономических показателей и на данный момент не достаточным количеством исследований метод все еще ожидает своего выхода из лабораторий в промышленность.

Литература

- [1] J. Akedo, M. Lebedev, "Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.38, N9S, pp.5397–5401 (1999).
- [2] D. Hanft, et al., "An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications", *J. Ceram. Sci. Technol*, vol.6, N3, pp.147–182 (2015).
- [3] J. J. Choi, et al., "Microstructural Evolution of YSZ Electrolyte Aerosol-Deposited on Porous NiO -YSZ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol.32, N12, pp.3249–3254 (2012).
- [4] M. Schubert, J. Exner, R. Moos, "Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al_2O_3 Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method", *Materials*, vol.7, N8, pp.5633–5642 (2014).
- [5] I. S. Erilin, et al., "Aerosol Deposition of Thin-Film Solid Electrolyte Membranes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", *Mater. Lett.*, vol.266, pp.127439 (2020).
- [6] J. J. Choi, S. H. Oh, H. S. Noh, H. R. Kim, J. W. Son, D. S. Park, J. H. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, H. W. Lee, "Low Temperature Fabrication of Nano-Structured Porous LSM-YSZ Composite Cathode Film by Aerosol Deposition", *J. Alloys Compd.*, vol.509, N5, pp.2627–2630 (2011).
- [7] I. S. Erilin, et al., "Aerosol Deposition of Thin-Film Single-and Bi-layered Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells", *ECS Trans.*, vol.103, N1, pp.1695 (2021).
- [8] K. Shinoda, J. Akedo, "Aerosol Deposition Method", *Multi-dimensional Additive Manufacturing*, pp.107–127, Springer, Singapore (2021).
- [9] S. I. Bredikhin, et al., "Aerosol Deposition as a Promising Technique to Fabricating a Thin-Film Solid Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells", *ECS Trans.*, vol.91, N1, pp.403 (2019).
- [10] K. Naoe, M. Nishiki, A. Yumoto, "Relationship between Impact Velocity of Al_2O_3 Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method", *J. Therm. Spray Technol.*, vol.22, N8, pp.1267–1274 (2013).

- [11] J. J. Choi, et al., "Oxidation Resistance Coating of LSM and LSCF on SOFC Metallic Interconnects by the Aerosol Deposition Process", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.90, N6, pp.1926–1929 (2007).
- [12] J. J. Choi, et al., "Low Temperature Preparation and Characterization of Solid Oxide Fuel Cells on FeCr-Based Alloy Support by Aerosol Deposition", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.39, N24, pp12878–12883 (2014).

Влияние особенностей формирования на электрохимические характеристики и долговременную стабильность ТОТЭ

А.В. Иванов^{1,2}, М.С. Плеханов^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹*Вятский Государственный университет, 610000, Киров, ул. Московская, д. 36*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Кутателадзе д. 18*

The influence of formation features on SOFC electrochemical performance and long-term stability

A.V. Ivanov^{1,2}, M.S. Plekhanov^{1,2}, A.V. Kuzmin^{1,2}

¹*Vyatka State University, 610000, Kirov, Moskovskaya st., 36*

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

e-mail: alehaww@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.29

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими источниками энергии, обладающие высокой эффективностью и близким к нулевому уровнем выбросов в окружающую среду. При этом высокие рабочие температуры ТОТЭ приводят к высокой стоимости их изготовления и эксплуатации. В связи с этим возрастает спрос на новые материалы и технологии для изготовления ТОТЭ, которые позволят снизить стоимость без потери эффективности. Помимо материалов важным фактором, влияющим на производительность и долговечность работы ТОТЭ является микроструктура электролита и электродов. В настоящее время большинство исследований с ТОТЭ проводится на элементах с тонкопленочным электролитом. Действительно, уменьшение толщины электролита приводит к более низкому внутреннему сопротивлению ячейки и высоким мощностным характеристикам [1]. Существует множество различных способов нанесения тонкопленочного электролита на пористый поддерживающий электрод, таких как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), осаждение атомных слоев (ALD), электрофоретическое осаждение, магнетронное распыление, плазменное напыление, литье на ленту (tape casting) и нанесение покрытия погружением (dip coating). Последние два являются технологически простыми и промышленно масштабируемыми методами изготовления ячеек ТОТЭ. И для нанесения покрытия методом погружением, и для литья ленты требуется относительно простое оборудование, пленки толщиной около 10 мкм могут быть получены с использованием нанесения покрытия погружением, в то время как литье из ленты может быть очень полезным для изготовления поддерживающих электродов с градиентной микроструктурой [2].

Для метода нанесения покрытия погружением, и для отливки лентой требуются суспензии, содержащие керамические частицы – дисперсную фазу и сложную по составу дисперсионную среду. Несмотря на все преимущества этих двух методов, получение электрохимической ячейки с оптимальной микроструктурой является

сложной задачей. В данной работе показано, что даже небольшие изменения в составе или режимах спекания могут сильно повлиять на свойства электрохимической ячейки.

Среди всех материалов, используемых в качестве электролитов в ТОТЭ, наиболее популярными являются оксиды на основе стабилизированного диоксида циркония, такие как диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) или диоксид циркония, стабилизированный скандием (SSZ) [3]. В качестве материала анода в большинстве случаев используют металлокерамические композиты, поскольку они позволяют получить близкий к электролиту коэффициент термического расширения [4]. В качестве катодов часто используются оксиды со структурой перовскита, такие как $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF), La_2NiO_4 [5]. Основная проблема при использовании этих материалов в контакте с YSZ или SSZ – химическое взаимодействие, которое приводит к снижению производительности [6]. Обычно эта проблема решается применением двухслойного электролита, где вторым слоем является оксид церия, допированный самарием (SDC), или оксид церия, допированный гадолинием (GDC) [7]. Из-за различий в процессе спекания основного слоя электролита и барьерного слоя и некоторых технологических особенностей изготовления ячейки ТОТЭ, второй слой, выполняющий функцию защиты от химического взаимодействия, получается пористым и сопоставимым по толщине с слоем из диоксида циркония. Подобная микроструктура двухслойного электролита гарантированно защищает от химического взаимодействия катода и электролита, но взамен повышает внутренне сопротивление топливной ячейки. Эффективным путем снижения толщины второго слоя, с сохранением защитных функций может являться получение эпитаксиальных барьерных пленок SDC или GDC из растворов методом погружения.

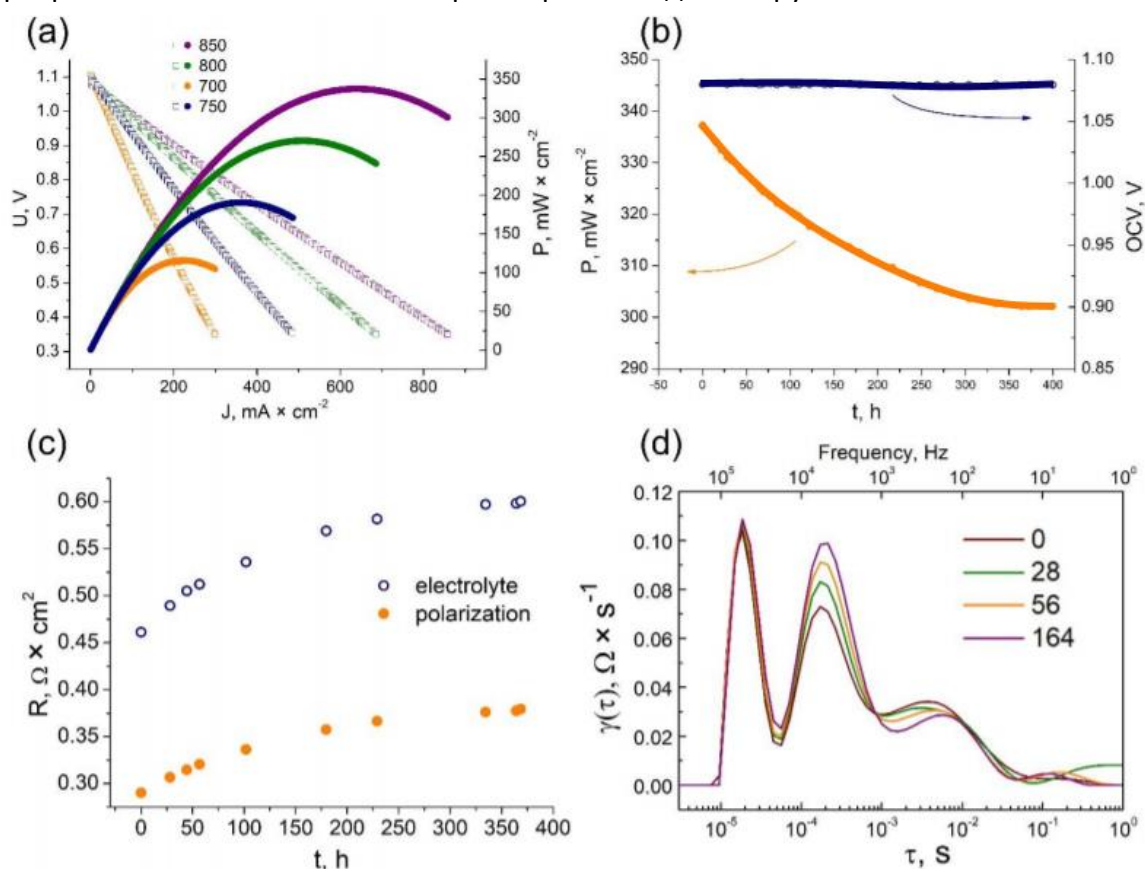


Рисунок 1 – (А) - U-I кривые ячейки без барьерного слоя; (В) - ресурс ячейки при 850 °С; (С) изменение омического и поляризационного сопротивлений во время испытания; (в) - соответствующие кривые DRT

В этой работе было проведено исследование факторов формирования твердооксидного топливного элемента методами погружения и литья на его характеристики и долгосрочную стабильность в рабочих условиях. Для всех слоев ячейки ТОТЭ разработан оптимальный состав дисперсионной среды. Процесс спекания многослойных ячеек был изучен с помощью нагревательной микроскопии и определена оптимальная стратегия спекания. Тонкий барьерный слой из оксида церия, допированного самарием (SDC), был получен путем нанесения покрытия погружением из раствора нитратов Ce и Sm. Электрохимические характеристики исследовались методом импедансной спектроскопии с помощью метода распределения времен релаксации (distribution of relaxation times – DRT).

Показано что отсутствие барьерного слоя приводит к снижению характеристик ТОТЭ на 22,5% по сравнению с идентичным образцом с защитным слоем, а также наблюдается деградация мощности при ресурсных испытаниях при 850 °C в течение 400 часов (рис. 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051).

Литература

- [1] A. V. Kuzmin, A.Y. Stroeve, M.S. Plekhanov, V.P. Gorelov, A.S. Farlenkov, “Chemical solution deposition and characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SCO}_{3-\alpha}$ thin films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MNO}_{3-\alpha}$ substrate”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, 19206–19212, (2018).
- [2] C. Fu, S.H. Chan, Q. Liu, X. Ge, G. Pasciak, “Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 301–307 (2010).
- [3] D.A. Osinkin, E.P. Antonova, A.S. Lesnichyova, E.S. Tropin, M.E. Chernov, E.I. Chernov, A.S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, V.A. Eremin, A.I. Kovrova, A. V. Kuzmin, M. V. Ananyev, “Application of promising electrode materials in contact with a thin-layer ZrO_2 -based supporting electrolyte for solid oxide fuel cells”, Energies, vol. 13, 1190 (2020).
- [4] J. Sunarso, S.S. Hashim, N. Zhu, W. Zhou, “Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review”, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 61, 57–77 (2017).
- [5] M.R. Ardigò, A. Perron, L. Combemale, O. Heintz, G. Caboche, S. Chevalier, “Cathode material and metallic interconnect for fuel cell”, Journal of Power Sources, vol. 196, 2037–2045 (2011).
- [6] A. Wain-Martin, A. Morán-Ruiz, M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrañaga, P.R. Slater, M.I. Arriortua, “SOFC cathodic layers using wet powder spraying technique with self synthesized nanopowders”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, 7555–7563 (2019).
- [7] G. DiGiuseppe, D. Thompson, C. Gumeci, A.M. Hussain, N. Dale, “Impedance analysis of thin YSZ electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells”, Ionics, vol. 25, 3537–3548 (2019).

Стабильность, транспортные и электрохимические свойства перовскитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ для катодов ТОТЭ

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

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

Stability, transport and electrochemical properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ for SOFC cathodes

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.30

В настоящее время перовскитоподобные твердые растворы $(\text{Ln},\text{A})\text{FeO}_{3-\delta}$, где Ln и A - катионы редкоземельного и щелочноземельного металлов соответственно, находят широкое применение в качестве компонентов электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода и катализаторов окисления. Полифункциональность данных материалов обусловлена высокой электронной проводимостью оксидов в сочетании с высокой подвижностью ионов кислорода и хорошей кинетикой межфазного кислородного обмена, а также умеренным значением коэффициентов термического расширения (КТР). Допирование ферритов никелем позволяет увеличить уровень электропроводности и, как следствие, эффективности катодов на их основе. Например, электрохимическая ячейка с катодом на основе $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ продемонстрировала при 1023 К удельную мощность свыше 700 мВт/см² [1]. Состав $\text{PrBaFe}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ был испытан в качестве электрода для симметричных ТОТЭ, где катод и анод сделаны из одинаковых материалов; мощность такой ячейки составила 50 мВт/см² при 923 К [2]. Настоящая работа посвящена исследованию оксидной системы $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и анализу химической стабильности в различных атмосферах и в контакте с традиционными твердыми электролитами, транспортных, электрохимических и термомеханических свойств выбранных материалов данной системы.

Синтез $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.5$) был проведен глицин-нитратным методом; детали синтеза подробно описаны ранее [3,4]. Финальный отжиг порошков проводили при 1500-1600 К на воздухе. С помощью рентгенографических исследований было установлено, что предел растворимости никеля соответствует $x=0.4$. При $x=0-0.1$ материалы имеют катион-разупорядоченную структуру кубического перовскита с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, а дальнейшее увеличение концентрации никеля приводит к образованию тетрагональной фазы (пр. гр. P4/mmm).

Удельную электропроводность измеряли на воздухе стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Проводимость проявляет полупроводниковый характер при 373-773 К, но уменьшается с ростом температуры выше 773 К. Такое поведение характерно для большинства перовскитоподобных ферритов-никелатов и связано с выходом кислорода из решетки. При этом замещение железа никелем приводит к немонотонному росту проводимости как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области. Максимальный уровень

электропроводности (50–120 См/см) при рабочих температурах ТОТЭ обнаружен для состава с максимальным содержанием никеля, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Для данного материала были измерены электропроводность и коэффициент Зеебека в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$), варьированного от 10^{-20} до 0.5 атм, при 973–1223 К. В окислительной области ($p(\text{O}_2)=10^{-5}$ –0.5 атм) с уменьшением $p(\text{O}_2)$ происходит уменьшение электропроводности, что характерно для электронной проводимости p -типа. Затем в области средних $p(\text{O}_2)$ наблюдается платоподобное поведение проводимости с резким её падением и дальнейшим ростом в восстановительной области. По данным рентгенографического анализа, переход к плато связан с началом фазового разложения.

Реакционную способность $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ по отношению к традиционным твердым электролитам ТОТЭ и материалам защитных подслоев (8YSZ, GDC, LSGM, $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) оценивали методом контактных отжигов спрессованных смесей. Для этого исходные порошки $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ и избранных электролитов и подслоев тщательно перемешивались в агатовой ступке в весовом соотношении 1:1. Затем для улучшения механического контакта между исследуемыми материалами перетертую смесь прессовали при 100–200 МПа и отжигали при 1373–1473 К в течение 100 часов на воздухе. После отжига спеченные образцы растирали в порошок и проводили РФА. Используя РФА, была также дополнительно проведена оценка фазовой стабильности в атмосфере Ar ($p(\text{O}_2)=10^{-4}$ атм, 1223 К).

Электрохимические испытания проводили 3-электродным методом. Модельные ячейки представляли собой газоплотные диски твердого электролита $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (диаметр 11 мм, толщина 1.5 мм) с пористыми слоями рабочего электрода, противоэлектрода и электрода сравнения. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовались пористые платиновые слои, вожженные при 1223 К; токовым коллектором служила платиновая сетка. Порошки защитного подслоя из $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ или $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ и рабочего электрода на основе $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ смешивали со связующим Heraeus V-006 в весовом соотношении 1:1 и последовательно наносили на диски LSGM методом трафаретной печати с последующим вжиганием при 1473 К. Измерения проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостат/гальваностата AutoLab PGSTAT302N. Поляризационное сопротивление катодной системы не превышало $0.9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при плотности тока $120 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ в воздушной атмосфере при 1073 К.

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

Литература

- [1] R. Spotorno, et. al., “ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ as Cathode Contacting Material: Effect on Anode Supported Cell Performances.”, *ECS Trans.*, 78-1, 1689 (2017).
- [2] Y. Chen, et. al., “Novel quasi-symmetric solid oxide fuel cells with enhanced electrochemical performance.”, *J. Power Sources*, 310, 109 (2016).
- [3] А.И. Иванов и др., “Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$.”, *Электрохимия*, 54-6, 615 (2018).
- [4] А.И. Иванов и др., “Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов.”, *Электрохимия*, 56-2, 149 (2020).

In-situ исследования электрохимических реакций, протекающих в топливном электроде твердооксидного топливного элемента, методом высокотемпературной КР-спектроскопии

Г.М. Кораблёва¹, Д.А. Агарков^{1,2}, И.Н.Бурмистров¹, А.В. Самойлов¹, А.А. Соловьёв³,
И.И. Тартаковский¹, С.И. Бредихин^{1,2}

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

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

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

In-situ investigation of electrochemical reactions occurring in the fuel electrode of a solid oxide fuel cell by high-temperature Raman spectroscopy

G.M. Korableva¹, D.A. Agarkov^{1,2}, I.N. Burmistrov^{1,2}, A.V. Samoilov^{1,2}, A.A. Solovyev³,
I.I. Tartakovskii¹, S.I. Bredikhin^{1,2}

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

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

³*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Academic Avenue, 2/3*

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.31

В настоящее время всё большую популярность в качестве альтернативных источников энергии набирают установки на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Широкое распространение они получили за счёт довольно высокого КПД (50-60%), мультитопливности (возможность использовать такие газы, как водород, метан, синтез-газ и др.), модульности конструкции, экологичности и бесшумности. В области разработки ТОТЭ большое внимание уделяется увеличению эффективности электродов. Для этого необходимо проводить исследования механизмов протекания окислительно-восстановительных реакций, происходящих в электродах ТОТЭ. Однако изучение токогенерирующей реакции в топливном элементе может быть сильно затруднено из-за высокой температуры, разделённых газовых пространств, наличия агрессивных сред и значительных токовых нагрузок.

Одним из перспективных методов исследования топливных элементов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия). В Институте физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна была создана уникальная комбинированная установка, позволяющая одновременно непосредственно в процессе работы ТОТЭ проводить исследования традиционными электрохимическими методиками (измерение вольт-амперных характеристик, импедансная спектроскопия, хронопотенциометрия) в сочетании с высокотемпературной КР-спектроскопией и проточным газовым анализом [1]. Для изучения токогенерирующих реакций в топливном электроде ТОТЭ были созданы модельные образцы на основе светопроницаемого твёрдого электролита и катода торообразной формы. Такая

геометрия позволяет получать информацию непосредственно из области протекания электрохимической реакции на интерфейсе твёрдый электролит-анод [2].

Благодаря данной комбинированной методике были проведены исследования кинетики восстановления толстой керметной подложки в процессе работы топливного элемента при температурах 600-800°C. Были получены in-situ спектры КРС от композитного анода, снятые от времени, с одновременным снятием потенциала открытой цепи. Показано, что резкое падение интенсивности спектра КРС связано с процессом восстановления оксида никеля до металлического состояния в приэлектролитной области. А сложное поведение потенциала открытой цепи, можно объяснить долгим проходом фронта окисления частиц никеля, а также различными диффузными и транспортными явлениями.

Также были проведены обширные исследования зависимости химического потенциала кислорода от приложенной токовой нагрузки и состава топливной смеси в Ni - GDC аноде топливного электрода. При изучении использовались образцы как на основе несущего твёрдого монокристаллического электролита, так и с несущей керметной подложкой с тонкоплёночным электролитом. В качестве индикатора присутствия кислорода в топливной камере в функциональный анод вносился подслой из допированного гадолинием диоксида церия (GDC). Как видно из спектра КРС (рисунок 1 слева) линия, ответственная за симметричные колебания в диоксиде церия, одинаково реагирует на изменение состава топливной смеси как для образца с несущим толстым анионным проводником, так и с тонкоплёночным электролитом. Также влияние токовой нагрузки на химический потенциал кислорода в топливном электроде показывает аналогичный результат. После обработки всех данных становится возможным получить значение локального перенапряжения в аноде ТОТЭ (рисунок 1 справа). Тип поддерживаемого элемента практически не влияет на получаемый анодный потенциал вплоть до токовой нагрузки 150 мА/см² (при одинаковой топливной смеси). Из полученных зависимостей можно предположить, что механизм ограничения скорости в зоне реакции при низких плотностях тока может быть связан с переносом анионов через изучаемый интерфейс электролит|анод. При этом для более высоких токовых нагрузок зависимость от перенапряжения показывает значительную разницу для разных типов ячеек, что указывает на повышение роли обменных процессов с газовой фазой (например, окисление водорода на поверхности GDC или вблизи границы трёх фаз) [3-4].

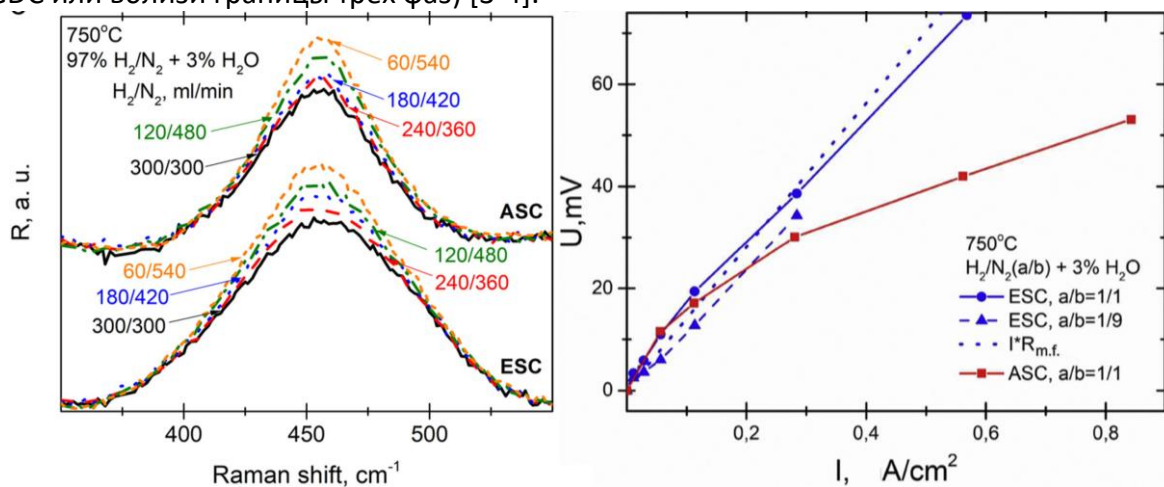


Рисунок 1 – Выделенная линия симметричных колебаний в CeO_{2-d} в зависимости от состава топливной смеси (слева), рассчитанное значение анодного перенапряжения в зависимости от токовой нагрузки (справа) для двух конструкций топливного элемента при температуре 750°C

Также в последнее время особенное внимание уделяется переходу ТОТЭ на углеводородные топлива, такие как метан, синтез-газ и другие. При этом хорошо известно, что при длительной работе керметного анода в условиях агрессивной углеводородной смеси происходит постепенная деградация топливного электрода и его разрушение. Поэтому изучение процессов зауглераживания Ni-керметного анода представляет особенный интерес. С помощью комбинированной методики было проведено исследование поведения никель содержащего топливного электрода в водород-метановой смеси при температуре 750°C. Изучение спектров КРС показало наличие достаточно широкой линии на частоте 1350 см⁻¹, которая соответствует так называемой D-линии колебаний в неупорядоченном графите (рисунок 2 слева). При этом ширина полосы колебаний свидетельствует об образовании на поверхности никеля наноразмерных «островков» графита, которые несильно связаны между собой. Это подтверждается данными со сканирующего электронного микроскопа (рисунок 2 справа). Таким образом, впервые обнаружен рост углерода на внутренней границе керметного анода и мембраны твёрдого электролита [5], так как все предыдущие исследования ограничивались лишь внешними границами топливного электрода.

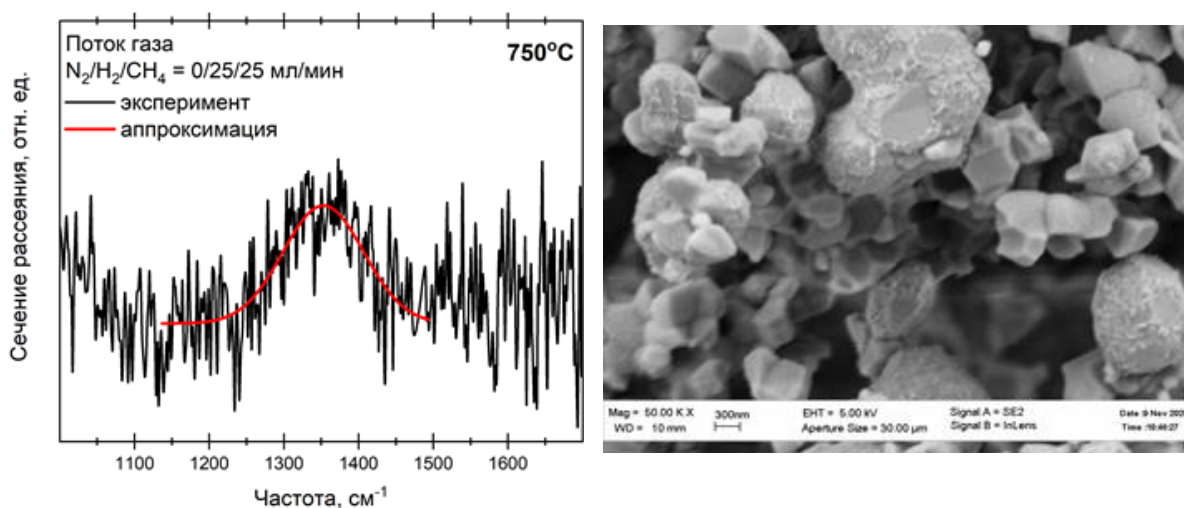


Рисунок 2 – Спектр КРС, полученный с внутреннего интерфейса твёрдый электролит-анод (слева), и микрофотография керметного топливного электрода (справа) после длительной выдержки в водородно-метановой смеси (1:1) при температуре 750°C (слева)

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

Литература

- [1] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 302, pp. 133-137 (2017)
- [2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceriacontaining SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 319, pp. 125-129 (2018)
- [3] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva, I.V. Ionov, S.V. Rabotkin, V.A. Semenov, A.A. Solovyev, I. I. Tartakovskii, S. I. Bredikhin “Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes”, Solid State Ionics, vol. 344, pp.115091 (2020)
- [4] G.M. Eliseeva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, A.A. Gamova, I.V. Ionov, S.I. Rabotkin, V.A. Semenov, A.A. Solovyev, I.I. Tartakovskii, S.I. Bredikhin Raman spectra studies of inner

“anode | electrolyte” interface on ESC and ASC SOFCs ECS Transactions vol. 91, pp. 457-469 (2019)

[5] G. M. Korableva, D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, E. E. Lomonova, A. A. Maksimov, A.V. Samoilov, A. A. Solovyev, I. I. Tartakovskii, V. V. Kharton, S. I. Bredikhin « Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components», ESC Transactions, vol.103 (1), pp. 1301-1317 (2021)

Результаты испытаний щелочного электролизера с динамической подачей воды

Д.Г. Кондратьев, К.Г. Большаков, А.С. Стихин

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

Test results of AEM electrolyzer with dynamic water supply testing

D.G. Kondratyev, K.G. Bolshakov, A.S. Stikhin

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

e-mail: DmGKondratyev@rosatom.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.32

В ООО «НПО Центротех» при разработке электрохимических генераторов тока на щелочных матричных топливных элементах одновременно велись работы по электрохимическим накопителям энергии на водородном цикле и был создан научно-технический задел, который стал основой работ по созданию генераторов водорода и кислорода высокого давления, при этом как в батарее топливных элементов, так и в батарее электролизёра могут быть использованы одни и те же комплектующие. Работы были проведены в рамках проекта ЕОТП-ВЭ-40.

В ходе реализации проекта был разработан, изготовлен и испытан в стендовом варианте макетный образец генератора водорода – электролизера фильтр-прессной конструкции на основе анионообменного электролизного элемента. Отличительной особенностью данной разработки является динамический способ подачи воды в батарею путём циркуляции паро-водородной смеси через испаритель и электролизную батарею.

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

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

Авторами были проведены испытания электролизных элементов (ЭлЭ) и батарей, состоящих из анода, электролит содержащего сепаратора и катода. В качестве анода во всех ячейках использовался один и тот же водородный электрод, изготавливаемый фильтрованием суспензии платинородиевого катализатора и восстановленного никелевого порошка. После нанесения электрод восстанавливался в среде водорода, рихтовался и вырубался под требуемый диаметр. В качестве сепаратора ЭлЭ, разделяющего анод и катод, использовались одинаковые хризотилловые матрицы, пропитанные раствором КОН. В качестве катодов ЭлЭ использовались электроды, которые изготавливались фильтрованием суспензии платинородиевого катализатора и восстановленного никелевого порошка через никелевую подложку с последующим прессованием на прессе в требуемый размер.

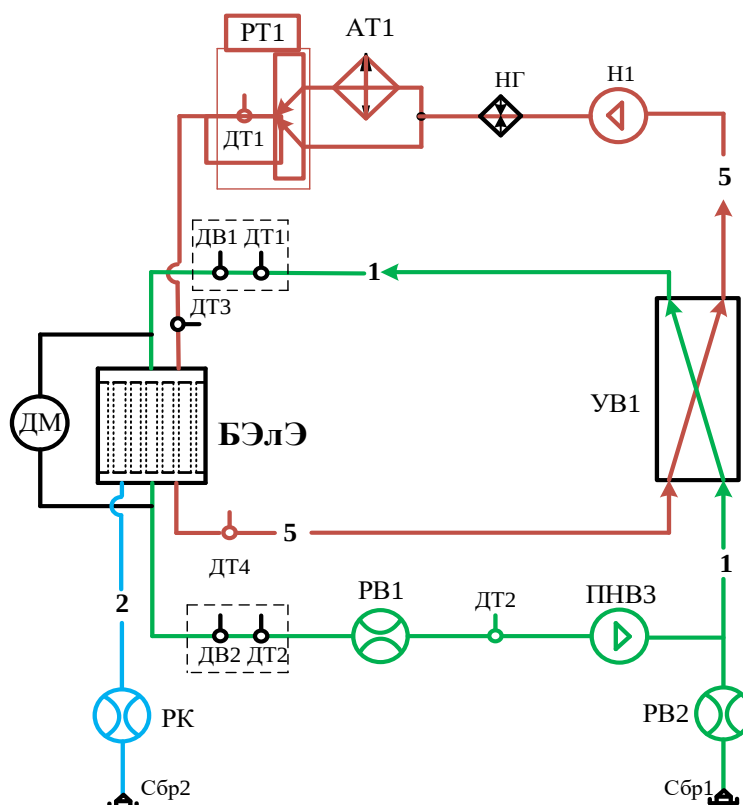


Рисунок 1 – Упрощенная структурная схема электролизного блока

Описание узлов и агрегатов комплекса оборудования электролизного блока.

Обозначение на схеме	Наименование изделия
1	Контур водорода / пароводородной смеси
2	Контур кислорода
5	Контур теплоносителя
АТ1	Теплообменник
БЭЛЭ	Батарея электролизных элементов
ДВ1, ДВ2	Датчик влажности
ДТ1-ДТ4	Датчик температуры
ДМ	Дифференциальный манометр
НГ1, НГ2	Нагреватель
Н1	Насос теплоносителя
ПНВ3	Побудитель расхода водорода
РВ1, РВ2	Расходомер водорода
РК	Расходомер кислорода
РТ1	Регулятор температуры
УВ1	Увлажнитель

Особым достижением ООО «НПО «Центротех» является законченная разработка ключевого компонента электролизера: матрица-электролитоноситель. Матрица состоит из пористого полотна (матричного полотна, мембраны), окантованного по периметру непористым диэлектриком (кантом, кольцом). Она выполняет роль электролитоносителя, обладающего малым удельным электрическим сопротивлением (~0,05 Ом·м при температуре 100 °С и заполнении всех пор 30 % раствором гидроксида калия). К матрице обеспечивает следующие специфические требования:

- согласованность структуры матричного полотна с пористой структурой остальных составляющих электролизного элемента;

- предотвращение смешения рабочих газов при изменении влагосодержания в электрохимической группе;
- коррозионная стойкость при контакте с рабочими средами (раствор гидроксида калия, водород, кислород при температуре до 100°C);
- отсутствие выделений в электролит веществ, отравляющих катализаторы электродов;
- способность матричного полотна набухать при замачивании электролитом;
- прочность, достаточная для проведения сборочных операций;
- термостабильность канта матрицы (отсутствие усадки при температуре до 100°C под нагрузкой 300-105 Па);
- трещиностойкость канта матрицы при контакте с рабочими средами в течение всего периода эксплуатации ЭХГр.

Состоящие из этих ЭлЭ были испытаны батареи электролизёра. В процессе испытаний установлено, что все испытанные ЭлЭ удовлетворяют основным техническим требованиям. На рисунках ниже представлены изображения электролизной батареи (включая процесс сборки) и усредненная по 6-ти ЭлЭ вольтамперная характеристика испытаний щелочного матричного электролизного элемента батареи электролизера, полученная в НПО при разработке данной электрохимической группы.

На базе этих технологий разрабатываются и изготавливаются электролизеры разной производительности на давление до 35 МПа. Значение энергоэффективности разрабатываемых электролизных батарей прогнозируется на уровне 4,2-4,5 кВт/нм³ водорода в час, что находится на уровне лучших мировых образцов.



Рисунок 2 – Комплектующие батареи электролизера



Рисунок 3 – Сборка батареи электролизера



Рисунок 4 – Собранная батарея электролизера

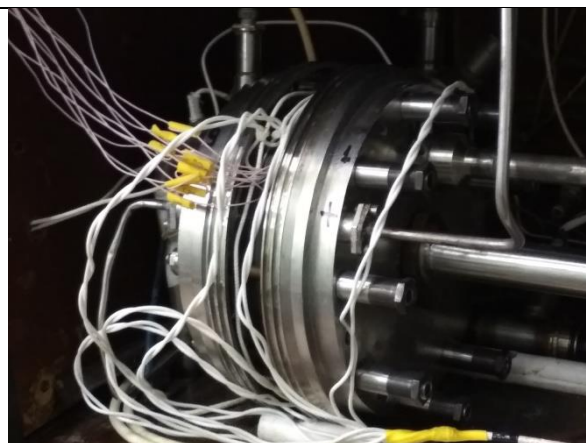


Рисунок 5 – Батарея электролизера в стенде испытаний

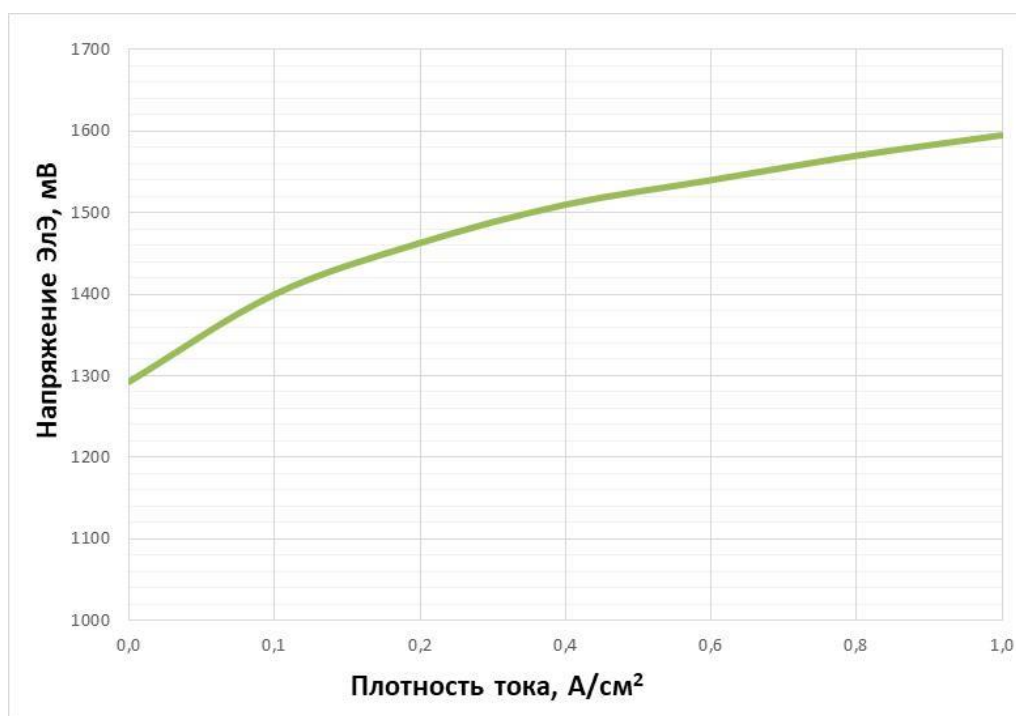


Рисунок 6 – Вольтамперная характеристика усредненного матричного щелочного электролизного элемента батареи электролизер

Влияние концентрации Yb_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 на фазовый состав и ионную проводимость монокристаллов на основе ZrO_2

И.Е. Курицына¹, С.И. Бредихин¹, М.А. Борик², В.А. Мызина², А.В. Кулебякин²,
Е.Е. Ломонова², Н.Ю. Табачкова³

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

Effect of the concentration of Yb_2O_3 , Y_2O_3 and Gd_2O_3 on the phase composition and ionic conductivity of single crystals based on ZrO_2

I.E. Kuritsyna¹, S.I. Bredikhin¹, M.A. Borik², V.A. Myzina², A.V. Kulebyakin², E.E. Lomonova²,
N.Yu. Tabachkova³

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

²Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilov str., 38

³National University of Science and Technology (MISIS), 119049, Moscow, Leninskiy prosp.t, 4

e-mail: koneva@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.33

Известно, что допирование оксида циркония редкоземельными элементами (например, иттрием, скандием, церием) приводит к заметному повышению ионной проводимости и дает возможность получить кубический твердый раствор со структурой флюорита при комнатной температуре. В настоящей работе методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере были выращены монокристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$, где R - Y, Yb, Gd ($x = 0,08 - 0,12$) с легирующими катионами различных ионных радиусов ($R_{\text{Gd}^{3+}}=1.053\text{\AA}$, $R_{\text{Y}^{3+}}=1.019\text{\AA}$, $R_{\text{Yb}^{3+}}=0.985\text{\AA}$).

Цель данного исследования состояла в том, чтобы выявить влияние ионного радиуса катиона и концентрации стабилизирующего оксида на формирование фазового состава, стабильность и электрофизические свойства выращенных твердых растворов на основе диоксида циркония.

Исследование фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Изучение удельной электропроводности проводили методом импедансной спектроскопии при температурах 400–900°C на воздухе.

По данным рентгенодифрактометрического анализа было получено, что синтезированные монокристаллы являлись однофазными и имели кубическую структуру типа флюорита, за исключением состава с концентрацией 8 мол.% Gd_2O_3 , который представлял тетрагональную модификацию диоксида циркония. С увеличением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида в ряду Yb-Y-Gd наблюдался рост параметра «a» кубической флюоритовой структуры. Увеличение ионного радиуса катиона в ряду Yb-Y-Gd приводило к тому, что для оксида гадолиния с большим ионным радиусом ($R_{\text{Gd}^{3+}}=1,053\text{\AA}$) концентрация 8 мол.% не позволяла

стабилизировать кубическую фазу и структура кристалла оставалась тетрагональной. Исследована зависимость удельной электропроводности от вида и концентрации стабилизирующего оксида в монокристаллах твердых растворов на основе диоксида циркония. Показано, что с уменьшением радиуса стабилизирующего оксида проводимость кристаллов возрастала, но для каждого стабилизирующего оксида характер зависимости в исследуемом диапазоне концентраций был разный. При этом концентрация стабилизирующего оксида, которая соответствовала максимальным значениям электропроводности, увеличивалась с повышением ионного радиуса катиона стабилизирующей примеси.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-79-30071 П.

Винтовые роторные машины для компримирования газов и автономные источники тока на их основе

В.И. Матренин, А.В. Дегтерев, С.А. Токарев, А.Г. Хазиев

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

Screw rotor gas compression machines and autonomous power systems on their basis

V.I. Matrenin, A.V. Degterev, S.A. Tokrev, A.G. Khaziev

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

e-mail: vivmatrenin@rosatom.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.34

В настоящее время многие предприятия решают вопросы увеличения энергоэффективности производственных процессов. Перспективным решением является использование в качестве ресурса вторичные энергоресурсы – энергии сжатых газов, перед тем как уменьшить их давление, низкопотенциальное тепло (имеющее температуру менее 180°C). Большинство указанных выше предприятий обладают вторичными энергоресурсами в большом количестве, которые никак не используются по причине отсутствия приемлемого технического решения.

ООО «НПО Центротех» в рамках реализации инвестиционного проекта завершает разработку установки преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию (УПЭГ) на базе винтовой роторной машины.

Разработанная ранее базовая конструкция винтовой роторной машины, позволяет создавать винтовые компрессоры и компрессорные агрегаты различного назначения. Конструкция винтовой пары, разработанной ООО «НПО «Центротех», имеет уникальную геометрию, обеспечивающую беззазорное запираание рабочих полостей. Конструкция безмасляного винтовой роторной машины, разработанной ООО «НПО «Центротех», позволяет выполнять сжатие или расширение газа близкое к адиабатическому т.е. может работать как винтовой детандер. Это позволило провести разработку установки преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию.

Основным назначением детандер-генераторных установок является выработка электрической энергии из вторичных источников энергии. В настоящее время в качестве источников электрической энергии на объектах ГРС (служащие для понижения давления газа с целью его дальнейшей поставки потребителям и безопасного потребления) применяются турбодетандеры.

Общий вид блока детандер-генератор приведен на рисунке 1, принципиальная пневмогидравлическая схема УПЭГ приведена на рисунке 2

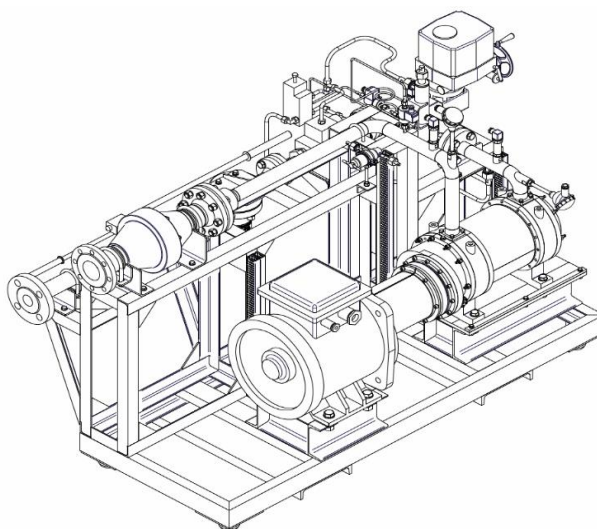


Рисунок 1 – Блок детандер-генераторный (без системы управления). Общий вид

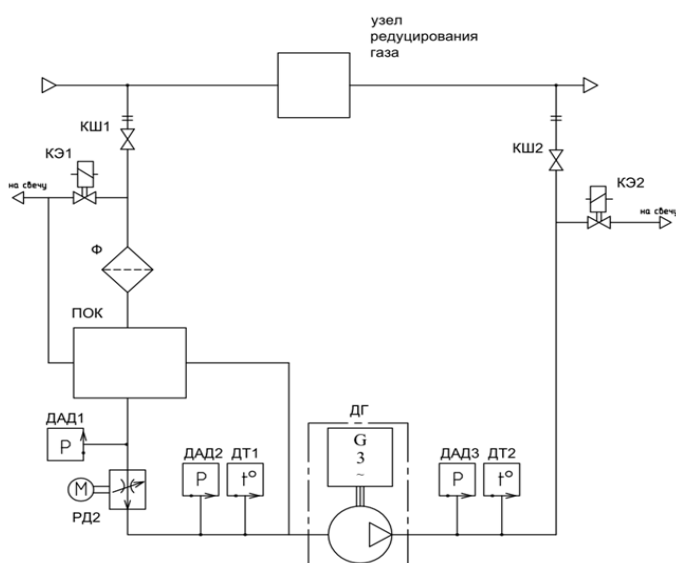


Рисунок 2 – Установка преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию.
Принципиальная пневмогидравлическая схема УПЭГ

Энергоустановка выполнена в едином блоке, и будет поставляться в полной 100 % заводской готовности и состоит из: КЭ1, КЭ2 – клапан электромагнитный ЭК 008-02 (нормально закрытый); Ф – фильтр; ПОК – предохранительный отсечной клапан; РД2 – клапан поворотный регулирующий с сегментным затвором; ДГ – детандер (пнеумопривод) НДКП.064316.001 + генератор ГМТ; ДАД1– датчик абсолютного давления; ДАД2 – датчик абсолютного давления; ДАД3 – датчик абсолютного давления; ДТ1-ДТ2 – датчик температуры; КШ1-КШ2 – кран шаровый

Транспортировка газа по магистральным трубопроводам осуществляется при повышенном давлении. Для подачи его потребителям на газораспределительных станциях (ГРС) происходит снижение его давления.

Газ при повышенном давлении поступает на вход в детандер Д-Г и приводит в движение винтовые роторы. Перекачиваемая среда, перемещаясь вдоль оси роторов расширяется с понижением ее давления и температуры. При этом совершается механическая работа, которая используется на привод вала электрического генератора. Вырабатываемая электроэнергия позволит обеспечить собственные нужды любого потребителя.

Энергоустановка по преобразованию энергии сжатого газа в электрическую энергию обладает следующими преимуществами:

- использование потенциальной энергии сжатого газа;
- создание автономных источников электроэнергии в труднодоступных местах, где нецелесообразно прокладывание линий электропередач;
- полное отсутствие каких-либо вредных выбросов, шума, вибраций, необходимости тщательного контроля за работой, так как возможно автоматизированное управление и дистанционный контроль через сетевой интерфейс.

Описанная установка преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию относится к установкам открытого типа – газ входит в установку и выходит из нее без изменения количества. На базе примененной винтового детандера возможно создание установки замкнутого цикла, которые можно использовать для преобразования низкопотенциальной теплоты в электрическую энергию.

Принципиальная схема энергоустановки преобразования тепловой энергии в электрическую приведена на рисунке 3.

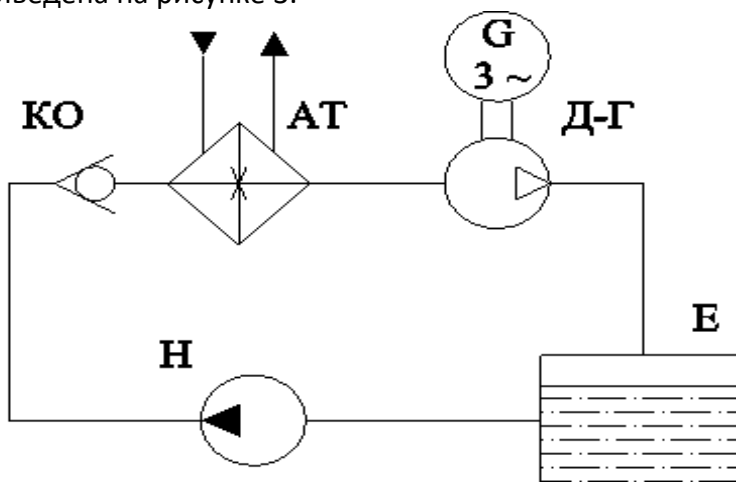


Рисунок 3 – Энергоустановка преобразования тепловой энергии в электрическую. Схема принципиальная

Энергоустановка выполнена в едином блоке, и будет поставляться в полной 100 % заводской готовности и состоит из: **теплообменника-испарителя (АТ)** – блок в котором за счет теплоты, поступающей от внешнего источника, происходит испарение теплоносителя с одновременным повышением давления газовой фазы; **детандер-генератор (Д-Г)** – блок, в котором осуществляется преобразование энергии газа высокого давления за счет расширения газа в механическую энергию в детандере и в электрическую в генераторе; **ресивер (Е)** – бак для сбора и хранения сконденсированного теплоносителя (рабочего тела); **насос (Н)** – насос высокого давления, предназначенный для транспортировки теплоносителя в испаритель; **клапан обратный (КО)** – для защиты контура от обратного потока газа; **система управления с программируемым логическим контроллером (ПЛК)** – обеспечивает работу энергоустановки в автоматизированном режиме (сбор, обработку технологических параметров, автоматическое регулирование параметров технологического процесса, с выдачей соответствующих команд на аппаратуру управления, автоматическое выполнение алгоритмов аварийной защиты).

Составные части энергоустановки образуют замкнутый контур, заправленный теплоносителем. Насос Н нагнетает теплоноситель в испаритель АТ. В испарителе за счет теплоты, поступающей от внешнего источника, происходит испарение

теплоносителя с одновременным повышением давления газовой фазы. Газ при повышенном давлении поступает на вход в детандер Д-Г и приводит в движение винтовые роторы. Перекачиваемая среда, перемещаясь вдоль оси роторов расширяется с понижением ее давления и температуры. При этом совершается механическая работа, которая используется на привод вала электрического генератора. При расширении газ охлаждается до температуры, при которой происходит фазовый переход из газообразного состояния в жидкое. Сконденсированный теплоноситель поступает в ресивер.

Энергоустановка по преобразованию тепловой энергии в электрическую обладает следующими преимуществами:

- осуществить утилизацию теплоты, выделяющей при работе устройств и которая рассеивается в окружающую среду, получать дешевую электроэнергию для собственных нужд;
- создание автономных источников электроэнергии в труднодоступных местах, где нецелесообразно прокладывание линий электропередач
- полное отсутствие каких-либо вредных выбросов, шума, вибраций, необходимости тщательного контроля за работой, так как возможно автоматизированное управление и дистанционный контроль через сетевой интерфейс.

Накопители энергии повышенной удельной энергоемкости на водородном цикле

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

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

Hydrogen cycle-based power capacitors with increased specific energy capacity

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

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

e-mail: vivmatrenin@rosatom.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.35

В настоящее время накопители энергии и автономные источники питания на базе литий ионных аккумуляторов имеют показатели по удельной энергии не более 100 Вт·час/кг и 150 Вт·час/дм³, и обеспечивают время работы на нагрузку не более 4-8 часов. Такие характеристики не устраивают разработчиков роботизированных аппаратов – требуется кратное увеличение времени работы (24-100 часов) в условиях роста мощности нагрузки. Достигнуть требуемых характеристик с использованием даже перспективных литий-ионных аккумуляторов невозможно. В связи с этим разработчиками роботизированной техники ищутся новые решения способные обеспечить длительную автономную работу. Накопители энергии и автономные источники тока на базе водородо-кислородных топливных элементов способны обеспечить величину удельной плотности энергии до 600-700 Вт·час/дм³ и 500 Вт·час/кг и обеспечить время автономной работы до 360 часов и более при мощности нагрузки 10 кВт и более.

Используемые в мировой практике накопители энергии:

- гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС), основные достоинства: большая емкость, высокая эффективность, готовые технологии; недостатки: высокие капитальные затраты, наличие рельефа с перепадом высот;
- инерционные накопители (маховики), основные достоинства: большая мощность, высокая эффективность, быстрый отклик; недостатки: малая емкость, высокие капитальные затраты, время хранения – минуты;
- сверхпроводниковые накопители, основные достоинства: большая мощность, высокая эффективность, быстрый отклик; недостатки: малая емкость, очень высокие капитальные затраты, время хранения - минуты.
- водородные накопители энергии, основные достоинства: неограниченное время хранения, очень высокая (рекордная) плотность хранения энергии, быстрый отклик, невысокая стоимость хранения энергии; недостатки: относительно низкая энергетическая эффективность;
- традиционные (свинцовые) аккумуляторы, основные достоинства: готовые технологии, относительно высокая эффективность; недостатки: малое время хранения – часы;

- перспективные (литиевые) аккумуляторы основные достоинства: высокая эффективность; недостатки: малое время хранения - часы, относительно высокие капитальные затраты;
- суперконденсаторы, основные достоинства: большая мощность, высокая эффективность, быстрый отклик; недостатки: малая емкость, высокие капитальные затраты, время хранения - минуты.
- накопители на сжатом воздухе, основные достоинства: большая емкость, высокая эффективность, большое время хранения; недостатки: малая удельная емкость, относительно низкая энергетическая эффективность, высокие капитальные затраты.

Ряд характеристик основных способов накопления и хранения электроэнергии приведен в таблице.

Вид накопителей	КПД аккумуляции (%)	Время аккумуляции	Удельная капиталоемкость по мощности (\$/кВт)	Удельная капиталоемкость по энергии (\$/кВт-ч)
ГАЭС	71-72	Часы-месяцы	~ 2 800	~ 590
Инерционные накопители (маховики)	50-70	секунды-минуты	1 500-3 500	6 000-14 000
Сверхпроводниковые накопители	~ 70	миллисекунды-минуты	200-325	400 000-740 000
Свинцовые аккумуляторы	70-85	Секунды-минуты	1700-4900	425-980
Литиевые аккумуляторы	80-90	Секунды-1-2 часа	900-1700	900-1 700
Суперконденсатор	75-95	миллисекунды-час	50-100	24 000
Водородные накопители	30-50	Часы-месяцы	4 000	200-500
Накопители на сжатом воздухе	40-50	месяцы	н/д	500-900

Таким образом, использование водородных систем аккумулирования энергии является одним из самых перспективных методов для сглаживания суточных (и даже сезонных) колебаний мощности генерации систем альтернативной энергетики. По крайней мере, в диапазоне мощностей до 50 МВт (в этом случае водород производится электролизом воды за счет электроэнергии от ВИЭ, аккумулируется в системе хранения и используется для производства электроэнергии по необходимому потребителю графику в низкотемпературных топливных элементах или других энергоустановках).

Накопитель энергии с водородным циклом на базе топливных элементов (НВЦ, водородно-кислородный аккумулятор) включает следующие основные составные части:

- электролизная установка, обеспечивающая электролиз воды и последующую подачу наработанных в электролизных ячейках компонентов (водорода и кислорода) под рабочим давлением в соответствующие модули хранения водорода и кислорода;
- электрохимический генератор - источник электрической энергии, получаемой непосредственным преобразованием химической энергии водорода и кислорода в электрическую энергию постоянного тока;

- блок хранения и подачи воды - накопитель воды, нарабатываемой в ЭХГ, для последующей ее подачи в электролизную установку;
- модули хранения водорода и кислорода.

Работа электролизной установки с наработкой водорода и кислорода эквивалентна режиму заряда аккумуляторной батареи в электрохимических аккумуляторных системах.

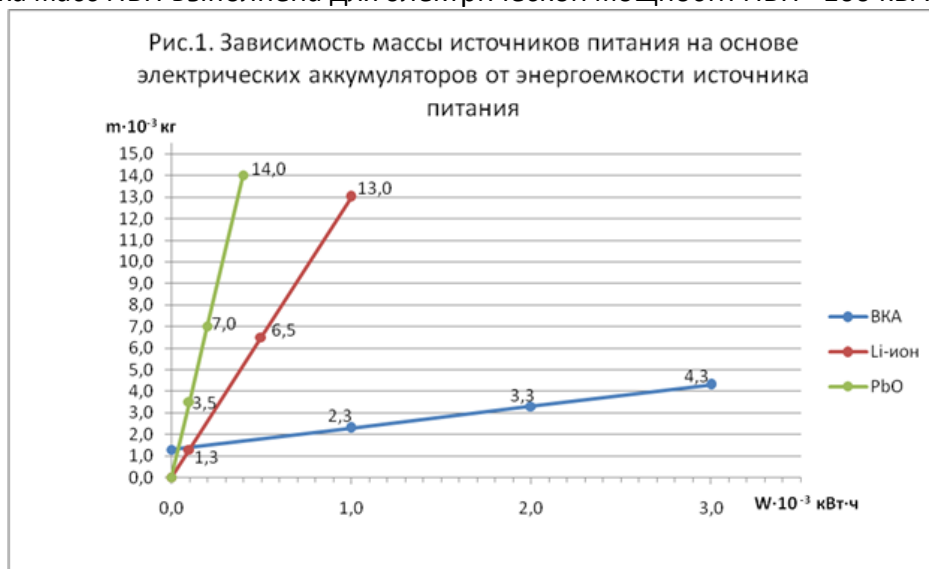
Таким образом, наиболее существенным и принципиальным отличием и, соответственно, преимуществом ВКА перед существующими альтернативными системами на базе аккумуляторов является возможность аккумулирования активных реагентов вне устройства аккумулятора и поэтому не существует ограничений по количеству (и объему) накопленных реагентов, а, следовательно, по полезной энергоемкости, определяемой только размерами емкостей хранения водорода, кислорода и воды.

На рисунке 1 представлена зависимость массы источников энергии на основе свинцово-кислотных, литий-ионных и водородно-кислородных аккумуляторов от полезной энергоемкости системы. В связи с принятыми решениями размещения традиционных ИБП (например, свинцово-кислотных) в специально подготовленных помещениях (не в контейнерах) при сравнительной оценке масс не учитывалась масса контейнера и дополнительных систем обслуживания.

Литий-ионные аккумуляторные батареи из-за их относительной новизны и достаточно высокой стоимости в настоящее время в ИБП практически не применяются, однако, вследствие расширения их производства и активного продвижения на рынок, мы ожидаем их внедрение в ИБП в линейки среднего и тяжелого уровня для защиты особо ответственных объектов.

Из рисунка 1 очевидно, что уже при полезной энергоемкости более 100 кВт·ч масса ИБП на основе НВЦ меньше чем даже масса ИБП на основе литий-ионных батарей, а при полезной энергоемкости более 1000 кВт·ч эти массы отличаются на порядок.

Оценка масс ИБП выполнена для электрической мощности ИБП ~100 кВА.



На рисунке 2 представлена зависимость удельной энергоемкости НВЦ от полезно нарабатываемой энергоемкости. При энергоемкости более 200 кВт·ч удельная энергоемкость ВКА превышает удельную энергоемкость не только свинцово-кислотных (30 Вт·час/кг), но и литий-ионных аккумуляторов (130 Вт·час/кг), а при энергоемкости, соответствующей времени работы более 8 часов, это преимущество возрастает до трех и более раз.

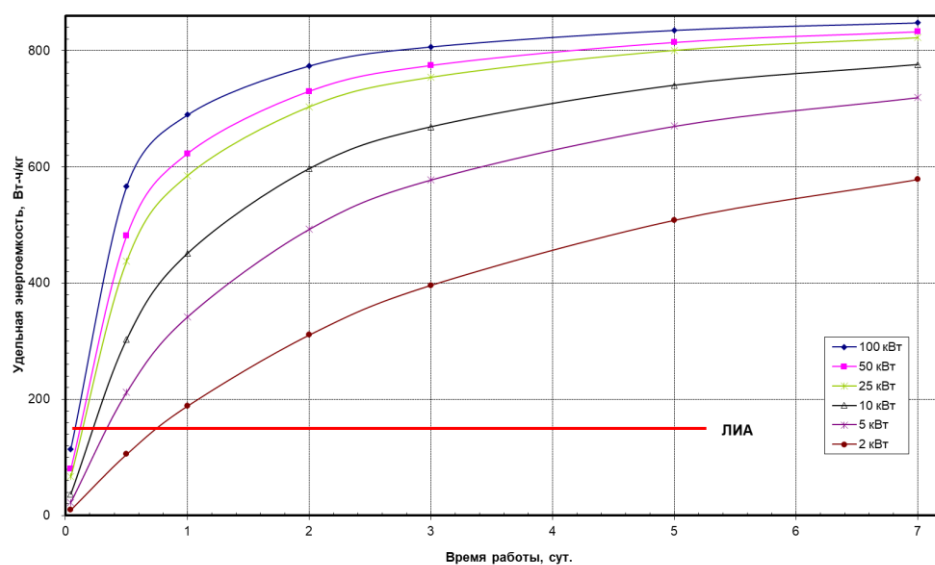


Рисунок 2 – удельной энергоёмкости источников питания от времени работы (полезно нарабатываемой энергоёмкости)

Влияние плотного слоя с ион-электронной проводимостью на характеристики катода ТОТЭ

А.В. Никонов¹, И.В. Семенова¹, Н.Б. Павздерин¹, В.Р. Хрустов¹, Л.В. Ермакова²

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

²Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Effect of a dense layer with mixed ionic-electronic conduction on characteristics of a SOFC cathode

A.V. Nikonov¹, I.V. Semenova¹, N.B. Pavzderin¹, V.R. Khrustov¹, L.V. Ermakova²

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

²Institute of Solid-State Chemistry, Ural Branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Pervomaiskaya, 91

e-mail: nikonov@iep.uran.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.36

В настоящее время основным направлением в развитии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) считается снижение их рабочей температуры с сохранением удельных мощностных характеристик. Для достижения этой цели необходимо уменьшить внутреннее сопротивление ТОТЭ, состоящее из омической и поляризационной частей. При этом основной вклад в поляризационные потери вносят катодные процессы. Наиболее распространенным подходом к снижению электродных поляризационных потерь является расширение трехфазной границы за счет оптимизации микроструктуры. Недавно было показано, что формирование плотного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе электролит-пористый катод также может привести к снижению поляризационных потерь [1-5] за счет улучшения переноса ионов кислорода между катодом и электролитом. Однако работ по данной тематике крайне мало. В представленной работе исследовано влияние плотных слоев ряда катодных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$; $y=0; 0,2, 0,8$), сформированных методом центрифугирования, на поляризационные характеристики пористых катодов с теми же химическими составами.

Наноразмерный порошок электролитного материала $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{3-\delta}$ (GDC) был получен методом лазерного испарения в ИЭФ УрО РАН. В качестве исходных катодных материалов использовали коммерческий порошок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-4080) (Kceracell Co., Ltd.) и порошки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC-10), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC-30), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-2020), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF-4020), синтезированные методом Solution Combustion Synthesis (SCS) в ИХТТ УрО РАН. В качестве исходных реактивов были использованы La_2O_3 (ч.д.а.), SrCO_3 (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.). Соответствующие навески La_2O_3 и SrCO_3 растворяли в 0,1 N растворе HNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – в воде до получения гомогенных растворов. В качестве горючих органических веществ использовали глицин (AMK Ltd, Russia) и/или лимонную кислоту квалификации «ч» (Weifang Ensign Industry Co. Ltd, China) в количестве, обеспечивающем проведение реакции горения в области восстановительного горения. Продукты реакции перешихтовывали и постадийно отжигали для удаления остатков

органической фазы и формирования кристаллической структуры. Фазовый состав и удельную поверхность синтезированных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover и анализатора TriStar 3000, соответственно.

Порошок GDC состоял из частиц, близких к сферической форме, со средним размером 25 нм. По данным BET размер частиц катодных материалов составлял 0,5-2,5 мкм. Все порошки были однофазны: GDC имел кубическую флюоритную структуру, катодные материалы – структуру перовскита (пр. гр. R-3c).

Для определения химического взаимодействия между катодными материалами и GDC был проведен РФА их смесей. Исходные порошки были тщательно смешаны в весовом соотношении 1:1, спрессованы и спечены при 1200 °С в течении 10 часов. В ходе исследования не было обнаружено образования каких-либо вторичных фаз. Однако параметры решетки электролита GDC, входящего в состав композитов, выше, чем у исходного порошка. По-видимому, это связано с диффузией и встраиванием катионов лантана и/или стронция в решетку флюорита.

Кинетику спекания материалов исследовали на дисковых образцах, спрессованных до относительной плотности ~0,5. Измерение линейного расширения материалов проводили на образцах в виде брусков, спеченных до плотностей, близких к теоретическим. Термомеханические свойства исходных и композитных материалов исследовали с помощью дилатометра Dil 402C. В таблице 1 представлены данные по коэффициентам термического расширения (КТР) исследуемых материалов. Несмотря на то, что КТР катодных материалов (особенно LSC) значительно отличается от КТР GDC, методом центрифугирования удалось создать бездефектные плотные слои катодных материалов на поверхности GDC.

Таблица 1. КТР исследуемых материалов

Состав	T, °C	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
LSC-10	100-1050	19,9
	1050-1200	30,0
LSC-30	100-825	17,6
	825-1200	30,8
LSCF-2020	100-815	14,5
	815-1200	20,6
LSCF-4020	100-725	14,0
	725-1200	22,8
LSCF-4080	100-750	15,1
	750-1200	24,5
GDC	100-1200	12,7

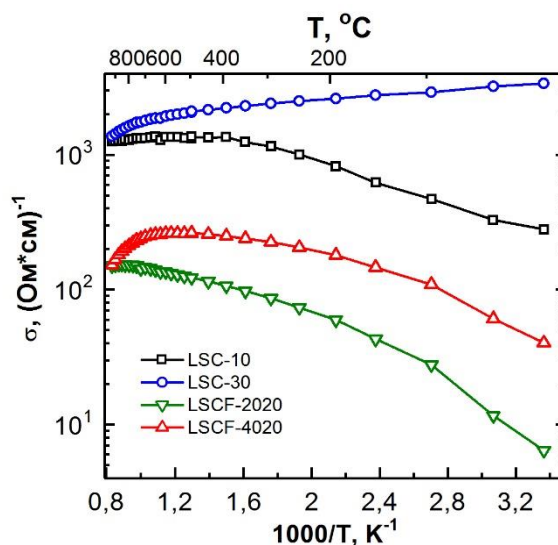


Рисунок 1 – Температурная зависимость проводимости катодных материалов

Проводимость катодных материалов измеряли 4-х зондовым методом на постоянном токе. Образцы спекали при 1400°С в течении 10 ч. Измерения проводили с помощью прецизионного прибора LCR-76100 (Gwinstek). На рис. 1 представлены температурные зависимости проводимости катодных материалов, синтезированных методом SCS. Видно, что наибольшей проводимостью обладает состав LSC-30. Проводимость катодных материалов падает при увеличении в их составе Fe и уменьшении Sr.

Для исследования электродных характеристик были изготовлены симметричные

образцы на электролите GDC с электродами трех типов: 1) пористый слой катодного материала; 2) плотный слой катодного материала; 3) двухслойный электрод, состоящий из плотного и пористого слоев. Плотные слои наносили методом центрифугирования. Скорость вращения образца при нанесении составляла 2300 об/мин. Плотные слои припекали при 1200 °С с выдержкой 5 часов. Пористые слои наносились методом трафаретной печати и припекали при 1100 °С с выдержкой 1 час. Поляризационное сопротивление катодов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью Р-40Х. Спектры импеданса снимали при напряжении 15 мВ в диапазоне частот 0,5 МГц – 0,1 Гц.

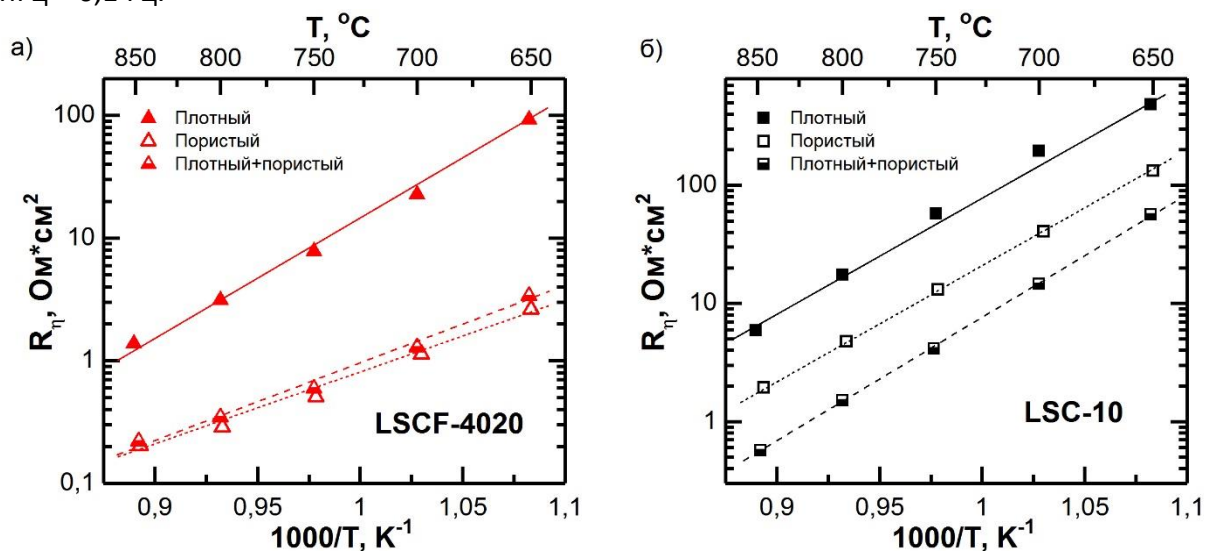


Рисунок 2 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления катодов:
а) LSCF-4020 и б) LSC-10

Поляризационное сопротивление плотных электродов было значительно выше поляризационного сопротивления пористых электродов, что связано со значительно меньшей площадью трехфазной границы. Введение плотного слоя катодного материала на границу электролит-пористый электрод в ряде случаев не оказало значительного влияния на электродные характеристики (рис. 2а), тогда как в других – привело к снижению поляризационного сопротивления (рис. 2б).

Литература

- [1] N. Hildenbrand et. al, "Improved cathode/electrolyte interface of SOFC", Solid State Ionics, 192 (1), 12-15 (2011).
- [2] A. Chrzan et. al, "Investigation of thin perovskite layers between cathode and doped ceria used as buffer layer in solid oxide fuel cells", J. Solid State Electrochem., 19, 1807-1815 (2015).
- [3] K. Dumaisnil et al., "Promising performances for a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with a dense interfacial layer at the electrode-electrolyte interface", Ionics, 23, 2125-2132 (2017).
- [4] J.C. De Vero et al., "Enhanced stability of solid oxide fuel cells by employing a modified cathode-interlayer interface with a dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film", J. Power Sources, 377, 128-135 (2018).
- [5] Н.Б. Павздерин и др., "Формирование плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на границе электролит/пористый катод методом магнетронного распыления и его влияние на характеристики электрода", Электрохимия, 57 (5), 301-308 (2021).

Парциальное окисление диметоксиметана на платиносодержащих катализаторах в синтез-газ для питания топливных элементов

А.Е. Пинигина^{1,2}, С.Д. Бадмаев²

¹Новосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 5

Partial oxidation of dimethoxymethane over platinum-containing catalysts to synthesis gas for fuel cell feeding

A.E. Pinigina^{1,2}, S.D. Badmaev²

¹Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Pirogova Str. 2

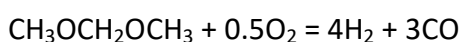
²Boriskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Prospekt Lavrentieva, 5

e-mail: ann.989@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.37

В настоящее время диметоксиметан (ДММ) признан перспективным синтетическим топливом для получения водорода для питания топливных элементов. Он может быть легко и селективно преобразован путем каталитической конверсии в водородсодержащий газ при относительно низкой температуре по сравнению с другими видами топлива, такими как природный газ, бензин и сжиженный газ. ДММ нетоксичен и коррозионно-инертен, имеет широкий спектр применения и может быть получен различными методами, в том числе из возобновляемого сырья [1]. Он является жидкостью при атмосферном давлении, и его можно легко хранить и транспортировать. Кроме того, ДММ не содержит примесей, таких как соединения серы, что означает отсутствие дополнительных реакторов для очистки.

ДММ может быть преобразован в водородсодержащий газ, в частности, путем паровой конверсии, парциального окисления и каталитического разложения. Синтез-газ, получаемый в реакции парциального окисления ДММ, идеально подходит для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Поскольку существует тенденция к снижению рабочей температуры ТОТЭ (до 500 °С), задача поиска легко конвертируемых топлив является актуальной [2]. Реакция парциального окисления ДММ может быть записана следующим образом:



$$\Delta H = 46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

По сравнению с паровой конверсией ДММ, реакция парциального окисления ДММ кислородом воздуха в синтез-газ является более целесообразной с точки зрения энергоэффективности, «водонезависимости» и скорости запуска энергоустановки на базе ТОТЭ. Кроме того, существенно упрощается технологическая схема энергоустановки, расширяются возможности ее применения при отрицательных температурах. Важным преимуществом реакции парциального окисления ДММ является возможность автозапуска реформера и, следовательно, ТОТЭ.

Ранее в нашей лаборатории [3] в реакции парциального окисления ДММ были исследованы катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Rh, Ru). Было

показано, что среди них наиболее активным и селективным является катализатор Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. В данной работе представлены результаты исследования в реакции парциального окисления ДММ серии катализаторов Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ с различным содержанием платины (0,1, 0,5, 1, 1,9 и 5 масс. %), обоснование выбора наилучшего состава катализатора, термодинамический анализ реакции и оптимизация условий проведения процесса.

Проведенные сравнительные исследования показали, что для большинства исследуемых катализаторов Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ полная конверсия ДММ достигалась при температуре 400 °С. При уменьшении содержания платины в катализаторе температура достижения полной конверсии ДММ увеличивалась. Концентрации H₂ и СО либо проходили через максимум при 350 °С, либо наибольшие значения концентраций H₂ и СО были сдвинуты в более высокотемпературную область (375-400 °С). При GHSV = 10000 ч⁻¹ и температуре 350 °С наилучшие характеристики (кроме величины конверсии) показал катализатор 0,5 масс. % Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Концентрация получаемого на выходе синтез-газа составляла 60 %, а производительности по H₂ и по синтез-газу — 8 л·г_{кат}·ч⁻¹ и 14,2 л·г_{кат}·ч⁻¹ соответственно. При GHSV = 10000 ч⁻¹ катализатор 0,5 масс. % Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ работал более эффективно, но наибольшие производительности по H₂ и по синтез-газу достигались при GHSV = 20000 ч⁻¹. Катализаторы с 0,5 и 0,1 масс. % Pt с немного теряли свою активность в течение первых 5 часов, а катализатор с 1 масс. % Pt в течение этого времени являлся стабильным. Синтез-газ, получаемый с помощью всех исследованных катализаторов, может быть использован для прямой подачи на ТОТЭ. Наши дальнейшие исследования направлены на изучение природы активности данных катализаторов и выяснение вопроса об их стабильности.

Литература

- [1] R. Sun, I. Delidovich, R. Palkovits, «Dimethoxymethane as a Cleaner Synthetic Fuel: Synthetic Methods, Catalysts, and Reaction Mechanism», *ACS Catalysis*, vol.9(2), pp.1298-1318 (2019).
- [2] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, «Intermediate temperature solid oxide fuel cells.», *Chemical Society Reviews*, vol.37(8), pp.1568-1578 (2008).
- [3] S.D. Badmaev, N.O. Akhmetov, V.A. Sobyenin, «Partial Oxidation of Dimethoxymethane to Syngas Over Supported Noble Metal Catalysts.», *Top. Catal.* (2019).

Low-temperature (<650 °C) technology design of obtaining nickel-based and rhenium-based ligatures

N.S. Pitelin¹, I.A. Mikheev², O.V. Chernyshova¹

¹RTU-MIREA, 119571, Moscow, Vernadsky prospect, 86

²IGIC RAS, 119991, Москва, Leninskiy prospect, 31

e-mail: mikheev.sctc@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.38

Binary systems based on rare and refractory metals for alloying heat-resistant nickel alloys are of great interest from the point of development of new methods and technologies for their production. The advantages of introducing elements in the form of nickel master alloys are due to their high affinity for density. This allows the metals to be distributed to the greatest extent throughout the volume of the melt, and to form a homogeneous chemical composition. thus, undesirable interactions are excluded, which can lead to metal spattering along the inner body of the furnace, and as a consequence, due to losses of this nature, it is possible that a narrow alloying interval is not observed, which affects to the greatest extent the mechanical properties, in particular, the long-term strength of finished parts. [1,2] One of the possible approaches to this problem is alcohol technology, with the help of which it is possible to obtain polymetallic compounds of a given composition, microstructure, and high phase purity of the material. [2]

In this work, bimetallic alkoxosystems of the Ni-X type (X = Ru, Re) were obtained for the first time by the method of alkoxotechnology. The Ni-Re system was first obtained by the method of alkoxotechnology using nickel fraction of the DNA-0 grade and the ligature of. Re₃₅Ni.. The behavior of individual metals during anodic dissolution, the sequence of dissolution of metals in a medium of dehydrated methyl alcohol using C₈H₂₀NBr as an electrically conductive additive, and conclusions about the mechanism of formation of alkoxocomplexes were established. Alkoxycompounds of variable composition Re₁Ni_{1.3}O₁₀(OCH₃)_{4.6} and Re_{2.7}Ni₁O₁₁(OCH₃)_{4.2} were obtained and were characterized by a set of methods.

For the first time, Ni-Re alloys were obtained by low-temperature reduction of the alkoxocomplexes in an autoclave reactor at 650 °C and 5 atm. The ratio and distribution of alloying elements in intermediates and target materials has been established. The obtained alkoxocomplexes and target metal reduction products were characterized by a combination of methods of physicochemical analysis, which made it possible to establish the chemical composition and structure of intermediate and target compounds (IR, XRD, EDX)

Literature

- [1]Min P.G., Vadeev V.E. Technology of obtaining alloys Ni-REM in a vacuum induction furnace for microalloying heat-resistant nickel alloys // Tekhnologiya metallov. 2016. No. 9. pp. 19-25.
- [2]Kablov D.E., Shompolov E.G., Sidorov V.V., Goryunov A.V. Vacuum induction melting and casting plant VIM 12 III HMC for producing high-quality heat-resistant nickel alloys // Proceedings of VIAM. 2014. No. 5. Art. 05.
- [3] Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A., Svetogorov R.D., Drobot D.V., Mikheev I.A. Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Fine Chemical Technologies*. 2020;15(6):67-76.

Структура, стабильность и транспортные свойства новых композиционных материалов для водородной энергетики

М.С. Плеханов^{1,2}, А.Ю. Строева¹, А.В. Кузмин¹

¹*Вятский Государственный Университет, 610000, Киров, Кировская обл, ул. Московская, д. 36*

²*Институт Физики Металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская обл. ул. С. Ковалевской, д. 18*

Structure, stability, and transport properties of new composite materials for hydrogen energy

M.S. Plekhanov^{1,2}, A.Y. Stroeve¹, A.V. Kuzmin¹

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

²*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics UB RAS, 620108, Ekaterinburg, Sverdlovskaya region, S. Kovalevskaya st., 18*

e-mail: plexanovmaxim@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.39

Концепция водородной энергетики на протяжении последних десятилетий рассматривается как один из основных векторов развития энергетики в будущем. Водород, полученный путем химических, физических и электрохимических превращений, может стать универсальным энергоносителем, что позволяет наиболее эффективно строить глобальные и локальные системы энергоснабжения, а также объединять производство, транспортировку, хранение и использование энергии различными потребителями в единое целое. Использование водорода в мобильных и стационарных электростанциях во многом решит проблему загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлива. Разработка эффективных и экономичных технологий производства чистого водорода - одна из фундаментальных задач водородной энергетики. Еще одним важным аспектом, помимо производства чистого водорода, является эффективное производство электроэнергии. Для этой цели перспективными кандидатами являются протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ). Использование ПКТЭ позволяет получать электроэнергию с очень высокой эффективностью, с минимальными выбросами и использовать водород или углеводороды в качестве топлива.

Настоящая работа направлена на изучение особенностей процессов формирования и физических свойств новых композиционных материалов, применяемых в электрохимических устройствах для получения водорода и выработки электроэнергии. Композиционные материалы являются сложными объектами для изучения, поскольку на их формирование и характеристики влияет множество факторов. Развитие фундаментальных представлений о принципах образования сложных систем и процессах, протекающих при этом, имеет большое научное значение. Создание технологии на основе исследуемых материалов позволит значительно повысить эффективность производства чистого водорода, а также использовать при производстве водорода не только природный газ, но и выхлопные газы

электростанций и побочные химические продукты. В производстве электроэнергии композитные материалы могут использоваться в ПКТЭ в качестве электродов для расширения электрохимически активной области и уменьшения поляризационных потерь.

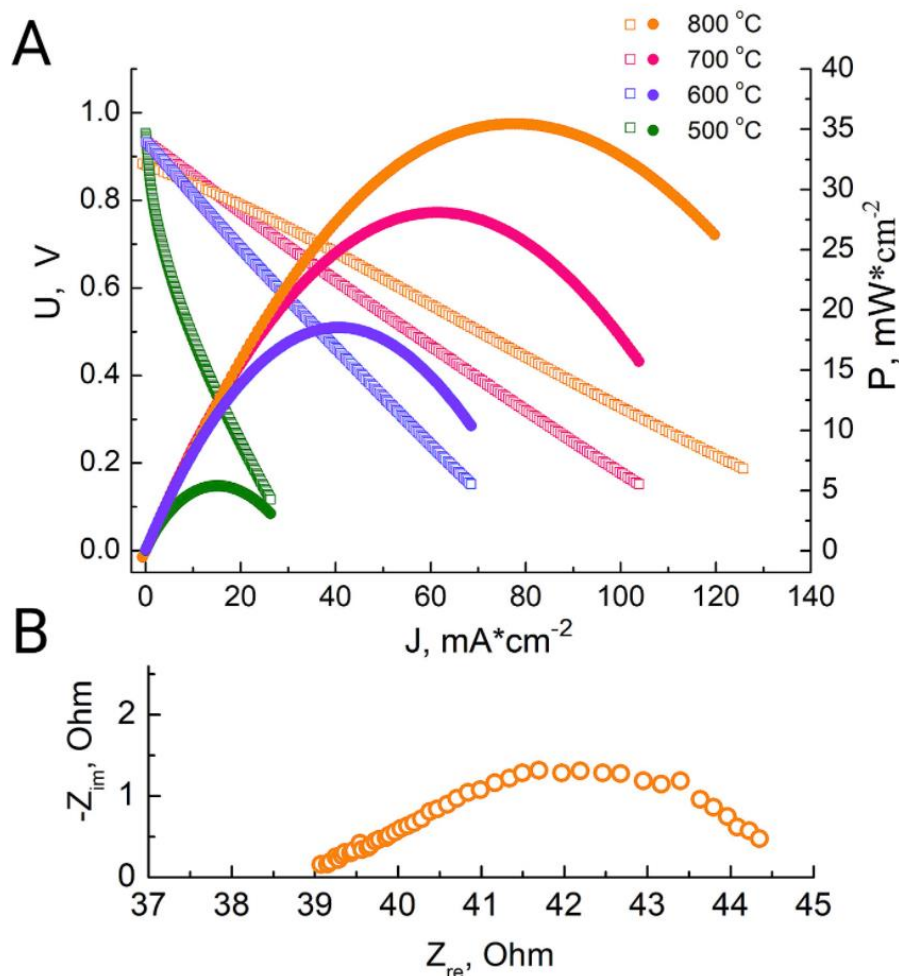


Рисунок 1 – А – Вольт-амперные зависимости и кривые плотности мощности. Б - спектр импеданса протонно-керамической топливной ячейки с композитными электродами на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-d}$

В нашей предыдущей работе мы подробно изучили протонпроводящие оксиды на основе LaScO_3 и определили преимущества этих материалов с точки зрения химической стабильности, проводимости и электрохимической активности [1–4]. В данной работе мы разрабатываем фундаментальные композитные электроды, которые содержат керамическую матрицу из оксидного материала, способного осуществлять электроперенос по всем трём типам носителей заряда ($\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$), которые участвуют в электродных электрохимических реакциях. Для достижения переноса по трем типам носителей заряда в хорошо изученный протонный электролит на основе скандата лантана вводились катионы переходных металлов, образуя соединения состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-d}$ где Me – переходный металл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-31-70001.

Литература

- [1] A.S. Lesnichyova, S.A. Belyakov, A.Y. Stroeve, A.V. Kuzmin « Proton conductivity and

mobility in Sr-doped LaScO_3 perovskites», *Ceramics International*. vol. 47, 15, 6105-6113, (2020).

[2] A. V. Kuzmin, A.Y. Stroeve, M.S. Plekhanov, V.P. Gorelov, A.S. Farlenkov « Chemical solution deposition and characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ thin films on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$ substrate» *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 43, 141, 19206–19212m (2018).

[3] A. Lesnichyova, A. Stroeve, S. Belyakov, A. Farlenkov, N. Shevyrev, M. Plekhanov, I. Khromushin, T. Aksenova, M. Ananyev, A. Kuzmin «Water Uptake and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ Proton-Conducting Oxides», *Materials*. vol. 12, 114, 2219 (2019).

[4] M.S. Plekhanov, A. V. Kuzmin, E.S. Tropin, D.A. Korolev, M. V. Ananyev « New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes» *Journal of Power Sources* vol. 449. 227476. (2020).

Исследование твердооксидных электролизных элементов в ИФТТ РАН

А.В. Самойлов^{1,2}, Д.В. Матвеев¹, Д.А. Агарков^{1,2}, С.И. Бредихин¹

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

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

Solid oxide electrolysis cells research

A.V. Samoilov^{1,2}, D.V. Matveev¹, Yu.S. Fedotov¹, D.A. Agarkov^{1,2}, S.I. Bredikhin¹

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

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

e-mail: samoilov@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.40

В настоящее время одним из трендов развития мировой экономики и энергетики является резкое снижение углеродного следа при производстве электрической и тепловой энергии. Одно из ведущих направлений развития к данной цели – переход к водородной энергетике, когда первичной формой хранения энергии становится водород, который превращается в электроэнергию и тепло при помощи высокоэффективных топливных элементов. В настоящее время около 50 % водорода производится методом паровой конверсии метана, еще около 30 % – методом риформинга нефти, а еще около 18 % – методом газификации угля [1]. На существенно более экологичный метод электролиза воды в 2018 году приходилось только менее 4 % производимого в мире водорода.

Наиболее эффективным подходом к производству водорода методом электролиза является применение систем, основанных на принципах топливных элементов – в первую очередь, полимерных, щелочных и твердооксидных [2]. Термодинамические расчеты наглядно демонстрируют существенно более высокую эффективность высокотемпературных твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ) по сравнению с низкотемпературными полимерными и щелочными [3] – потребление электроэнергии при применении ТОЭЛЭ составляет около 3 кВт·ч/н.м³ против 5-6,5 для низкотемпературных систем (РЕМ и AFC). Данное технико-экономическое преимущество приводит к непрерывному росту интереса к системам на ТОЭЛЭ по всему миру, а также к непрерывному росту вводимых в эксплуатацию заводов по производству водорода [3].

В ИФТТ РАН с 2003 года ведутся систематические исследования и разработки в области твердооксидных топливных элементов [4], батарей [5] и энергетических установок [6] на их основе. В настоящем докладе приводятся результаты недавних работ в направлении разработки и создания твердооксидных электролизных элементов.

Схема установки для проведения исследований приведена на рисунке 1. Принцип работы следующий: газ-носитель (азот) с добавкой водорода подаётся в мембранный увлажнитель Fideris (NafionTM Membrane Based Humidifier), где происходит его увлажнение. Увлажнённый газ подаётся на сборку из двух твердооксидных

электролизных элементов, где протекает процесс высокотемпературного электролиза под действием постоянного тока, подаваемого с помощью потенциостата-гальваностата Gamry. На входе и выходе в высокотемпературную печь измеряется состав газа с помощью газоаналитического стенда СГС-33 на базе газоанализаторов Siemens, а также влажность с помощью датчика влажности Vaisala. Также с помощью измерителя потока «Метка» измеряется состав сухого газа на выходе из газоанализатора.

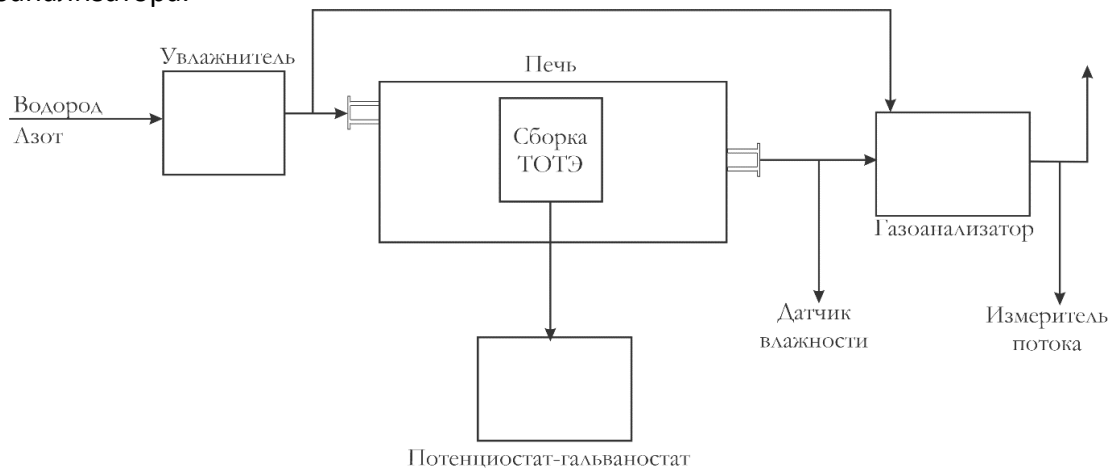


Рисунок 1 – Схема установки для проведения исследований твердооксидных электролизных элементов

Прежде чем переходить к анализу полученных результатов, необходимо отметить, что основным ограничителем текущей конфигурации сборки является недостаток воды в подаваемом потоке. Из-за этого был осуществлён переход от потока 400 мл/мин к потоку 800 мл/мин (см. разделы «А» и «Б» на рисунке 2).

На рисунке 2 показаны результаты исследований твердооксидных электролизных элементов. Видно, что при подаче большего тока растёт количество выделяемого водорода. Прирост потока водорода составил 14.1 % от стартового значения (36% и 20.9% соответственно). Мощность, потребляемая в ходе электролиза (ток – 15 А), составила 16.4 Вт. Расчёт производительности полученной сборки из двух электролизных элементов при разном токе проводился с использованием уравнения Фарадея. Максимальный прирост водорода (ток 15 А) составил 234.5 мл/мин из данных газоанализа или 208.9 мл/мин согласно уравнению Фарадея, при этом затраты электричества составляют 3-4 кВт·ч/н.м³. Таким образом, в результате проведенных исследований были экспериментально подтверждены теоретические оценки производительности технологии [3], рекордной по сравнению с конкурирующими технологиями электролиза.

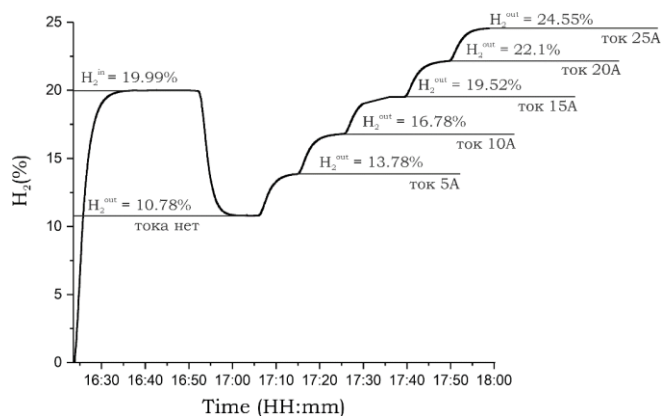


Рисунок 2 – Результаты исследований твердооксидных электролитических элементов

Литература

- [1] R. Singh, S. Dutta, "A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts", *Fuel*, vol.220, pp.607-620 (2018).
- [2] C. Lamy, "From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.41, iss.34, pp.15415-15425 (2016).
- [3] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B.V. Mathiesen, M.B. Mogensen, "Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis", *Science*, vol.370, iss.186, p.eaba6118 (2020).
- [4] 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", *Mat. Lett.*, vol.283, pp.128752 (2021).
- [5] D.V. Matveev, Yu.S. Fedotov, A.I. Ivanov, E.A. Agarkova, S.I. Bredikhin "Processing and Testing of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-d} Based Cathode Contact Materials for Planar SOFC Stacks", *ECS Trans.*, vol.103, iss.1, pp.1453-1460 (2021).
- [6] A.V. Samoilov, D.A. Agarkov, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, "Internal Conversion in the Membrane-supported SOFC", *ECS Trans.*, vol.103, iss,1, pp.211-219 (2021).

Утилизация сбросного водорода – конкуренция технологий

А.Б. Тарасенко

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

Waste hydrogen utilization – technology competition

Alexey B. Tarasenko

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

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

10.26201/ISSP.2021/FC.41

Утилизация сбросного водорода химической промышленности стала одной из целевых ниш внедрения топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ ТПЭ) за рубежом. Во многом этому способствует высокая энергоемкость базового технологического процесса (которым обычно является получения хлора методом электролиза) и высокие цены на электроэнергию. Два крупных производителя ТЭ ТПЭ – Ballard Power Systems (Канада) и Nedstack Fuel Cell Technologies (Нидерланды) успешно работают в данной рыночной нише, характеризуемой стабильным качеством водорода и графиком нагрузки [1]. Именно в таких условиях Nedstack Fuel Cell Technologies подтвердила возможность достижения ресурса в 30000 часов на своих электрохимических генераторах [2]. В то же время наряду с топливными элементами в качестве дешевой альтернативы рассматриваются газопоршневые установки (ГПУ). Наиболее широкую известность получил пилотный проект на норвежском острове Утсира [3].

За последние 10 лет цены на генераторы с ТЭ ТПЭ снизились, а их ресурс вырос, что затруднило конкуренцию со стороны ГПУ. Однако в условиях РФ следует признать проблему актуальной, поскольку в стране действует около двух десятков только крупных предприятий хлорной промышленности, имеющих сбросной водород [4], а ресурс отечественных топливных элементов пока существенно меньше показателей Ballard и Nedstack.

В данной работе выполнен сравнительный анализ технико-экономических показателей 100 кВт-ной энергоустановки для утилизации сбросного водорода с вариантами исполнения на основе ГПУ и ТЭ ТПЭ. Так как надежные данные по ресурсу ГПУ на водороде отсутствуют, этот показатель взят в качестве переменной величины. При оценке капитальных затрат сделано предположение о том, что стоимость ГПУ на водороде будет в три раза выше стандартной ГПУ, так как за счет кратного разбавления воздухом водорода (увеличение рабочего объема двигателя при той же мощности) возможно обеспечить стабильную работу двигателя [5].

Расчетным путем определены пороговые значения капитальных затрат для обеих технологий, позволяющие конкурировать друг с другом. Расчеты показывают, что кратное снижение стоимости генераторов на основе ТЭ ТПЭ и повышение их ресурса за последние годы, существенно снизило конкурентоспособность ГПУ в данной нише. Кроме того, работа ГПУ сопровождается окислением содержащегося в воздухе азота, чего не происходит при применении ТЭ ТПЭ.

Данная работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00478.)

Литература

- [1] J. Ihonen, P. Koski, V. Pulkkinen, T. Kereanen, H. Karimeaki, S. Auvinen, K. Nikiforow, M. Kotisaari, H. Tuiskula and J. Viitakangas *Int. J. of Hydrogen En.*, Vol. **42** 27269-83 (2017).
- [2] A. J.L. Verhage, J. F. Coolegem, M. J.J. Mulder, M. H. Yildirim, F. A. de Bruijn 30,000 h operation of a 70 kW stationary PEM fuel cell system using hydrogen from a chlorine factory, *Int. J of Hydrogen En.*, vol.38, 4714-4724 (2013).
- [3] O. Ulleberg, T. Nakken, A.Ete, The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools, *Int. J of Hydrogen En.*, vol.45, 1841-1852 (2010).
- [4] S.V.Kiseleva, A.B.Tarasenko, V.P.Shakun and D.A. Agarkov, Hydrogen energy in Russia - industrial waste gases utilization potential, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1960 012010 (2021)
- [5] S. Karthikeyan, M. Periyasamy, Impact on the power and performance of an internal combustion engine using hydrogen, *Materials Today:Proceedings*, in press (2021).

Новые перспективные перовскитоподобные материалы для мемристоров

Э.А. Тастекова, В.В. Кведер, В.В. Хартон

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

New promising perovskite-like materials for memristors

E.A. Tastekova, V.V. Kveder, V.V. Kharton

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

e-mail: etastekova@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.42

Мемристоры – это электронные элементы, которые обратимо изменяют свое электрическое сопротивление в зависимости от электрического заряда, проходящего через них. Изменение сопротивления обычно происходит из-за дрейфа подвижных ионов, например, кислородных вакансий, во внешнем электрическом поле, что приводит к изменению локальной стехиометрии кристаллов. До недавнего времени мемристоры в основном разрабатывались для энергонезависимой компьютерной памяти. Поэтому всех вполне устраивали бистабильные системы с двумя состояниями - «вкл – выкл». Такие мемристоры обычно изготавливаются на основе простых оксидов металлов, например, TiO_2 , ZrO_2 и др. В этом случае переключение мемристора обычно происходит за счет обратимого роста или растворения тонких металлических дендритов (“нитей”) в оксидном слое. Однако в настоящее время мемристоры также рассматриваются как очень перспективные элементы для искусственных нейронных сетей (“нейроморфные чипы”). В этом случае желательно плавно изменять их электрическое сопротивление при прохождении тока (“аналоговая память”). Мемристоры на основе металлических дендритов для этого не подходят. В этом отчете мы исследовали некоторые сложные оксидные соединения, в которых мы ожидаем плавного изменения электрического сопротивления с изменением концентрации кислородных вакансий.

Перовскит стронция, допированный лантаном, алюминием и никелем $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_x$, был выбран для исследования его мемристорных свойств. Недопированный перовскит стронция имеет низкое сопротивление и не подходит для исследования мемристорных свойств. Замещение ионов железа на алюминий и никель приводит к уменьшению проводимости перовскита стронция. Порошок был синтезирован при помощи глицин-нитратного метода из нитратов металлов и глицина. Методом трафаретной печати были изготовлены тонкопленочные структуры $\text{Ni}/\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,2}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_x/\text{Pt}$.

Полученная система довольна симметрична: при изменении знака напряжения меняется направление движения вакансий кислорода. Наблюдается эффект «аналоговой памяти»: электрическое сопротивление плавно уменьшается с увеличением электрического заряда, прошедшего через образец. Также были изучены температурные зависимости проводимости.

Виртуальная разработка PEM Fuel Cell – от моделирования ячейки/стека до моделирования систем

Р. Ташль¹, К. Финк¹, А.А. Скрипник²

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

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

Virtual PEM Fuel Cell Development – From Cell/Stack Modelling to System Simulation

R. Tatschl¹, K. Fink¹, A.A. Skripnik²

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

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

e-mail: alexey.skripnik@avl.com

10.26201/ISSP.2021/FC.43

Электромобили на топливных элементах (ТЭ) с протонообменной мембраной (РЕМ), становятся все более популярными в качестве альтернативного варианта транспортных средств с пониженным уровнем выбросов. Но оптимизация ТЭ для достижения максимальной производительности и долговечности требует комплексного подхода, масштаб которого изменяется от минимального, наиболее детализированного уровня ячейки до более крупного уровня системы. Системный уровень также должен включать интеграцию с другими системами транспортного средства.

Правильный выбор вспомогательных систем и компонентов, создание систем управления, подбор рабочих режимов и стратегий охлаждения, а также наилучшее распределение энергии между топливным элементом и батареей - все это должно выполняться с высокой точностью. Одно неверное решение на этапе разработки концепции может повлиять на эффективность, производительность и срок службы системы, а также отрицательно сказаться на затратах на разработку и времени выхода на рынок.

В докладе представлена масштабируемая методология моделирования, состоящая из мультифизического метода моделирования на основе 3D-CFD, реализованного с помощью AVL FIRE™ M и инновационного Q1D+RD (квази-одномерный, сокращенная размерность) подхода, реализованного с помощью AVL CRUISE™ M. Метод 3D-CFD дает подробное представление о процессах переноса и электро-химических реакциях в PEMFC и, таким образом, поддерживает проектирование течений различных сред, выбор мембранной электродной сборки, разработку схемы охлаждения, прогнозирование деградации и т. д. на уровне ячеек и стека. Метод Q1D+RD используется для разработки системы PEMFC, компоновки и оптимизации вспомогательных систем Balance-of-Plant (BoP), определения размеров компонентов, калибровки системы управления с использованием HiL и т. д. В докладе приводятся основные теоретические основы и концепции моделирования, принятые в методах 3D-CFD и Q1D+RD, а также, представлены результаты моделирования для типичных промышленных приложений PEMFC.

AVL eSUITE™ предоставляет все необходимое для моделирования топливных элементов, выбора компонентов, интеграции их вместе, а также понимания того, как они будут вести себя во всех рабочих режимах, таких как холостой ход или полная нагрузка, или промежуточных режимах. Единый пользовательский интерфейс существенно упрощает и облегчает применение масштабируемой методологии моделирования.

Математическая модель электрохимического шума, генерируемого топливным элементом (PEMFC) под нагрузкой

А.Е. Укше¹, Е.А. Астафьев¹, Б.М. Графов²

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, д.1
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, к.4

Mathematical model for electrochemical noise generated by PEMFC under load

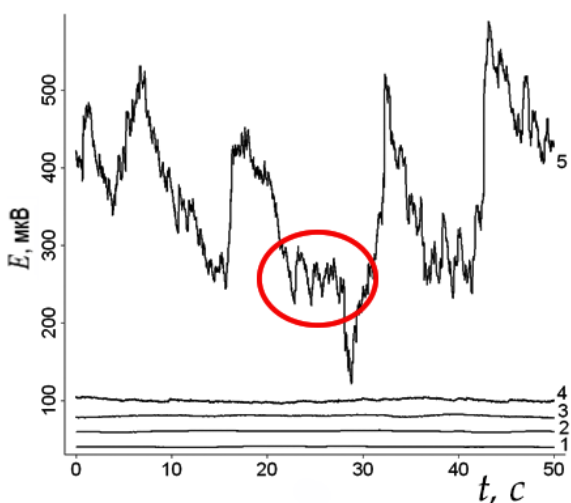
A.E. Ukshe¹, E.A. Astafiev¹, B.M. Grafov²

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Semenov, 1
IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninskii prosp., 31, bld. 4

e-mail: ukshe@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.44

Низкотемпературный водород-воздушный топливный элемент (или топливный элемент с полимерной мембраной, PEMFC) является эффективным химическим источником тока. Одной из наиболее важных его особенностей является то, что он может достаточно долго находиться в фиксированной точке вольтамперной кривой, если пренебречь процессами деградации. То есть он может работать в состоянии, максимально близком к стационарному, при условии достаточного количества топлива и окислителя, а также при отсутствии деградационных процессов. Протекающая на катоде PEMFC электрохимическая реакция производит воду, которая в виде пара и/или аэрозоля уносится потоком воздуха. Эта реакция протекает на так называемой «трёхфазной границе», где контактируют ионный проводник, поверхность катализатора (наночастицы платины), воздух и образующаяся вода. Колебания тока и/или напряжения, вызванные процессами массопереноса при протекании электрохимической реакции можно определить как специфический «электрохимический шум».



Измерения электрохимических шумов топливного элемента под нагрузкой, в различных рабочих точках его вольтамперной кривой показали сильное изменение и амплитуды, и характера электрохимического шума при увеличении нагрузки выше 0,1-0,2 А/см² рис. 1. На рисунке хорошо видна обычная структура фликкер-шума: всплески и переменяемость. Однако также заметны нерегулярные, но одинаковые импульсы.

Спектральная плотность мощности наблюдаемого под нагрузкой шума в единицах эквивалентного шумового сопротивления приведена на рис. 2. На графике можно выделить три частотные области, сплошные линии – аппроксимация (2) – RC-цепью и (3) – прямая с наклоном -

2.03. При $f_c = 4,8$ Гц наблюдается резонансный пик. Наличие резонансов свидетельствует о том, что в зашумленной системе нет случайного распределения по времени, а есть всплески тока с некоторым характерным временем.

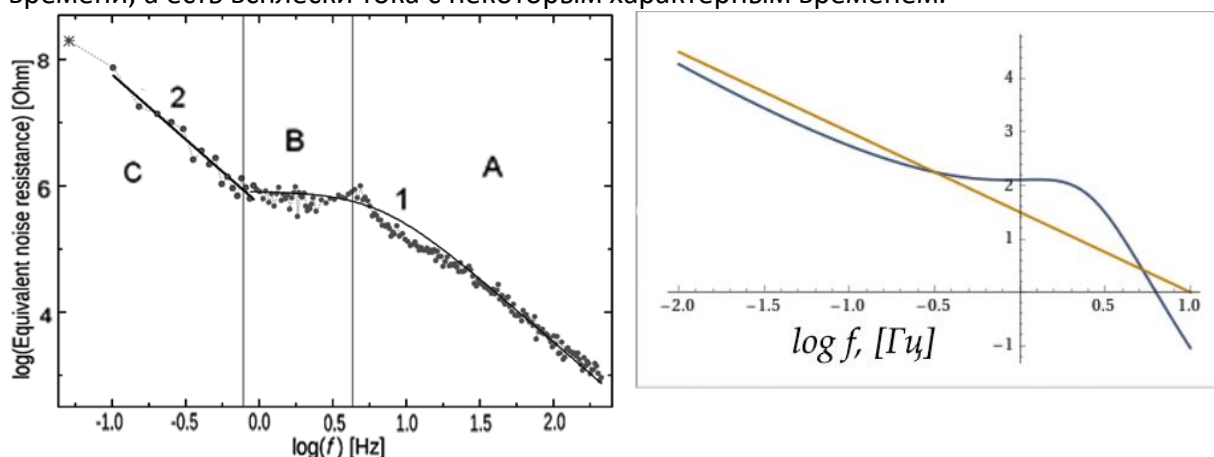


Рисунок 2 – Слева – экспериментальный график зависимости спектральной плотности мощности шума в единицах эквивалентного шумового сопротивления Найквиста. Наблюдаются частотные области (А) вч-область, $R_{эф}$ и СПМ пропорциональны $1/f^{3/2}$, (В) – переходная область плато и пика, и (С) – нч, с зависимостью от частоты $1/f^2$. Справа – СПМ, рассчитанная для ансамбля генераторов импульсов на рис.3, т.е. для многих капель, растущих независимо

Похожие частотные зависимости можно получить для импульсных последовательностей со случайной фазой [1, 2]. Предлагаемая модель основана именно на этом наблюдении. Очевидно, что образующаяся при реакции вода при протекании тока больше некоторого порогового не успевает испаряться и понемногу закрывает поверхность платины. Однако реакция не прекращается, так как тонкая плёнка воды на поверхности металла сама является хорошим протонным проводником. Однако когда количество образовавшейся воды достаточно для полного или почти полного закрытия поверхности платины, реакция и электрический ток через наночастицу прекращаются и возобновляются только при испарении большей части воды. Таким образом возникают импульсы тока: по мере роста капли воды протяжённость трёхфазной границы, а, следовательно, и величина тока растёт, затем, когда большая часть наночастицы катализатора покрыта водой, протяжённость границы, и ток начинают уменьшаться. Отдельные всплески тока, возможно вызванные описанным процессом отрыва или испарения капли, можно увидеть на рис. 1.

Форму импульса тока, формируемого каплей, растущей на одной наночастице платинового катализатора, можно получить, рассматривая заполнение электрохимически активной поверхности генерируемой водой. Поскольку капли растут на наночастицах катализатора известного размера, можно оценить характерную длительность импульса. Для нагрузки током $0,69 \text{ А/см}^2$ в результате оценочного расчёта получаем, что наночастица платины при такой нагрузке покрывается слоем воды за $\sim 0,5$ сек, половину этого времени ток растёт, половину - падает. Т.е. должен быть резонанс на частоте 4 Гц. Наблюдаемая частота пика 4,8 Гц практически совпадает с оценкой. Кроме того, существуют кластеры из нескольких контактирующих частиц, от них импульсы будут больше по амплитуде и длительности, но пропорционально и в кратное число раз (нечто подобное наблюдается на рис.1).

Оценим теперь форму импульса тока при росте капли на поверхности платиновой наночастицы. Рост капли начинается на «трёхфазной границе», - то есть в месте контакта частицы платины и нафiona. Затем, в силу гидрофобности носителя катализатора (сажи) и гидрофильности платины капля растёт вдоль её поверхности,

образуя нечто вроде «скорлупы шарового сегмента». Идеализированная форма импульса тока, генерируемая таким механизмом, приведена на рис. 3.

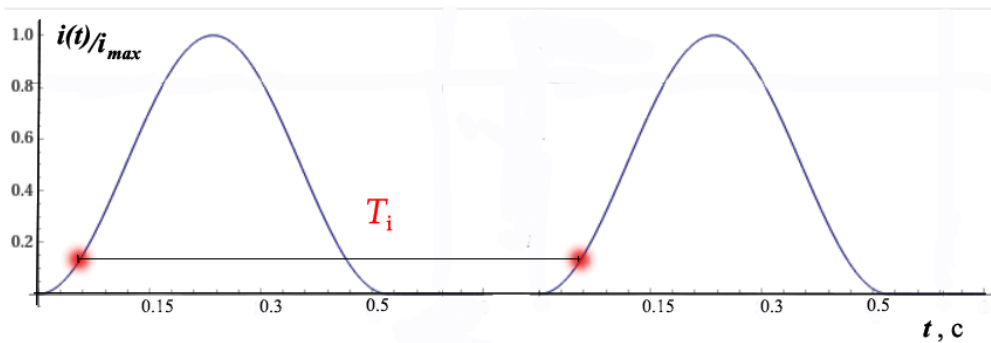


Рисунок 3 – Форма импульсов, генерируемых при росте капли на одной наночастице. В реальности ток начинает расти не от нуля (красная точка) но в дальнейшем этим пренебрегаем

Фурье-образ этой функции – ограниченный областью выше характеристической частоты спектр вида

$$S_i(\omega) = \frac{\sqrt{2/\pi \sin(2a\sqrt{i_{max}})}}{\omega^2 - 4} \quad (1)$$

Последовательность этих импульсов будет иметь спектральную плотность мощности, определяемую только распределением вероятности интервалов между импульсами. Кажется естественным предположить распределение Пуассона [1]. В этом случае спектральная плотность мощности соответствует

$$S(f) = \frac{2f_i \cdot t_i \cdot i_{max}^2}{1 - \left[\frac{f}{f_c}\right]^2} \quad (2)$$

где f_i – средняя частота повторения импульсов, t_i – длительность одного импульса ($\sim 0,5$ с), i_{max} – амплитуда тока импульса. f_c – характеристическая частота. Таким образом, при пуассоновском распределении наблюдается наклон характеристики $S(f)$, пропорциональный $1/f^2$, с выходом на плато в районе характеристической частоты. Такая частотная зависимость модели соответствует экспериментальной кривой на рис. 2 в области низких частот (С), хотя выхода на плато при понижении частоты в эксперименте не наблюдается вплоть до 10^{-5} Гц.

Однако регулярная последовательность импульсов на рис. 3 генерируется растущими каплями на одной частице платины. Несколько наночастиц дадут, в области высоких частот, наложение импульсов. Для анализа случайной суммы последовательностей от многих наночастиц можно использовать распределение Рэлея, часто применяемым именно для описания последовательности импульсов со случайной фазой (σ – характеристика математического ожидания и дисперсии, для распределения Рэлея они связаны)):

$$W(\tau) = \frac{\tau}{\sigma^2} \cdot \exp(-\tau/2\sigma^2) \quad (3)$$

Спектральная плотность мощности для такого распределения, численно рассчитанная, приведена на рис. 2 справа.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект №20-03-00951 А, идентификатор АААА-А20-120021890174-1.

Литература

- [1] U. Bertocci, F. Huet, B. Jaoul, P. “Rousseau Frequency analysis of transients in electrochemical noise: Mathematical relationships and computer simulations”, Corrosion vol.56, pp.675–683 (2000).
- [2] В. П. Морозов “Кавитационный шум как последовательность акустических импульсов, возникающих в случайные моменты времени”, Акустический журнал, т.14, с. 435-440 (1968).

Study of hydrogen sorption behavior of nanostructured magnesium alloys and composites

P.V. Fursikov, S.A. Mozhzhuhin, V.N. Fokin, E.E. Fokina, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, O.P. Charkin, B.P. Tarasov

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

e-mail: fpv@icp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.45

Safe and efficient hydrogen storage and supply is the main challenge hindering the implementation of hydrogen energy storage systems. A common option to address this issue has been hydrogen storage in metal hydrides based on reversible reaction of hydrogen with metals, alloys and intermetallic compounds [1]. Magnesium is a promising material for reversible hydrogen storage, which is mainly due to the high mass content of hydrogen in MgH_2 (7.6%). However, it has several disadvantages, such as the high enthalpy of formation of the MgH_2 phase, which leads to the sintering of powder particles during hydrogen sorption/desorption (s/d) cycles, and the slow kinetics of these processes, which is caused by a high energy barrier (approx. 1 eV) of the splitting of H_2 molecule on the metal surface and slow diffusion of hydrogen in the MgH_2 phase [2].

To solve these problems, we used powder composites based on Mg–Ni and Mg–Al alloys melted in accordance with the stoichiometric formulas $\text{Mg}_{89}\text{Ni}_{11}$ (eutectic mixture of hcp-Mg phases and intermetallic Mg_2Ni with structural type NiMg_2), $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{30}$ (eutectic mixture of hcp-Mg and bcc- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phases with α -Mn structural type) and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (single-phase intermetallic compound with α -Mn structural type), including those containing additives (10 wt%) of nanocarbon material with graphene-like structure (GLM) with a specific surface of $\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ [3]. In the case of the Mg–Ni alloy, the Mg_2Ni phase can facilitate the splitting of H_2 molecules and provides channels for the transport of H atoms across the $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}$ interface [4]. In the case of the Mg–Al alloy the presence of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ with the α -Mn crystal type cubic structure, which has a common boundary (interface) with the Mg phase, could favor the hydriding of the latter, as probably follows from the results obtained elsewhere [5] using theoretical calculations. Also, the heat-conducting GLM with a high specific surface can prevent sintering of the powder composite particles. The aim of the work was to study the hydrogen s/d performances of the composites including the evolution of their microstructure and phase composition, and to clarify the effects of the intermetallic phases and the GLM additives on hydrogen s/d processes. The composites were prepared via mechanochemical synthesis (high energy ball milling under 30 atm H_2) as described in detail in [4] and [6]. The preparation method used ensures the submicro- and nanostructured hydride forming phases in the composites, which is favorable for increasing the hydrogen s/d rate. The evolution of microstructure and phase composition of the composites was investigated by X-ray diffractometry (XRD), *in-situ* high temperature XRD, high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and electron microdiffraction (EMD). The kinetics of hydrogen sorption and desorption was studied on a Sieverts-type apparatus. Our experimental studies were also combined with quantum chemical (DFT) calculations of hydrogen interaction with nanosized clusters of magnesium and aluminum, including those doped with 3d metals [7–9]. Such a combination were aimed at finding “points of

correlation" between the results obtained in the course of experimental studies and theoretical calculations.

It was shown that the as-ball milled powder composites based on Mg₈₉Ni₁₁ eutectic alloys reveal highly disperse microstructure with the crystallite size of hydride-forming phases smaller than 60 nm, and in a scale of 1 μm the particles of Mg/MgH₂ and Mg₂NiH_{x≤0.3}/Mg₂NiH_{x<4} phases co-existing in a mutual contact. In the case of hydrogen sorption (at 10 atm of H₂ and 290–310°C), the GLM additives decrease the absorption rate of hydrogen by composites, and in the case of desorption (at 1 atm of H₂ and 340–360°C), GLMs practically do not affect the rate of hydrogen release. By mathematical processing of kinetic curves taken at different temperatures using the Avrami-Erofeev equation, we concluded that the desorption presumably proceeds in the kinetic mode ($E_{\text{act}} = 130 \pm 20$ kJ/mol H₂) and its limiting stage is the decomposition reaction phase α-MgH₂. On the contrary, the hydrogen sorption, for which E_{act} is several times lower, proceeds in the diffusion mode. Due to the topological features of the composite microstructure, the effect of the Mg₂Ni phase on the rate of hydrogen sorption and desorption increases, and the presence of the heat-conducting phase Mg₂NiH_x ($x \leq 0.3$) under the conditions used in the study "shades" the positive effect of GLM additives on the rate of hydrogen evolution.

By comparing the results of quantum chemical calculations and qualitative conclusions for systems with a small number of Mg and Al atoms with those for families of larger clusters, we confirm the validity of further extensions of DFT approaches to even larger nanoscale clusters with a higher dopant content. With this respect the results of experimental studies correlate with those obtained in DFT calculations, which show that the rate-limiting stage of the catalytic cycle $\text{Mg}_{17}\text{L} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ for all 3d dopants L = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni is the stage of "dopant cleaning" with the restoration of its catalytic activity by the beginning of each next cycle and that the higher barrier is associated with the movement of the first hydrogen atom. The energy barriers of the rate-limiting stage for Ni are the smallest, and the catalytic activity of the dopant should decrease with decreasing L atomic number, meaning that Ni is the most favorable 3d-catalyst for improving s/d performances of magnesium based composites.

It is known that in contrast to Mg₂Ni, Mg₁₇Al₁₂ undergoes reversible hydrogenolysis during hydrogen s/d processes [6]. With the goal to determine optimal hydrogenation parameters of Mg–Al alloys powder materials with a particle size of 200 μm obtained from alloys Mg₁₇Al₁₂ [6] and Mg₇₀Al₃₀ [10] were subjected to hydrogenation at various temperatures in the range of 20–500°C. Additionally the powder of Mg₁₇Al₁₂ was subjected under reactions with ammonia in the same temperature range. The direct hydriding of the Mg₁₇Al₁₂ powder was found to occur at 390°C, accompanying by its decomposition with the formation of a mixture of MgH₂ with Al. Upon hydrogenation of Mg₇₀Al₃₀ powder, phases MgH₂ and a solid solution of hydrogen in the Mg₁₇Al₁₂ intermetallic are formed only at 420°C. It was shown that using ammonia as a hydriding agent allows a significant lowering (down to 250°C) the temperature at which these phases are formed. The respective hydrogen capacity of the products of hydrogenation with hydrogen of Mg₁₇Al₁₂ and Mg₇₀Al₃₀ powders is 4.0 and 4.4 wt. %. In the samples of hydrogenated alloys obtained by ball-milling in a hydrogen atmosphere, the crystallite size of the MgH₂ phase is 10–15 nm; after heating at a rate of 300°C/min from room temperature to 350°C, it increases up to 55–60 nm. It was shown for the first time that the interaction of the Mg₇₀Al₃₀ alloy with hydrogen proceeds through the formation of the intermetallic phase Mg₂Al₃ and metastable at normal Mg_{0.42}Al_{0.58} phase.

The reported works were performed in accordance with the Russian Federation state task (State registration No AAAA-A19-119061890019-5). AAV, AAA, EEF, PVF, and BPT also acknowledge the support from Russian Foundation for Basic Research (Grant No 19-03-01069).

References

- [1] B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin, M. S. Bocharnikov, Y.Ya. Shimkus, A.M. Kashin, V.A. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, M.V. Lototsky "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46, 13647–13657 (2021).
- [2] P.V. Fursikov, B.P. Tarasov "Hydrogen sorbing magnesium alloys and composites", *Russ. Chem. Bull.*, vol.67, N2, 193–199 (2018).
- [3] B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototsky, and V.A. Yartys "Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.44, 29212–29223 (2019).
- [4] P.V. Fursikov, A.M. Sleptsova, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Arbuzov, I.I. Khodos, E.E. Fokina, V.N. Fokin, and B.P. Tarasov "Phase composition and microstructure of hydrogen sorbing composites of the Mg–Ni eutectic alloy with graphene-like material. *Russ. J. Phys. Chem.*, vol.94, 1011–1016 (2020).
- [5] K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart "DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium", *J. Alloys Compd.*, vol.644, 371–377 (2015).
- [6] V.N. Fokin, P.V. Fursikov, E.E. Fokina, I.I. Korobov, A.M. Fattakhova, B.P. Tarasov "Hydrogenation of Intermetallic Compound $Mg_{17}Al_{12}$ ", *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.64, 1081–1087 (2019).
- [7] O.P. Charkin, A.P. Maltsev "Density functional theory modeling of reactions of addition of H_2 molecules to magnesium clusters $Mg_{17}M$ doped with atoms M of transition 3d elements", *J. Phys. Chem. A*, vol.125, 2308–2315 (2021).
- [8] A.P. Maltsev, O.P. Charkin "Theoretical modeling of addition reactions of an H_2 molecule to $Mg_{17}L$ magnesium clusters doped with 3d-metals", *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.65, N8, 1204–1212 (2020).
- [9] A.P. Maltsev, O.P. Charkin "Theoretical Modeling of Stepwise Addition of H_2 Molecules to Magnesium Clusters Mg_{18} and $Mg_{17}Ni$ ", *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.65, N2, 185–192 (2020).
- [10] V.N. Fokin, P.V. Fursikov, E.E. Fokina, B.P. Tarasov "Hydrogenation of eutectic alloy in the Mg–Al system", *Inorg. Mater.*, vol.57, N3, 234–240 (2021).

Допирование ScSZ твёрдых электролитов оксидом висмута: влияние на фазовый состав и ионную проводимость

А.О. Жигачев, В.В. Родаев, Д.В. Жигачева

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

Bismuth oxide doping of ScSZ solid electrolytes: the effect on phase composition and ionic conductivity

A.O. Zhigachev, V.V. Rodaev, D.V. Zhigacheva

G.R. Derzhavin Tambov State University, Russia, Tambov, Internatsionalnaya str, 33

e-mail: andreyzhig2009@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.46

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

Высокая температура работы ТОТЭ накладывает определенные ограничения на их использование. Высокая температура работы увеличивает время запуска и остановки энергетической установки, предъявляет повышенные требования к коэффициентам термического расширения материалов, используемых в ТОТЭ, и к материалам коннекторов. В связи с этим сейчас существует мощное научное движение, направленное на снижение рабочей температуры ТОТЭ до 600-700 °С, на создание среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ).

Для того, чтобы последние имели высокую эффективность, сравнимую с той, что наблюдается в классических высокотемпературных ТОТЭ, необходимо решить ряд вопросов. Один из них – выбор твёрдого электролита, обладающего достаточной проводимостью при этих температурах, собственной фазовой стабильностью и химической стабильностью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Кроме того, этот электролит должен быть химически устойчив по отношению к материалу электродов.

Один из перспективных материалов, который может выступать в качестве твёрдого электролита в СТ-ТОТЭ, – диоксид циркония, легированный оксидом скандия (ScSZ – Scandia Doped Zirconia). Этот электролит имеет ионную проводимость при 800 °С около 0,1-0,2 См/см, что сравнимо с проводимостью легированного оксида церия и материалов на основе галлата лантана (LSGM) [1-2]. ScSZ электролиты имеют большую фазовую стабильность, чем допированный галлат лантана благодаря более простому химическому составу, уменьшающую склонность к образованию вторичных фаз. ScSZ также имеет преимущество по сравнению с CeO₂, поскольку последний склонен к быстрой деградации в восстановительной атмосфере [3].

ScSZ тоже имеет определённые ограничения, и первое из них связано с высокой ценой оксида скандия. Однако цена материала электролита будет играть всё меньшую

роль по мере перехода к анод-поддерживающим конструкциям ТОТЭ, в которых толщина электролита будет минимальна. Вторая трудность, связанная с использованием ScSZ, – его склонность к спонтанному переходу из высокопроводящей кубической фазы в низкопроводящую ромбоэдрическую при понижении температуры до 500-600 °С – температуры работы СТ-ТОТЭ. Этот фазовый переход не только сопровождается падением проводимости на 1-2 порядка, но и изменением удельного объёма материала, что при запуске/остановке ТОТЭ может приводить к растрескиванию электролита.

Перспективный подход к преодолению этих ограничений ScSZ – введение дополнительных оксидов, стабилизирующих кубическую фазу ZrO_2 , по крайней мере, при температуре работы СТ-ТОТЭ, а желательно и при комнатной температуре. Наиболее распространённая добавка – оксид церия, который вводят в концентрациях близких к 1 %, что позволяет стабилизировать кубическую фазу ZrO_2 [4]. Однако добавление CeO_2 приводит к быстрой деградации свойств электролита в восстановительной атмосфере. Другая распространённая добавка – оксид иттрия, который не вызывает проблем с деградацией свойств со временем, но снижает проводимость электролита. Ещё один допант, который могут использовать для стабилизации свойств ScSZ – оксид [5]. Он ограниченно растворим в решётке ZrO_2 и выступает скорее в качестве добавки, облегчающей спекание, меняющей конфигурацию зеренных границ и способствующих перераспределению кислородных вакансий в объеме зерна. В применении Bi_2O_3 в качестве добавки есть ещё много неопределённостей: его влияние на фазовый состав и проводимость. В настоящей работе мы провели исследование роли небольших добавок (до 1 мол. %) Bi_2O_3 на фазовый состав и ионную проводимость ScSZ в диапазоне температур.

Данные по фазовому составу приведены на рисунке 1, вертикальная линия показывает положение пика нежелательной ромбоэдрической фазы. Наименьшее количество ромбоэдрической фазы содержалось в образцах 10Sc0,5Bi и 10Sc1Bi, спеченных при 1300 °С – около 5 %. Повышение температуры спекания до 1500 °С приводит к росту доли нежелательной фазы до 10-15 %. Эта тенденция согласуется с ранее опубликованными наблюдениями.

В таблице 1 приведены данные по ионной проводимости допированных образцов. Проводимость образцов, спечённых при 1500 °С, выше, чем у спечённых при 1300 °С, что отличается от результатов, показанных ранее в литературе [5]. В целом, допирование оксидом висмута повышает ионную проводимость при 600 °С и снижает при 800 °С.

Полученные нами результаты показывают, добавление оксида висмута позволяет повысить ионную проводимость, но при максимальной проводимости наблюдалось и наибольшая концентрация ромбоэдрической фазы. Таким образом, использование оксида висмута для изготовления допированных ScSZ электролитов для СТ-ТОТЭ не позволяет получить целевых служебных свойств.

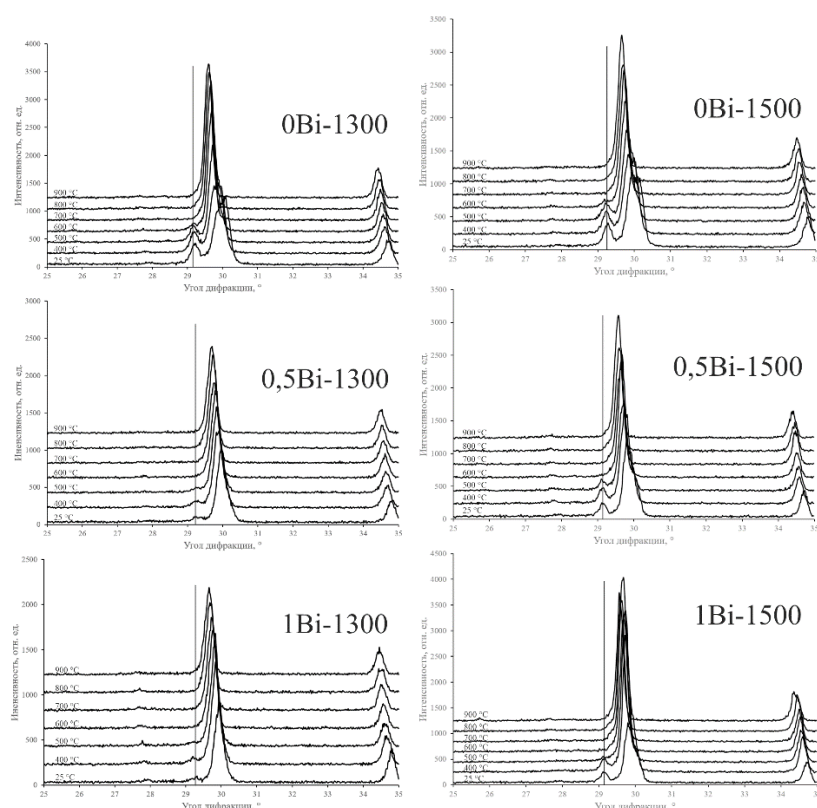


Рисунок 1 – Фазовый состав Bi-ScSZ электролитов

Таблица 1. Ионная проводимость ScSZ электролитов, допированных Bi₂O₃

Электролит	Ионная проводимость, См/см	
	600 °C	800 °C
10Sc0Bi-1300	0.0035	0.041
10Sc0,5Bi-1300	0.0102	0.108
10Sc1Bi-1300	0,0095	0,097
10Sc0Bi-1500	0,0142	0,136
10Sc0,5Bi-1500	0,0161	0.123
10Sc1Bi-1500	0,0178	0,117

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00634 и № 18-29-17047.

Литература

- [1] F. Wang, Y. Lyu, D. Chu, Z. Jin, G. Zhang, D. Wang, "The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature", Mater. Sci. Technol., vol. 35, N13, pp. 1551–1562 (2019).
- [2] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review", Prog. Mater. Sci., vol. 72, pp. 141–337 (2015).
- [3] A.M. Abdalla, S. Hossain, A.T. Azad, P.M.I. Petra, F. Begum, S.G. Eriksson, A.K. Azad, "Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review", Renew. Sust. Energ. Rev., vol. 82, pp. 353-368 (2018).
- [4] Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura, O. Yamamoto, "From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system", J. Alloys Compd., vol. 408, pp. 518–524 (2006).
- [5] M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, "Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties", Solid State Ionics, vol. 158, pp. 215–223 (2003).

Взаимодействие паровой фазы метанола со структурой протонпроводящей мембраны Nafion® 212

А.А. Засыпкина¹, Р.М. Меншарапов¹, Д.Д. Спасов^{1,2}, Н.А. Иванова¹, С.Н. Малахов¹

¹НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Interaction of the vapor phase of methanol with the structure of the proton-conducting membrane Nafion® 212

A.A. Zasypkina¹, R.M. Mensharapov¹, D.D. Spassov^{1,2}, N.A. Ivanova¹, S.N. Malakhov¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", 123098, Moscow, Akademika Kurchatova sq., 1

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

e-mail: adelinazasypkina@yandex.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.47

При разработке топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ) важным является повышение надежности их функционирования в условиях арктических температур окружающей среды. Основной проблемой в данном случае выступает деградация компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) под действием низких температур, вызванная отвердеванием воды в циклах запуска-рабочий режим-остановка [1]. На решение данной проблемы направлены различные сценарии холодного пуска и остановки топливного элемента. Так, например, осуществляется предварительная продувка инертным газом с целью осушения мембраны и удаления избытка воды, что, однако, значительно увеличивает время пуска ТЭ и его выхода на рабочие характеристики [2]. Также рассматривается новая стратегия холодного пуска, в которой устойчивость МЭБ к воздействию низких температур обеспечивается введением в объем в качестве антифриза паров спирта методом насыщения потока водорода в увлажнителе при заданной температуре [3]. В данном случае удастся значительно сократить время пуска топливного элемента и вдвое повысить срок его службы в условиях отрицательных температур окружающей среды. Исследования ТЭ с прямым окислением спиртов также показали преимущества введения метанола в МЭБ в виде паров, по сравнению с жидкостью, что повышает производительность устройства, а также снижает кроссовер-эффект [4]. В случае использования жидкой фазы метанола в объеме МЭБ необходимо отметить частичное снижение прочности и растворение твердополимерных мембран Nafion, наиболее часто входящих в состав мембранно-электродных блоков топливных элементов, что показали исследования после уравнивания в смесях вода-метанол при различных температурах (до 80°C) [5]. В случае использования паров метанола данные процессы удастся в значительной степени уменьшить или даже предотвратить. В настоящее время в литературе известны работы, которые рассматривают влияние метанола на структуру мембран, в частности [6], однако в данном случае применяется только насыщение мембраны методом погружения в водно-метанольную смесь.

В работе рассмотрено воздействие метанола непосредственно на структуру мембран Nafion® 212 толщиной 50 мкм. Для регистрации спектров использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с НРВО-приставкой iD5 ATR. Метанол подавался в МЭБ в виде паров вместе с потоком водорода. При этом состав водно-метанольной смеси для насыщения потока водорода одинаков и составлял 10 масс. % метанола в воде. Насыщение мембран проводилось при нагреве увлажнителя до 50°C, что аналогично условиям насыщения МЭБ в нашем предыдущем исследовании повышения устойчивости МЭБ к воздействию низких температур за счет введения паров метанола [7]. Время насыщения мембран в жидкой смеси составляло 20 минут аналогично [6]. В случае использования насыщения мембран из газовой фазы длительность насыщения составляла 1 час, что приближено к длительности испытаний МЭБ [7].

Полученные ИК-спектры образцов представлены на рис. 1. Содержание влаги в свободном состоянии для мембран, насыщенных из жидкой фазы практически идентично для воды/водно-метанольной смеси, и выше, чем для мембран, насыщенных из газовой фазы (пики 3220-3450 см^{-1}). Пики 2840-2960 см^{-1} характеризуют содержание в мембранах метанола и отсутствуют в случае использования воды для насыщения мембран. Таким образом, в данном случае использование водно-метанольной смеси повышает общую влагоемкость мембраны не более, чем на 15 %, что было показано ранее в [7], то есть влагоемкость мембраны, набухшей в 10 масс. % смеси вода-метанол составляет 25.6 масс. %, а в воде 22.4 масс. %. Содержание свободного метанола в мембране также выше для мембран, насыщенных водно-метанольной смесью из жидкой фазы. Для сравнения на рис. 1 (кривая 3) представлен спектр мембраны, насыщенной водой, где пик метанола отсутствует (1015 см^{-1}).

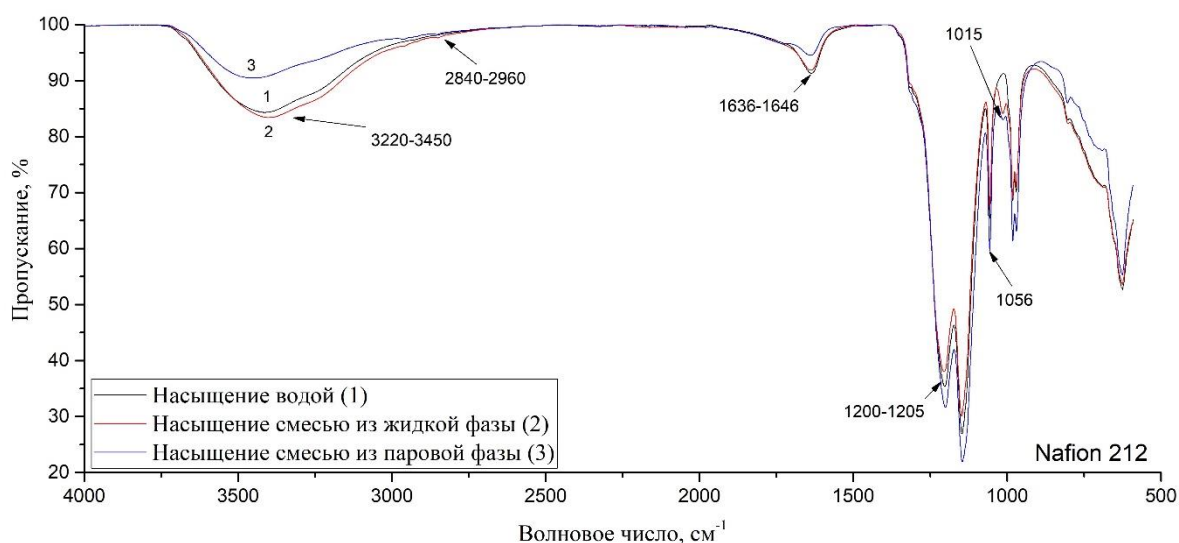


Рисунок 1 – ИК-спектры от 4000 до 500 см^{-1} для мембран Nafion® 212, насыщенных метанолом в различных условиях

При рассмотрении пиков, характеризующих взаимодействие метанола с гидрофильным доменом мембран (1055 и 803 см^{-1}), отмечается рост интенсивности пика для мембран, насыщенных водно-метанольной смесью из паровой фазы, по сравнению с мембранами, насыщенными из жидкой фазы, а также их большее смещение относительно мембраны, насыщенной водой. Это говорит о большем количестве метанола, связанного со структурой мембран в гидрофильных доменах, что также приводит к растяжению доменов и росту каналов передачи протонов. Данный эффект снижает сопротивление мембран, что отражается также на снижении поляризационного сопротивления в случае использования водно-метанольной смеси

по сравнению с водой. В области, характеризующей взаимодействие метанола с гидрофобной структурой мембран Nafion на рис. 1 (пики 1636-1646 см^{-1} и 1200 см^{-1}), наблюдается большой сдвиг пика для мембран, насыщенных из жидкой фазы. Преимущественное распределение метанола по гидрофобному домену приводит к его перетеканию по мембране и так называемому кроссовер-эффекту, что негативно отражается на производительности ячейки ТЭ [6]. В случае использования метода насыщения мембраны водно-метанольной смесью из паровой фазы с потоком водорода данного процесса не наблюдается, что в значительной степени снижает кроссовер-эффект. Полученные нами данные подтверждаются проведенными ранее исследованиями ТЭ с прямым окислением метанола [4], в которых авторы делают вывод о снижении кроссовер-эффекта метанола через мембрану в случае использования паров метанола.

Таким образом, использование метода введения паров метанола в ячейку ТЭ с потоком водорода позволяет увеличить влагоемкость и протонную проводимость мембран, а также уменьшить кроссовер-эффект, по сравнению с мембранами, насыщаемыми водой, что в целом позволяет повысить производительность мембраны, а, следовательно, и топливной ячейки в целом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23030), а также в рамках выполнения научно-исследовательских работ в НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1919 от 25.09.2020).

Литература

- [1] Z. Zhan, H. Zhao, P. C. Sui, P. Jiang, M. Pan, and N. Djilali, "Numerical analysis of ice-induced stresses in the membrane electrode assembly of a PEM fuel cell under sub-freezing operating conditions.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, N9, pp.4563-4582 (2018).
- [2] Y. Luo, B. Jia, K. Jiao, Q. Du, Y. Yin, H. Wang, J. Xuan, "Catalytic hydrogen-oxygen reaction in anode and cathode for cold start of proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.40, N32, pp.10293-10307 (2015).
- [3] G. N. Voloshchenko, A. A. Zasyapkina, and D. D. Spasov, "Model Study of a Cold Start of a Power Plant Based on a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in the Conditions of Arctic Temperatures.", *Nanotechnologies Russ.*, vol. 15, N3–6, pp.326-332, (2020).
- [4] R. K. Mallick, S. B. Thombre, and N. K. Shrivastava, "Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review.", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp.51-74, (2016).
- [5] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, "Dissolution of Nafion® membrane and recast Nafion® film in mixtures of methanol and water.", *J. Power Sources*, vol.126, N1-2, pp.41-45 (2004).
- [6] C. -E. Tsai, B. J. Hwang, "Intermolecular interactions between methanol/water molecules and Nafion™ membrane: an infrared spectroscopy study." *Fuel cells*, vol.7, N5, pp.408-416 (2007).
- [7] N. A. Ivanova, D. D. Spasov, S. A. Grigoriev, R. A. Kamyshinsky, G. S. Peters, R. M. Mensharapov, S. A. Seregina, P. Millete V. N. Fateev, "On the influence of methanol addition on the performances of PEM fuel cells operated at subzero temperatures.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46, N34, pp.18116-18127 (2021).

Синтез и свойства $\text{Bi}^{3+}/\text{La}^{3+}$ замещенных молибдатов кальция и стронция

А.В. Климова^{1,2}, З.А. Михайловская^{1,2}, А.Ю. Судакова¹, Е.С. Буюнова¹

¹ УрФУ, 620026, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Куйбышева, д.48

² ИГГ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Ак. Вонсовского, д.15

Synthesis and properties of $\text{Bi}^{3+}/\text{La}^{3+}$ calcium and strontium molybdates

A.V. Klimova^{1,2}, Z.A. Mikhaylovskaya², A.U. Sudakova¹, E.S. Buyanova¹

¹ Ural Federal University, 620026, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Kuibysheva, 48

² IGG UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Academician Vonsovsky, 15

e-mail: bbgiiyongchy@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.48

В настоящее время полифункциональность свойств материалов со структурой шеелита ABO_4 [1] обеспечивает к ним перманентный интерес. Так, вещества со структурой шеелита применяются в качестве фотокатализаторов, пигментов, твердотельных лазеров, сцинтилляционных детекторов, СВЧ-диэлектриков и ионных проводников [2, 3]. Свойства этих соединений зависят от природы легирующих добавок, условий и методов синтеза и места допирования. Одним из наиболее популярных способов изменения свойств шеелитоподобных соединений является замещение в подрешетку А трехвалентными катионами металлов Me^{3+} [4]. В данном случае возможен механизм компенсации заряда за счет образования катионных вакансий ($\text{A}_{1-3x}\text{M}_{2x}\Phi_x\text{BO}_4$) [4]. Катионные вакансии (Φ) и их упорядочение могут оказывать влияние не только на структуру, но также и на физические и химические свойства. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны замещенные висмутом и лантаном молибдаты стронция и кальция, имеющие структуру шеелита.

В рамках исследования твердофазным методом получены серии твердых растворов состава: $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{1-3x}\text{La}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{1-3x}\text{La}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$, где Φ -вакансия. Синтез проводили по стандартной керамической технологии с отжигом в несколько стадий в диапазоне 923–1198 К и промежуточным перетиранием с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА.

Определены концентрационные границы области гомогенности полученных твердых растворов: $0.025 \leq x \leq 0.275$ для $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ и $0.025 \leq x \leq 0.15$ для $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{La}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$. Все полученные твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a) при $0.05 \leq x \leq 0.15$. При дальнейшем увеличении концентрации висмута ($0.15 \leq x \leq 0.225$) на дифрактограмме появляются дополнительные пики, относящиеся к сверхструктурному упорядочению, связанному с селективным заселением атомами висмута одной из А-позиций в ячейке [5]. Для всех полученных составов был проведен денситометрический анализ. Результаты определения плотности показали близость экспериментальных и рентгенографических данных, что подтвердило процесс замещения лантана и висмута в катионную

подрешетку и вакансионный характер допирования. Показано, что введение допанта приводит к снижению плотности полученных сложных оксидов.

Общая электропроводность допированных твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии на двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур 673–1173 К в режиме охлаждения. На рисунке 1 представлены годографы импеданса при различных температурах. Представленный вид зависимостей характерен для всех исследуемых составов. По полученным данным построены графики температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах (см. рисунки 2–3). Данный вид зависимостей характерен для всех полученных составов.

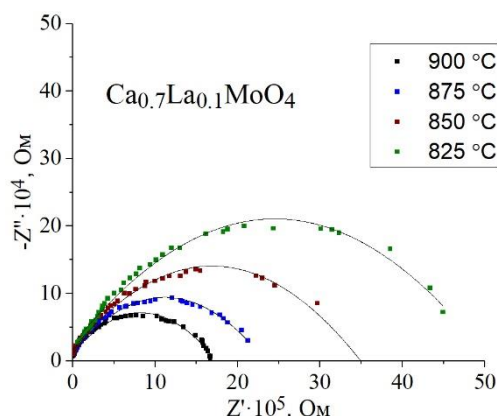


Рисунок 1 – Годографы импеданса состава $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{MoO}_4$ при различных температурах

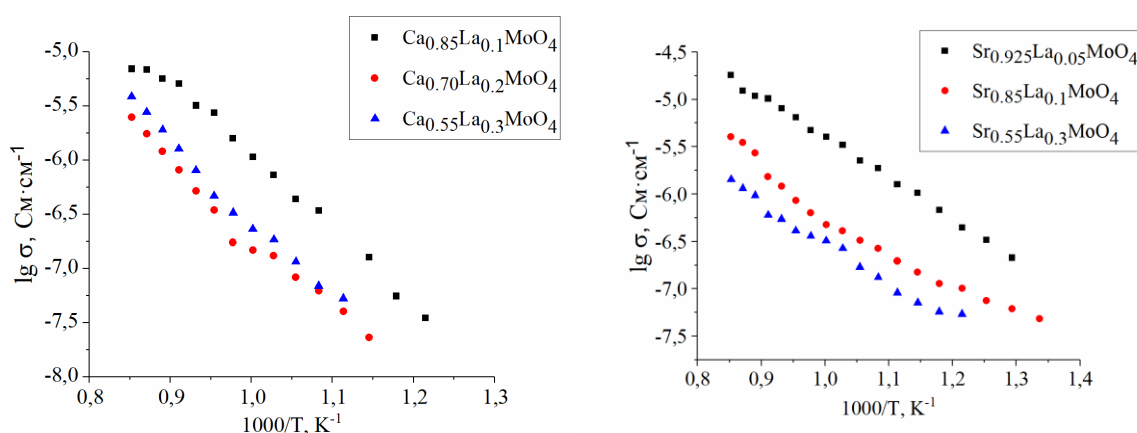


Рисунок 2 – Температурная зависимость электропроводности для систем $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{La}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$

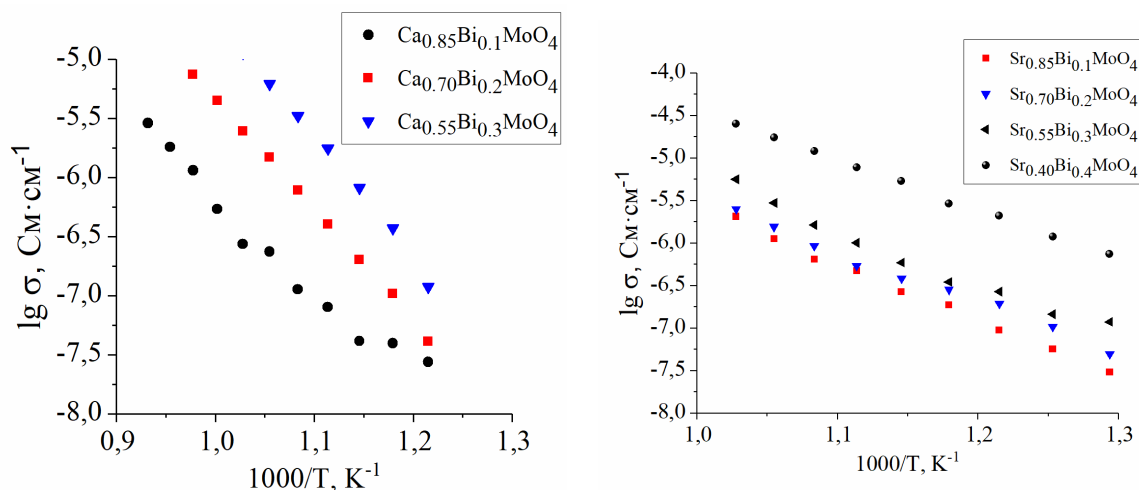


Рисунок 3 – Температурная зависимость электропроводности систем $(\text{Ca/Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$

Было обнаружено снижение электропроводности образцов допированных лантаном вследствие уменьшения подвижности ионов кислорода из-за внедрения в структуру ионов лантана. С увеличением концентрации лантана возрастает вероятность образования временной связи La-O, в результате чего уменьшается подвижность иона кислорода и, следовательно, наблюдается снижение электропроводности.

Молибдаты стронция и кальция замещенные висмутом демонстрируют возрастание электропроводности по сравнению с матричными соединениями CaMoO_4 и SrMoO_4 . Электропроводность составов возрастает с увеличением содержания висмута в образцах. Данный эффект может быть связан с уменьшением энергии активации за счет $\text{Bi } 6s^2$ неподеленной электронной пары и значительным искажением MoO_4 полиэдров, за счет которого возрастает подвижность ионов кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-73-10048.

Литература

- [1] V. B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, M. S. Mykhaylyk, D. Wahl, "Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations.", *J. Appl. Phys.*, vol.97, pp. 083523 (2005).
- [2] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon, "Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO_4 and $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$.", *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, vol.63, pp. 593-598 (1996).
- [3] R. Kunzel, N. K. Umisedo, E. Okuno, E. M. Yoshimura, A. P. de A. Marques, "Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of SrMoO_4 powders.", *Ceram. Int.*, vol.46, N10, pp.15018-15026 (2020).
- [4] J. Guo, C. A. Randall, D. Zhou, G. Zhang, C. Zhang, B. Jin, H. Wang, "Correlation between vibrational modes and dielectric properties in $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x)\text{MoO}_4$ ceramics.", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol.35, pp.4459-2264 (2015).
- [5] Z. A. Mikhaylovskaya, I. Abrahams, S. A. Petrova, E. S. Buyanova, N. V. Tarakina, D. V. Piankova, M. V. Morozova, "Structural, photocatalytic and electroconductive properties of bismuth-substituted CaMoO_4 .", *J. Sol. State Chem.*, vol.291, pp.121627 (2020).

Диметиловый эфир как замена метанола в низкотемпературных топливных элементах

М.С. Кубанова

*ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Ростовская обл., ул.
Просвещения, д.132*

Dimethyl ether as a substitute for methanol for low temperature fuel cells

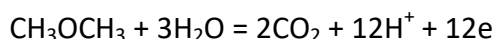
M.S. Kubanova

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Rostov
region, Prosveshcheniya, 132*

e-mail: kubanova_mc@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.49

В связи со складывающейся экологической обстановкой в мире, в частности проблемой глобального потепления, в последние десятилетия происходит активный переход от традиционных нефтяных источников топлива на альтернативные. Наиболее перспективными мобильными источниками энергии являются топливные элементы. Но широкому применению, например, метанольных топливных элементов препятствует ряд проблем, таких как токсичность метанола, кроссовер через мембрану в катодное пространство, отравление электрода продуктами неполного окисления и др. В связи с этим в качестве замены метанола предлагается использовать диметиловый эфир (ДМЭ). ДМЭ – широко используется как пропеллент в аэрозолях, нетоксичен, не имеет С-С связи, что облегчает его полное окисление до CO_2 . Примерно с середины 1990-х годов ДМЭ используется как заменитель дизельного топлива в двигателях внутреннего сгорания. А с 2000-х г. ДМЭ активно рассматривается учеными, как топливо в топливных элементах [1-6], поскольку полное окисление одной молекулы ДМЭ до CO_2 высвобождает 12 электронов.



Но для непосредственного использования ДМЭ в качестве топлива в топливных элементах необходимо изучить механизм адсорбции и электроокисления ДМЭ на различных катализаторах. Поведение ДМЭ на монокристаллических платиновых электродах Pt(111) и Pt(100) в сернокислых растворах было исследовано в работах [7-8]. Ранее нами была изучена адсорбция и электроокисление ДМЭ на Pt/Pt электроде в сернокислых растворах [9]. Последние работы посвящены поведению ДМЭ на би- и триметаллических электродах [10-12].

Установлено, что на платиновых электродах окисление ДМЭ идет с образованием побочных продуктов реакции, которые замедляют общую скорость процесса. Поэтому необходим подбор таких катализаторов, на которых образование побочных продуктов реакции не будет влиять на скорость окисления ДМЭ. Большой интерес также представляет изучение электроокисления ДМЭ в различных средах, не только в кислых, но и щелочных, и нейтральных.

Литература

- [1] Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene, «Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel», *J. Power Sources*, 156, 497-511, (2006).
- [2] G. Kerangueven, C. Coutanceau, E. Sibert, J.-M. Leger, C. Lamy, «Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells», *J. Power Sources*, 157, 318-324, (2006).
- [3] Jung-Han Yoo, Hoo-Gon Choib, Chan-Hwa Chunga, Sung Min Choa, «Fuel cells using dimethyl ether», *J. of Power Sources*, 163, 103–106, (2006).
- [4] Pilwon Heo, Masahiro Nagao, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino, «Direct Dimethyl Ether Fuel Cells at Intermediate Temperatures», *J. Electrochem. Soc.*, 155(1), 92-95, (2008).
- [5] A. Vassilieva, J. O. Jensen, Q. Lia, C. Pana, L. N. Cleemanna, T. Steenberg, H. A. Hjulerb and N. J. Bjerruma, «A Direct DME High Temperature PEM Fuel Cell», *J. Electrochem. Soc.*, 50(2), 869-876, (2012).
- [6] Qing Li, Gang Wu, Christina M. Johnston, Piotr Zelenay, «Direct Dimethyl Ether Fuel Cell with Much Improved Performance», *Electrocatalysis*, 5, 310-317, (2014).
- [7] Leilei Lu, Geping Yin, Yujin Tong, Yi Zhang, Yunzhi Gao, Masatoshi Osawa, Shen Ye, «Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part I: Pt(111)», *J. Electroanal. Chem.* 619(620), 143–151, (2008).
- [8] Leilei Lu, Geping Yin, Yujin Tong, Yi Zhang, Yunzhi Gao, Masatoshi Osawa, Shen Ye, «Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part II: Pt(1 0 0)», *J. Electroanal. Chem.*, 642, 82–91, (2010).
- [9] E.Y. Votchenko, M.S. Kubanova, N.V. Smirnova, O.A. Petrij, «Adsorption and electrooxidation of dimethyl ether on platinized platinum electrode in sulfuric acid solution», *Russian J. of Electrochem.*, 46(2), 212-217, (2010).
- [10] V.A. Grinberga, N.A. Maiorovaa, A.A. Pasynskii, V.V. Emetsa, A.A. Shiryaev, V.V. Vysotskii, V.K. Gerasimova, V.V. Matveeva, E.A. Nizhnikovskii, and V.N. Andreev, «Nanostructured catalysts for direct electrooxidation of dimethyl ether based on Bi- and trimetallic Pt–Ru and Pt–Ru–Pd alloys prepared from coordination compounds», *Russian J. of Coordination Chemistry*, 43(4), 206-212, (2017).
- [11] Luke T. Roling, Jeffrey A. Herron, Winny Budiman, Peter Ferrin, Manos Mavrikakis, «Dimethyl ether electro-oxidation on platinum surfaces», *Nano Energy*, 29, 428-438, (2016).
- [12] B. Gavriel, R. Sharabi, and L. Elbaz, «Direct Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Pt–Cu Nanochains». *ChemSusChem*, 10(15), 3069-3074, (2017).

Особенности электроэрозионной обработки токовых коллекторов ТОТЭ из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 H

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

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

Peculiarities of electrical discharge machining of Crofer 22 H stainless steel interconnect for SOFC applications

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

Osipyanyan Institute of Solid State Physics, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academica Osipyana st., 2

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.50

Электроэрозионная обработка часто используется для изготовления металлических деталей сложной конфигурации, поскольку позволяет добиваться максимальной точности размеров и не зависит от твердости и вязкости обрабатываемого материала. В процессе электроэрозионной обработки на поверхности металлической заготовки возникают точечные микровзрывы, что приводит к появлению характерных неровностей микрорельефа поверхности, а также науглероживанию приповерхностного слоя. Данная работа была посвящена исследованию влияния режимов изготовления деталей токовых коллекторов из стали Crofer 22 H методом электроэрозии на микроструктуру, состав приповерхностного слоя, а также основную эксплуатационную характеристику токовых коллекторов - удельное поверхностное сопротивление ρ_{ASR} .

Методами электронной микроскопии, EDX, XRD было показано, что после электроэрозионной обработки меняется состав поверхностного слоя Crofer 22 H. Толщина измененного слоя увеличивается с ростом силы тока в процессе обработки. Так при $I = 10$ А толщина слоя составляет порядка 30 мкм. Измененный слой преимущественно состоит из смеси карбидов Fe_3C , $Fe_{2.5}C$ и $Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$. Наличие углерода в слое связано с переносом материала графитового электрода-инструмента и разложением смазочно-охлаждающей жидкости, подаваемой на стальные образцы, в момент пробоя.

После эрозионной обработки на образцы наносили электропроводные защитные покрытия на основе металлического никеля толщиной 8 мкм [1], так как токовые коллекторы из нержавеющей хромистой стали используются только с защитными покрытиями. Покрытия должны препятствовать нежелательной диффузии хрома к поверхности в процессе работы токового коллектора в окислительной атмосфере катодной камеры ТОТЭ. Для измерения удельного поверхностного сопротивления собирали симметричные ячейки переходов:

|Crofer 22 H после эрозионной обработки с покрытием | - $(La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ - катод) -
|Crofer 22 H после эрозионной обработки с покрытием |

Результаты исследования временных зависимостей $R_s(t)$ в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ на воздухе при температуре 850°C и постоянной подаче тока

плотностью 0.5 A/cm^2 представлены на рисунке 1. Повышение рабочего тока при эродировании приводит к увеличению сопротивлений контакта ферритная сталь с покрытием – катод, а вид зависимостей имеет схожий характер: сопротивление со временем уменьшается. Уменьшение сопротивления с течением времени объясняется изменением состава защитного покрытия вследствие взаимной диффузии на переходе сталь – покрытие с образованием слоя проводящих оксидов на основе магнетита [2].

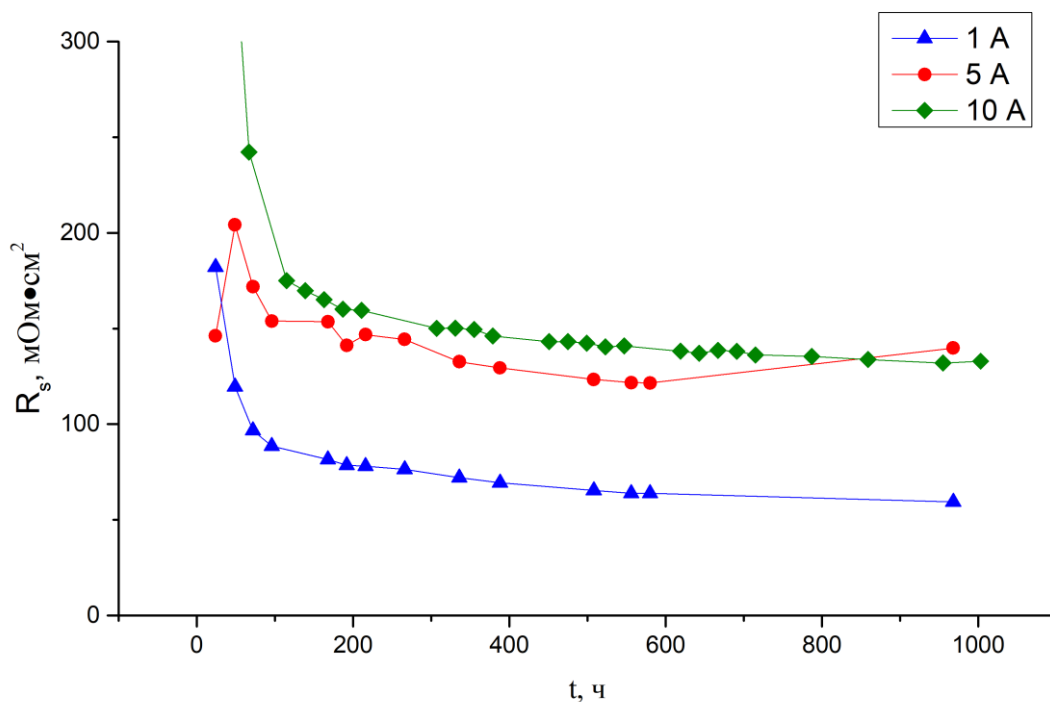


Рисунок 1 – временные зависимости величин удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 Н после эрозионной обработки с покрытием - $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ - катод) под токовой нагрузкой 0.5 A/cm^2 при температуре 850°C на воздухе.

Полученные значения $R_s(t)$ для токовых коллекторов из Crofer 22 Н с защитными покрытиями на порядок выше, чем без электроэрозионной обработки, что говорит о том, что толщина измененного карбидного слоя вносит существенный вклад в общее сопротивление перехода. Решением данной проблемы может быть удаление измененного слоя с поверхности стали, например, химическим травлением непосредственно перед нанесением защитного покрытия.

Литература

- [1] Н.В.Деменева, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин, Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях», *Электрохимия*, 52 (7), 759 – 766 (2016).
- [2] N.V. Demeneva, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors», *Materials Letters*, Vol. 240, 201–204(2019).

Электрофоретическое осаждение твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ на никель-керметных анодных подложках с металлизацией их поверхности слоем платины или серебра

Е.Г. Калинина^{1,2}, Д.С. Русакова², К.С. Шубин³, Е.Ю. Пикалова^{2,3}

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

²УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

³ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

Electrophoretic deposition of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid state electrolyte on nickel-cermet anode substrates with metallization of their surface with platinum or silver layer

E.G. Kalinina^{1,2}, D.S. Rusakova², K.S. Shubin³, E.Yu. Pikalova^{2,3}

¹Institute of Electrophysics UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Amundsena, 106

²UrFU, 620002, Yekaterinburg, Mira, 19

³Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Akademicheskaya, 20

e-mail: e.pikalova@list.ru

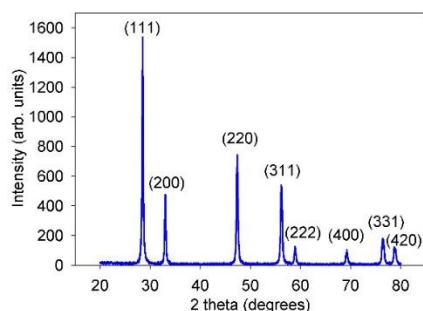
10.26201/ISSP.2021/FC.51

В настоящее время разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) направлена на снижение рабочей температуры до 600 °С, что в свою очередь инициирует поиск новых материалов, создание конструкций ячейки с тонкопленочным твердым электролитом на несущих пористых анодах, катодах или металлической подложке. Переход к конструкции с тонкопленочным электролитом влечет за собой поиск недорогих и производительных методов их формирования, среди которых наиболее привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [1, 2], позволяющий с достаточно высокой скоростью осаждать покрытия на подложках различного состава, пористости, размера и любой формы. Основным требованием успешной реализации ЭФО является наличие проводимости подложки, на которую происходит осаждение электролитного покрытия. Достаточно высоким уровнем проводимости при комнатной температуре обладают катодные подложки, что, несомненно, обеспечивает непосредственное проведение ЭФО. Однако, при низких температурах эксплуатации ТОТЭ, неблагоприятное влияние активационной поляризации катода на снижение мощности ТОТЭ увеличивается более существенно по сравнению с другими функциональными слоями [3]. В этом смысле предпочтительнее использовать конструкции ТОТЭ с несущим пористым анодом. Однако непосредственное формирование плотного тонкослойного покрытия электролитного материала методом ЭФО на поверхности никель-керметного анода невозможно ввиду отсутствия поверхностной проводимости. Данная проблема решается многими исследователями, а именно, предлагается создание на поверхности непроводящей подложки проводящий подслой, например, графита или проводящего полимера – полипиррола. Также используют восстановление анодных подложек в атмосфере водорода. Другим вариантом выступает непосредственное ЭФО на поверхность

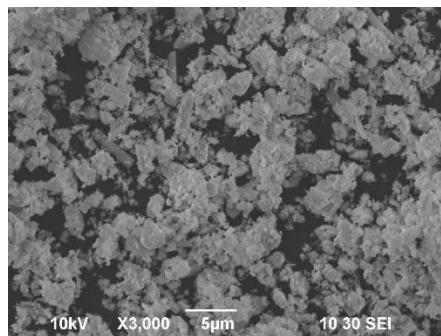
анодных подложек с высокой пористостью до $\sim 70\%$, в том числе с применением нанесения платины с противоположной стороны подложки.

Настоящая работа посвящена развитию метода электрофоретического осаждения, предложенного нашей группой, для ЭФО тонкопленочного твердого электролита на непроводящие анодные подложки с металлизацией их поверхности слоем платины или серебра. Мы представляем полный цикл реализации процесса ЭФО – от приготовления суспензий, особенностей электрофоретического формирования тонкопленочного электролита до изучения электрических свойств твердого электролита на пористом аноде. Предложены такие варианты по созданию проводимости пористой непроводящей анодной подложки из никелевого кермета как модификация её поверхности путем нанесения платинового подслоя на её переднюю поверхность, непосредственно под осаждаемую пленку, и инфильтрация в пористую структуру анода-подложки водного раствора нитрата серебра с последующим центрифугированием и отжигом для получения проводящего подслоя серебра. Металлизация поверхности позволяет в дальнейшем выполнять несколько последовательных циклов осаждения-спекания электролитной пленки до достижения требуемой ее толщины при сохранении проводимости подложки в условиях ЭФО. Данный метод позволяет также реализовать осаждение и многослойных электролитов.

В данной работе проводилось осаждение электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) на NiO-SDC анодной подложке. Электролит был синтезирован глицин-цитратным методом. Полученный порошок был отожжен на воздухе при температуре 900°C в течение 5 часов. Удельная поверхность порошка SDC, определенная методом БЭТ, составляла $12\text{ м}^2/\text{г}$. Согласно данным рентгенофазового анализа (Рис. 1а) порошок SDC был однофазным (кубическая структура, пространственная группа Fm-3m) с параметром решетки $a = 5.4305(1)\text{ \AA}$. По данным электронной микроскопии морфология микроразмерного порошка представлена в виде крупных нерегулярных агрегатов размером $\sim 2 - 4\text{ мкм}$, состоящих из более мелких частиц (Рис. 1б).



(а)



(б)

Рисунок 1 – Микроразмерный порошок SDC: рентгенограмма (а), морфология частиц по данным СЭМ (б)

В работе использовали две партии пористых анодных подложек NiO-SDC (54/46 вес. %), отличающиеся различными температурами спекания, которые были изготовлены одноосным полусухим прессованием под давлением 6 МПа. Первая партия подложек была спечена при температуре 1400°C в течение 2 часов на воздухе. Вторая партия подложек была спечена при температуре 1300°C , 2 часа на воздухе. Спеченные анодные подложки полировали с помощью шлифовального круга с алмазным покрытием, а затем обрабатывали в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте для очистки поверхности и отжигали при температуре 900°C в течение 1 часа. Относительная плотность анодных подложек определяли путем взвешивания и измерения геометрических размеров: для первой партии она составила 72-74% от теоретического значения, для второй партии – 58-60 %.

Для проведения ЭФО тонкопленочного покрытия SDC на поверхности пористых анодных подложек был сформирован проводящий подслой в двух вариантах: первый вариант – нанесение мелкодисперсной платины из суспензии в изопропанол (масса $\sim 13,3$ мг/см², толщина ~ 20 мкм) с последующей сушкой и отжигом при температуре 900 °С, 1 час; второй вариант- инфильтрация водного раствора нитрата серебра в пористую структуру анода с последующим центрифугированием (2500 об/мин, 1 мин) и отжигом при температуре 800 °С, 1 час с образованием серебряного подслоя (суммарная масса серебра за три цикла импрегнирование-центрифугирование-отжиг составила 83,7 мг/см²).

На поверхность анодной подложки с нанесенным подслоем платины выполняли ЭФО слоя электролита SDC (режим ЭФО: напряжение 100 В, время 2 мин) путем последовательного проведения четырех циклов осаждение-спекание с увеличением суммарной толщины электролита до 32,7 мкм при проведении финального спекания при температуре 1500 °С, 5 часов. Из данных анализа поперечного сечения структуры SDC/Pt/NiO-SDC следует что после финального спекания была сформирована зернистая структура электролита SDC с закрытой пористостью. Общая электрическая проводимость пленки электролита SDC, оцененная методом импедансной спектроскопии, имела ту же энергию активации, что и для плотного образца электролита SDC, спеченного при температуре 1600 °С. Значение проводимости пленки SDC было промежуточным между значениями проводимости компактных образцов SDC различной плотности, спеченных при 1550 °С (94 % от теор.) и 1600 °С (97 % от теор.), что можно объяснить наличием закрытой пористости в пленке SDC даже после спекания при 1500 °С. Установлено, что по данным EDX-анализа на поверхности и во всем объеме электролита не было обнаружено присутствие платины, имеются только элементы электролита SDC в количестве, близком к номинальному: Ce – 28 ат.%, Sm – 7 ат. %, O – 65 ат. %. Также было показано, что при спекании (1500 °С, 5 часов) структуры SDC (6 мкм)/Ag/NiO-SDC по данным EDX-анализа на поверхности покрытия SDC не было обнаружено Ag. Можно заключить, что использование подслоев Pt и Ag на поверхности пористых анодных подложек является перспективным способом создания проводимости поверхности подложек, который позволяет выполнять несколько циклов осаждения-спекания при сохранении проводимости подложки в условиях ЭФО, немаловажным является и то, что не была обнаружена диффузия этих металлов в слой электролита SDC.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 20-03-00151. Исследование электрокинетических характеристик суспензий выполнено в рамках государственного задания (тема № АААА-А19-119061090040-7). Работа была частично выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”), ИЭФ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Литература

- [1] E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina, “Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol.116, pp.109440 (2019).
- [2] E.G. Kalinina, E.Y. Pikalova, “New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology: Theoretical approaches, experimental solutions and development prospects”, *Russ. Chem. Rev.*, vol.88, N12, pp.1179-1219 (2019).

[3] S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, "Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Russ. Chem. Rev.*, vol.82, N7, pp.686-700 (2013).

Кислородный обмен и электрохимическая активность $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Е.А. Филонова¹, Т.Ю. Максимчук^{1,2}, В.А. Садыков^{3,4}, Е.М. Садовская^{3,4},
Н.Ф. Еремеев³, А.А. Кольчугин², Е.М. Гусева¹, Н.С. Пикалова^{1,2}, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

²ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

³Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-кт Акад. Лаврентьева, д. 5

⁴НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д.2

Oxygen exchange and electrochemical performance of $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Е.А. Filonova¹, Т.Ю. Maksimchuk^{1,2}, V.A. Sadykov^{3,4}, Е.М. Sadovskaya^{3,4}, N.F. Eremeev³, A.A. Kolchugin², Е.М. Guseva¹, N.S. Pikalova^{1,2}, E.Yu. Pikalova^{1,2}

¹UrFU, 620002, Yekaterinburg, Mira, 19

²Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg,
Akademicheskaya, 20

³Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Akad. Lavrentieva, 5

⁴NSU, 630090, Novosibirsk, Pirogova, 2

e-mail: e.pikalova@list.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.52

Поиск катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с высокими электрохимическими характеристиками в среднетемпературном (600 – 750 °С) интервале является перспективным направлением в современных исследовательских работах. Требованиям, предъявляемым к таким материалам, удовлетворяют сложнооксидные фазы со структурой Раддлсдена-Поппера [1], в частности ряда $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, характеризующиеся тем, что среди материалов серии $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) они проявляют как самые высокие значения общей электропроводности, так и лучшую химическую совместимость с кислород-ионными электролитами [2]. В связи с тем, что замещение неодима на кальций уменьшает спекаемость материала, а повышенные температуры спекания могут приводить к нежелательному взаимодействию между катодом и электролитом, то в этой связи актуальными становятся исследования по изучению $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ частично замещенного на медь по Ni –позиции. Предполагается, что, как и в случае замещенного медью $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, данная стратегия поможет не только снизить температуры формирования электродов, но и улучшить их электрохимическую активность [3].

Синтез образцов ряда $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) проводили по глицерин-нитратной технологии с финальной термообработкой образцов при 1100 °С в течение 90 часов с промежуточными перетираниями. Подробно методика синтеза образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ приведена в [4]. Для синтеза электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ предварительно рассчитанные навески карбоната церия, оксидов самария и неодима гомогенизировали в изопропиловом спирте в планетарной мельнице RITSCH в течение 40 минут. Прокаливание проводили при температурах 950 и 1050 °С по 10 часов.

Рентгеновские данные необходимые для определения фазового состава образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) и смесей катод+электролит получали на воздухе при $T=25$ °С на дифрактометре ДРОН 6 в Cu-K α излучении. Идентификацию фаз осуществляли при помощи программных пакетов fpeak и MainMenu.

Исследование диффузии кислорода в $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) проводили методом температурно-программируемого изотопного обмена в проточном реакторе. Измельченные образцы предварительно обрабатывали при 700°C в течение 30 минут в потоке $\text{He} + 1\% \text{O}_2$ (скорость потока $25 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$). Измерения проводили в диапазоне температур $50-800^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 5°C в минуту в $\text{He} + 1\% \text{C}^{18}\text{O}_2$ (расход $25 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$). Выходную газовую смесь анализировали спектрометром SRS UGA 200 с использованием программного обеспечения UGA. Расчет коэффициента диффузии ионов кислорода (D^*) был выполнен путем анализа полученных температурных зависимостей мольных долей атомов ^{18}O и молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ согласно кинетическим уравнениям в соответствии с моделью, описанной в [5].

Для исследования электрохимических характеристик электродов изготавливали ячейки с электролитом $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ толщиной около 1 мм с нанесенными с обеих сторон двухслойными электродами. Функциональный слой из $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0, 0,1$ и $0,3$) наносили толщиной 30 мкм. Припекание слоев проводили при температуре 1100°C , 2 часа для образцов $y = 0,0, 0,1$ и 1000°C , 2 часа для образца с содержанием меди $y = 0,3$. Для улучшения токосяема поверх функционального слоя наносили слой оксидного коллектора $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + 3 \text{ масс. \% CuO}$ толщиной 30 мкм, припекание которого проводили при 900°C , 2 часа. Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в диапазоне $0.01 \text{ Гц} - 300 \text{ кГц}$ при амплитуде возмущающего переменного напряжения 20 мВ .

При изучении химической устойчивости оксидов $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $y = 0.0, 0,2, 0,4$ к $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ было установлено, что электролит не взаимодействует с $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ вплоть до 1100°C .

Согласно данным температурно-программируемого изотопного обмена для образцов $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) кислородный обмен начинается при температуре $250-300^\circ\text{C}$. На рисунке 1 представлены температурные зависимости изотопной доли ^{18}O в CO_2 , наблюдаемые на выходе из реактора в ходе терморегулируемого изотопного обмена C^{18}O_2 . Из рисунка видно, что увеличение содержания меди в образцах приводит к смещению кривых в сторону более высоких температур. Для всех образцов спектры характеризуются множеством пересекающихся пиков, что свидетельствует о неоднородности кислорода в объеме оксидов. Наиболее четко выражен пик в области $400 - 450^\circ\text{C}$, соответствующий наиболее быстро замещаемой части кислорода оксида. Интенсивность этого пика явно падает с увеличением содержания меди, что свидетельствует об уменьшении доли наиболее подвижной части кислорода -междоузельного, что согласуется с тенденцией по уменьшению величины δ при допировании согласно ТГА данным [4]. На основании численного моделирования были определены коэффициенты диффузии для этой формы кислорода D^* и доля от общего количества кислорода в образцах θ^* .

Температурные зависимости сопротивления электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$, рассчитанные из данных импедансной спектроскопии для электродов, замещенных медью, наиболее близки к данным по электропроводности четырехзондовым методом для данного электролита, что свидетельствует о снижении вклада контактного сопротивления за счет улучшения адгезии электрода благодаря улучшенной спекаемости медьсодержащих материалов. В то же время, при допировании медью, величина поляризационной проводимости, рассчитанной как $1/R_p$, снижается, и энергия активации поляризационной проводимости увеличивается (рисунок 2). Значение поляризационного сопротивления при 700°C для состава с $y=0.0$ составляет $3.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, в то время при содержании меди $y = 0,1$ и $0,3 - 6,8$ и $5,9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$,

соответственно. По данным ТГА [4] в $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с увеличением y снижается абсолютное содержание кислорода, что, как показали исследования методом изотопного обмена, приводит к снижению средневзвешенного коэффициента диффузии, характеризующего подвижность кислорода в целом по объему. Учитывая прямую взаимосвязь диффузионных параметров катодных материалов со смешанной проводимостью с их электрохимическими характеристиками, установленную Адлером [6] можно предположить, что увеличение содержания меди действительно приводит к снижению электрохимической активности электродов. Тем не менее, фактор увеличения проводимости при допировании медью [4] может оказать положительное влияние на электродные характеристики, как было, например, показано при исследовании электрохимической активности $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ электродов, для которых были достигнуты значения при $x=0.3$ равные 0.099 и $1.45 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 800 и 600°C , соответственно [3]. Требуется дальнейшая оптимизация электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ряда для выявления наиболее перспективных составов в плане электрохимической активности и оптимизация микроструктуры электродов за счет применения порошков более высокой дисперсности.

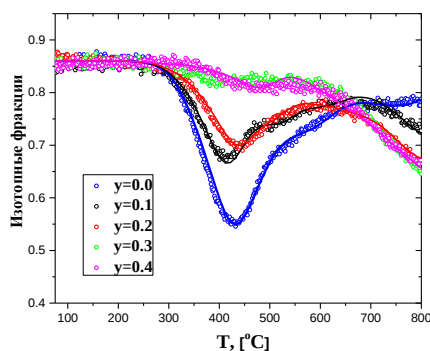


Рисунок 1 – Данные по терморегулируемому изотопному обмену кислорода с C^{18}O_2 в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

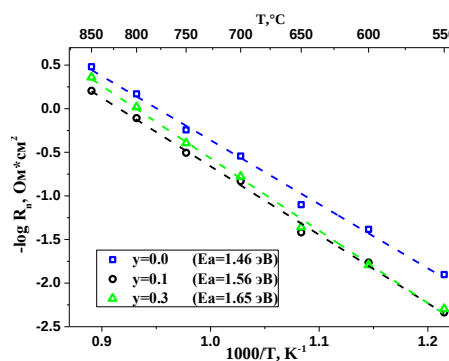


Рисунок 2 – Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Работа была частично выполнена с использованием оборудования коллективного центра ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”).

Литература

- [1] A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, L.Bi, A.A. Yaremchenko, “Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells”, *J. Materials Chem. A*, vol A 9(1), pp. 154-195, (2021).
- [2] V.A. Sadykov, E.Yu. Pikalova, A.A. Kolchugin, A.V. Fetisov, E.M. Sadovskaya, E.A. Filonova, N.F. Ereemeev, V.B. Goncharov, A.V. Krasnov, P.I. Skriabin, A.N. Shmakov, Z.S. Vinokurov, A.V. Ishchenko, S.M. Pikalov, Transport properties of Ca-doped Ln_2NiO_4 for intermediate temperature solid oxide fuel cells cathodes and catalytic membranes for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 13625-13642, (2020).
- [3] Y. Shen, H. Zhao, K. Swierczek, Z. Du, Z.Xie, Lattice structure, sintering behavior and electrochemical performance $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 759–765, (2013).
- [4] E.A. Filonova, E.Yu. Pikalova, T.Yu. Maksimchuk, A.I. Vylkov, S.M. Pikalov, A. Maignan, Crystal structure and functional properties of $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ as prospective cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, № 32, pp. 17037-17050, (2021).

- [5] V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, N.F. Uvarov, Methods of isotopic relaxations for estimation of oxygen diffusion coefficients in solid electrolytes and materials with mixed ionic-electronic conductivity, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 51, № 5, pp. 458–467, (2015).
- [6] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4791-4844. (2004).

Апробация оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ в качестве катодных материалов для среднетемпературных топливных элементов с протон-проводящими электролитами

Е.А. Филонова¹, Т.Ю. Максимчук^{1,2}, А.А. Кольчугин², А.С. Иванова¹,
Н.С. Пикалова^{1,2}, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

²ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

Validation of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ oxides as cathode materials for intermedium-temperature fuel cells with proton-conducting electrolytes

Е.А. Filonova¹, Т.Yu. Maksimchuk^{1,2}, А.А. Kolchugin², А.С. Ivanova¹,
N.S. Pikalova^{1,2}, E.Yu. Pikalova^{1,2}

¹UrFU, 620002, Yekaterinburg, Mira, 19

²Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Akademicheskaya, 20

e-mail: e.pikalova@list.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.53

Для снижения рабочих температур твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) перспективными объектами исследований являются твердые электролиты со структурой перовскита на основе церата (BaCeO_3) и цирконата бария (BaZrO_3), сочетающие в себе высокую протонную проводимость и каталитическую активность, а также термическую и химическую стабильность. Было показано в ряде работ, что сочетание таких допантов как иттрий и иттербий в сложных оксидах состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,3$) (BCZYb) приводит к наиболее значительному повышению протонной проводимости материала и его стабильности к зауглероживанию, что является важным при применении углеводородного топлива. Разработка катодов для ТОТЭ с протон-проводящими электролитами является актуальной задачей, поскольку данные устройства предназначены для функционирования в температурном интервале температурой до $600 - 750^\circ\text{C}$, когда активационная поляризация катода значительно возрастает и становится преобладающим фактором, лимитирующим производительность элемента в целом.

В данной работе в качестве электролита был выбран материал $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ масс. \% CuO}$. Исследование термического расширения материала, спеченного в газоплотную керамику при температуре 1400°C , показало, что значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) составляет 9.1×10^{-6} , 9.8×10^{-6} , и $9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на воздухе, во влажной атмосфере и 5% H_2 соответственно. Данные показатели ниже показателей типичных катодных материалов, таких как $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($20,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). С целью разработки катода, наиболее близкого по термомеханическому поведению рассматриваемого электролита в качестве материала функционального слоя катода в данной работе был выбран слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (ССО), известный своими хорошими термоэлектрическими характеристиками и высокой химической стабильностью, обладающий низкими значениями ТКЛР ($10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [1]. Были рассмотрен композитный электрод на основе ССО, а также электроды на основе

материалов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$, проводимость которых значительно выше базового материала [2].

Синтез оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO), $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$; CCCO005-015) проводили через жидкие прекурсоры по цитрат-нитратной технологии. После изучения различных методик, изложенных в литературе, в настоящей работе было проведено исследование по определению оптимальных условий синтеза данных материалов. В качестве исходных реагентов использовали карбонат кальция CaCO_3 (квалификация ос. ч.), оксид кобальта CoO (квалификация ч. д. а.) и оксид меди CuO . Оксид кобальта прокачивали в токе водорода до восстановления до чистого металла при 900°C . Азотную кислоту HNO_3 (квалификация ос. ч.) использовали для растворения исходных реагентов. Лимонную кислоту (квалификация ч. д. а.) применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Термообработку полученных после пиролиза порошки перетирали в среде этилового спирта и далее термообработку проводили двумя способами. При первом способе образцы последовательно спекали в три 15-часовых стадии при температурах $800, 850, 900^\circ\text{C}$. При втором способе полученные после пиролиза порошки, сначала отжигали на воздухе 4 часа при 600°C , шихту перетирали и прессовали в таблетки, которые отжигали на воздухе при 850°C в течение 10 часов. По данным РФА (Рис. 1) было установлено, что температурный режим с прессованием позволяет получить однофазные высокодисперсные порошки с заданными свойствами с наименьшими затратами времени.

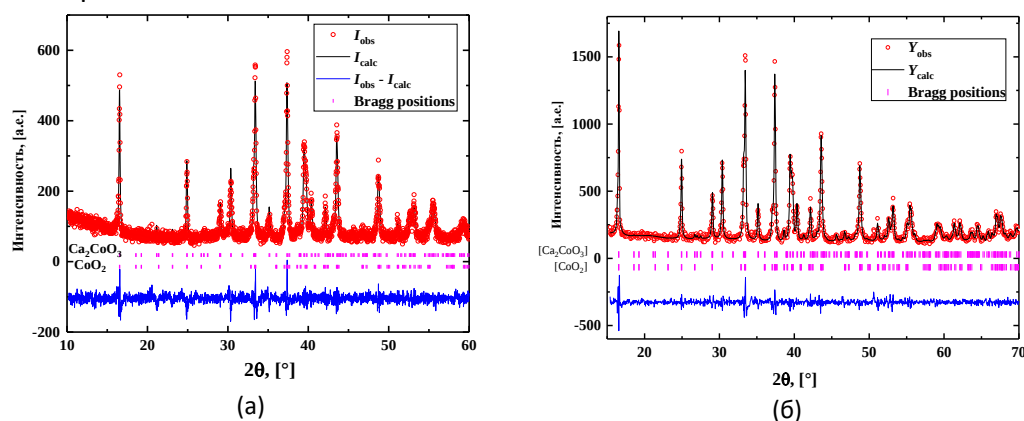


Рисунок 1 – Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (а) и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_9$ (б), полученных цитрат нитратным методом с прессованием при 850°C

Удельная поверхность исследуемых образцов ССО и CCCO01 составила $4,3855$ и $3,0667 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Данные результаты соответствуют дисперсности, необходимой для использования порошков в качестве катодного материала.

С учетом данных по исследованию термической стабильности ССО, его спекаемости и данных по взаимодействию электролитом-аналогом BCZYb [3] был выбран режим припекания электрода при 870°C , 2 часа. Толщина функционального слоя электрода после его припекания составила ~ 10 мкм. Исследования электрохимического поведения электродов проводили методом импедансной спектроскопии. Было показано (Рис. 2 а), что поляризационная проводимость композитного электрода, содержащего 30 мол. % BCZYb электролита (70CCO-30BCZYb), превышает таковую для ССО. Применение коллекторов на основе LSM и серебра также способствует улучшению характеристик катода за счет улучшения токосяема и достижения равномерного распределения тока в электроде. Далее исследования проводили с коллекторами из серебра. Полученные данные по электрохимическому поведению электродов на основе CCCO005-015 (Рис 2 б)

свидетельствуют о том, что введение меди приводит к увеличению поляризационной проводимости электродов, однако прямой концентрационной зависимости не наблюдается. Так, при температуре 700 °С значения поляризационного сопротивления образцов с содержанием меди $x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,15$ составили 0,41; 0,27; 0,29 и 0,35 Ом·см², соответственно. Анализ данных показывает, что электроды с медью демонстрируют свое преимущество в основном в среднетемпературном интервале 600 – 700 °С, что является приемлемым для устройств с протонными проводниками. Кроме того, перспективным является и применение композитного электрода, поляризационное сопротивление которого без коллектора и с коллектором из LSM и серебра составляет, соответственно, 0,42; 0,21 и 0,24 Ом·см² при температуре 700 °С. В литературе применение коллекторов из платины для ССО электродов не рекомендуется ввиду взаимодействия данных материалов. Однако, при применении коллектора из платины, мы обнаружили лишь небольшое увеличение поляризационного сопротивления для 70ССО-30ВСЗУуВ электрода до 0,28 Ом см². Таким образом, выбор коллектора не оказывает особого влияния на характеристики электрода и определяется в основном его доступностью.

Разработанные электроды могут использоваться в контакте с другими протонными проводниками, близкими по термомеханическим свойствам к церато-цирконатам бария. Так, исследования, проведенные в рамках данной работы, показали химическую совместимость ССО электрода с Ba₂In_{1,8}W_{0,2}O_{1,15} и Ba₃Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-δ} электролитами.

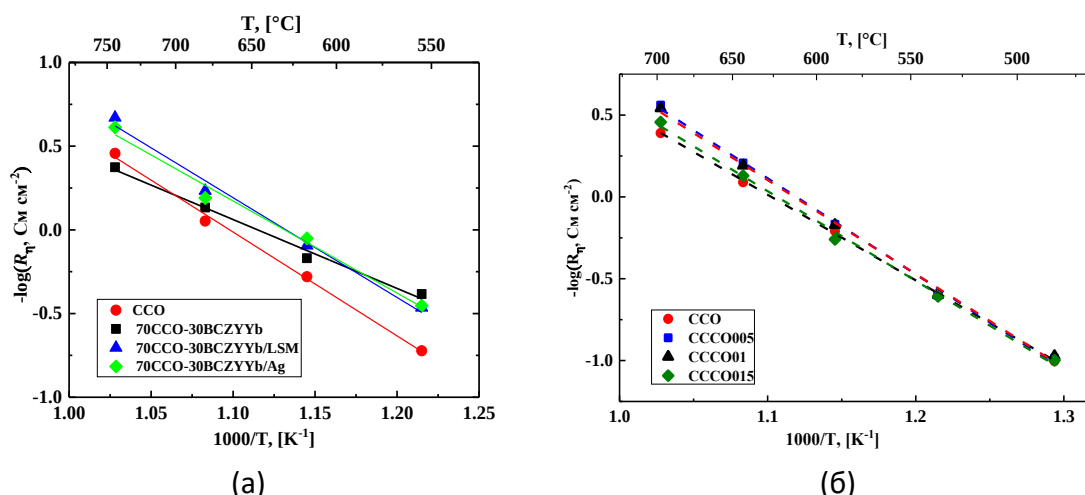


Рисунок 2 – Температурные зависимости обратного поляризационного сопротивления (поляризационной проводимости) ССО и 70ССО-30ВСЗУуВ электрода с различными коллекторами (а) и ССО и CCCO005-015 электродов (б) в контакте с ВСЗУуВ электролитом

Работа была частично выполнена с использованием оборудования коллективного центра ИВТЭ УрО РАН ("Состав вещества").

Литература

- [1] S. Wang, Y. Hsu, J. Chang, S. Cheng, H-C. Lu, Characteristics of Cu and Mo-doped Ca₃Co₄O_{9-δ} cathode materials for use in solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.*, vol 42, pp. 11239–11247, (2016).
- [2] C. G. M. Lima, R. M. Silva, F. M. Aquino, B. Raveau, V. Caignaert, M. Cesario, D. Macedo, Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 187, pp. 177–182, (2017).
- [3] Filonova E. A., Tokareva E. S., Pikalova N. S., Vylkov A. I., Bogdanovich N. M., Pikalova E. Yu. Assessment of prospective cathodes based on (1-x)Ca₃Co₄O_{9+δ}-xBaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}

composites for protonic ceramic electrochemical cells, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 24(7), pp. 1509-1521, (2020).

Low-temperature (<650 °C) technology design of obtaining nickel-based and rhenium-based ligatures

N.S. Pitelin¹, I.A. Mikheev², O.V. Chernyshova¹

¹RTU-MIREA, 119571, Moscow, Vernadsky prospect, 86

²IGIC RAS, 119991, Москва, Leninskiy prospect, 31

e-mail: mikheev.sctc@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.54

Binary systems based on rare and refractory metals for alloying heat-resistant nickel alloys are of great interest from the point of development of new methods and technologies for their production. The advantages of introducing elements in the form of nickel master alloys are due to their high affinity for density. This allows the metals to be distributed to the greatest extent throughout the volume of the melt, and to form a homogeneous chemical composition. thus, undesirable interactions are excluded, which can lead to metal spattering along the inner body of the furnace, and as a consequence, due to losses of this nature, it is possible that a narrow alloying interval is not observed, which affects to the greatest extent the mechanical properties, in particular, the long-term strength of finished parts [1,2]. One of the possible approaches to this problem is alcohol technology, with the help of which it is possible to obtain polymetallic compounds of a given composition, microstructure, and high phase purity of the material [2].

In this work, bimetallic alkoxosystems of the Ni-X type (X = Ru, Re) were obtained for the first time by the method of alkoxotechnology. The Ni-Re system was first obtained by the method of alkoxotechnology using nickel fraction of the DNA-0 grade and the ligature of Re₃₅Ni. The behavior of individual metals during anodic dissolution, the sequence of dissolution of metals in a medium of dehydrated methyl alcohol using C₈H₂₀NBr as an electrically conductive additive, and conclusions about the mechanism of formation of alkoxocomplexes were established. Alkoxycompounds of variable composition Re₁Ni_{1.3}O₁₀(OCH₃)_{4.6} and Re_{2.7}Ni₁O₁₁(OCH₃)_{4.2} were obtained and were characterized by a set of methods.

For the first time, Ni-Re alloys were obtained by low-temperature reduction of the alkoxocomplexes in an autoclave reactor at 650 °C and 5 atm. The ratio and distribution of alloying elements in intermediates and target materials has been established. The obtained alkoxocomplexes and target metal reduction products were characterized by a combination of methods of physicochemical analysis, which made it possible to establish the chemical composition and structure of intermediate and target compounds (IR, XRD, EDX)

References

- [1] Min P.G., Vadeev V.E. Technology of obtaining alloys Ni-REM in a vacuum induction furnace for microalloying heat-resistant nickel alloys // *Tekhnologiya metallov*. 2016. No. 9. pp. 19-25.
- [2] Kablov D.E., Shompolov E.G., Sidorov V.V., Goryunov A.V. Vacuum induction melting and casting plant VIM 12 III HMC for producing high-quality heat-resistant nickel alloys // *Proceedings of VIAM*. 2014. No. 5. Art. 05.
- [3] Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A., Svetogorov R.D., Drobot D.V., Mikheev I.A. Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Fine Chemical Technologies*. 2020;15(6):67-76.

Структурированные катализаторы полного окисления углеводородных топлив и анодных газов

В.Н. Рогожников^{1,2}, П.В. Снытников², Д.И. Потемкин², А.П. Глов¹

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, Москва 119991, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Проспект академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

Structured catalysts for deep oxidation of hydrocarbon fuels and anode gases

V.N. Rogozhnikov^{1,2}, P.V. Snytnikov², D.I. Potemkin², A.P. Glotov¹

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Pr. Leninsky, 65, Moscow 119991, Russia

²Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

e-mail: rvn@catalysis.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.55

Современные тенденции в электроэнергетике направлены на повышение КПД энергоустановок, что привело к появлению электрогенераторов на основе топливных элементов, топливом для которых, в зависимости от типа элемента, может выступать водород или синтез-газ. Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) [1-4] представляют особый интерес, что связано с их высоким КПД и возможностью использования в качестве топлива как водорода, так и синтез-газа (водородсодержащего газа), который можно получать из различных углеводородных источников, таких как природный газ или пропан-бутановые смеси путем паровой или воздушной конверсии (парциальное окисление). В случае паровой конверсии, поскольку процесс эндотермический, необходимо использование горелок, как стартовой для запуска и поддержания процесса риформинга, так и горелки, предназначенной для утилизации анодных газов, которые образуются из-за не полной утилизации водородсодержащего газа в ТОТЭ. Обычно степень утилизации не превышает 80 %. Анодные газы представляют из себя смесь водорода, СО, метана, азота, углекислого газа и воды. В случае парциального окисления углеводородов, обычно требуется только стартовая горелка. Зачастую в качестве горелок используют пламенные горелки, однако они имеют существенные недостатки: высокая температура пламени приводит к образованию термических оксидов азота [5], а неполное сгорание приводит к большим выбросам СО и углеводородов в окружающую среду. Для решения этих проблем хорошо подходят катализаторы на основе теплопроводящих металлических подложек с нанесенным носителем активного компонента и активным компонентом в роли которого выступают металлы платиновой группы [6].

В данной работе проведено исследование структурированных катализаторов Pd/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl, Pt/Al₂O₃/FeCrAl и Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl в процессах полного окисления природного газа, пропан-бутановой смеси и полного окисления анодных газов

Испытанные катализаторы позволяют обеспечить полную утилизацию как углеводородов, так и анодных газов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60057.

Литература

- [1] Dai H, Kou H, Tao Z, Liu K, Xue M, Zhang Q, et al. «Optimization of sintering temperature for SOFCs by a co-firing method», *Ceramics International*, vol. 46, 6987–6990, (2020).
- [2] Erilin, I.S., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Pukha, V.E., Yalovenko, D.V., Lyskov, N.V., Levin, M.N., Bredikhin, S.I. «Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells», *Materials Letters*, vol. 266, 127439, (2020)
- [3] Agarkova E.A., Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Zadorozhnaya O. Yu., Shipilova A.V., Solovyev A.A., Nepochatov Yu.K., Bredikhin S.I. «Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance», *Materials Letters*, vol. 283, 128752, (2020).
- [4] Young J. K., Woo N. J., Ji H. Y., Hyeon J. K., Kyong S. Y., Dong G. K., Min C. L., «Design and analysis of SOFC stack with different types of external manifolds», *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, I. 53, 29143-29154, (2020).
- [5] Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. «Catalytic fuel combustion - a way of reducing emission of nitrogen oxides», *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol.32, N. 1-2, 51-103, (1990).
- [6] Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M. «Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives», *Applied Catalysis A: General*, vol. 475, 109-115, (2014).

Одномерная компьютерная модель восстановления керметного Ni:8YSZ анода TOTЭ в программной среде COMSOL

А.У. Шарафутдинов^{1,2}, И.Н. Бурмистров^{1,2}, Г.М. Кораблёва¹, А.А. Гамова², Д.А. Агарков^{1,2},
С.И. Бредихин^{1,2}

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

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

1D numerical model of Ni:8YSZ cermet anode of SOFC reduction process using COMSOL Multiphysics package

A.U. Sharafutdinov^{1,2}, I.N. Burmistrov^{1,2}, G.M. Korableva¹, A.A. Gamova², D.A. Agarkov^{1,2},
S.I. Bredikhin^{1,2}

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

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

e-mail: shazat@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.56

В процессе запуска-останова работы батарей TOTЭ керметные аноды на основе никеля подвергаются циклическому воздействию восстановительной и окислительной атмосфер. При этом никель переходит из окисленного в металлическое состояние и обратно. Условия, при которых протекает эта реакция, такие как температура, парциальные давления водорода и воды, существенно влияют на скорость восстановления анода, его механическую стабильность и такие характеристики, как длина трехфазной границы на единицу объема и размер пор. Особенно это касается анодподдерживающих TOTЭ и температурного диапазона 500-700 °С.

Исследование композита NiO-8YSZ позволяет наблюдать за процессом восстановления оксида никеля электрохимическими методами. Ранее в нашей лаборатории была проведена серия экспериментов по восстановлению керметных анодов TOTЭ на основе Ni. В ходе восстановления отслеживалось напряжение открытой цепи (НОЦ) на исследуемом TOTЭ и спектры комбинационного рассеяния света (КРС), полученные *"in-situ"* из области внутреннего интерфейса анод | электролит в процессе восстановления анодного электрода TOTЭ [1]. Измерения проводились при температурах 600-800 °С, газ-восстановитель содержит равные мольные доли H₂ и N₂, а также 3 % H₂O. Модельный TOTЭ представлял собой 400-мкм NiO-8YSZ анодную подложку, 8-мкм электролит (8YSZ), нанесенный методом магнетронного напыления, и композитный катод на основе LSM.

На Рис. 1 приведено напряжение открытой цепи на ячейке в зависимости от времени. Чтобы объяснить наблюдаемые особенности кривых НОЦ, нами была построена в программном пакете COMSOL Multiphysics модель процесса восстановления керметного анода.

Модель охватывает следующие явления:

- 1) Трехкомпонентная диффузия Максвелла-Стефана (H₂:N₂:H₂O).
- 2) Электронный (в Ni) и ионный (в 8YSZ) транспорт.

- 3) Реакции восстановления NiO и окисления водорода на трехфазной границе Ni:8YSZ:газ.
- 4) Транспорт ионов кислорода через двухфазную границу NiO:8YSZ [2].
- 5) Газовый транспорт в анодной камере экспериментальной установки.

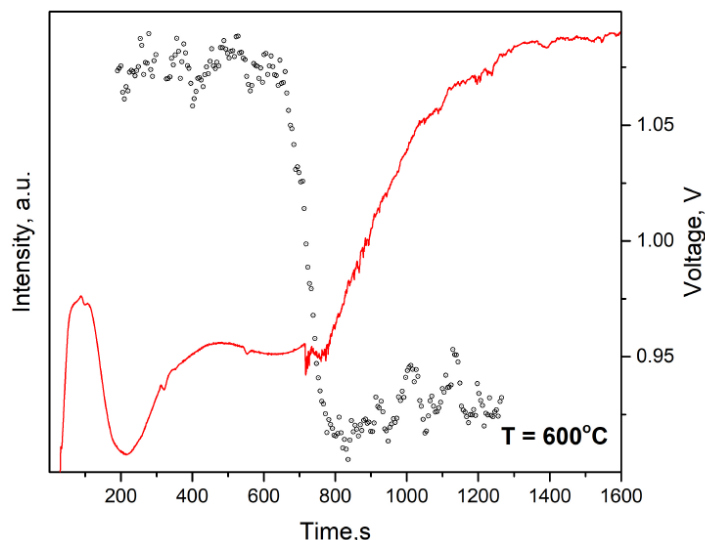


Рисунок 7 – Напряжение открытой цепи (в вольтах, красная кривая) и относительная интенсивность пика 1100 см^{-1} в спектре КРС (черная кривая), отвечающего рассеянию на фононах 2 порядка продольной колебательной моды в NiO. Температура 600 °C

Моделирование показало, что:

- 1) Реакция восстановления NiO в основном идет в слое толщиной 50 мкм, который со временем продвигается вглубь анода.
- 2) Время восстановления образца предопределил газовый транспорт в анодной камере, утилизация топлива составляла 20-80% в зависимости от температуры.
- 3) Наиболее вероятной причиной длительного выхода НОЦ на равновесное представляется наличие долго восстанавливающихся частиц оксида никеля [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-79-30071.

Литература

- [1] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin "In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria-containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte", *Solid State Ionics*, vol.319C, pp.125-129 (2018).
- [2] Q. Hu, T. Jacobsen, K.V. Hansen, M. Mogensen, «Electrochemical reduction of NiO in a composite electrode», *Solid State Ionics*, vol.234, N1, 1-10, (2013).
- [3] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes, «Investigation of Nickel Product Structures Developed during the Gaseous Reduction of Solid Nickel Oxide», *Metall and Materi Trans B*, vol.40, 462-473, (2009).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Исследование методов продвижения технологии ТОТЭ по этапам технологического цикла в условиях российского рынка

М.А. Александров^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

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

Research of methods for promoting SOFC technology at the stages of the technological cycle in the conditions of the Russian market

M.A. Alexandrov^{1,2}

¹Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 141701, Moscow. Dolgoprudny,

Moscow Region, Institutskiy per., 9

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

e-mail: aleksandrov.ma@phystech.edu

10.26201/ISSP.2021/FC.57

Метод преобразования химической энергии водородного или углеводородного топлива в электрическую и тепловую энергию с помощью топливных элементов известен достаточно давно, но активное применение на практике не развивалось, так как отсутствовали многие сопутствующие технологии для исследования, производства и использования такие преобразователей энергии (не соответствовало общему уровню технологического развития). Современные достижения в области материаловедения и энергетики сняли данный вид риска, что позволило успешно реализовать этап выполнения НИОКР в развитых и развивающихся странах и полноценно запустить технологический цикл [1] (Рисунок 1).

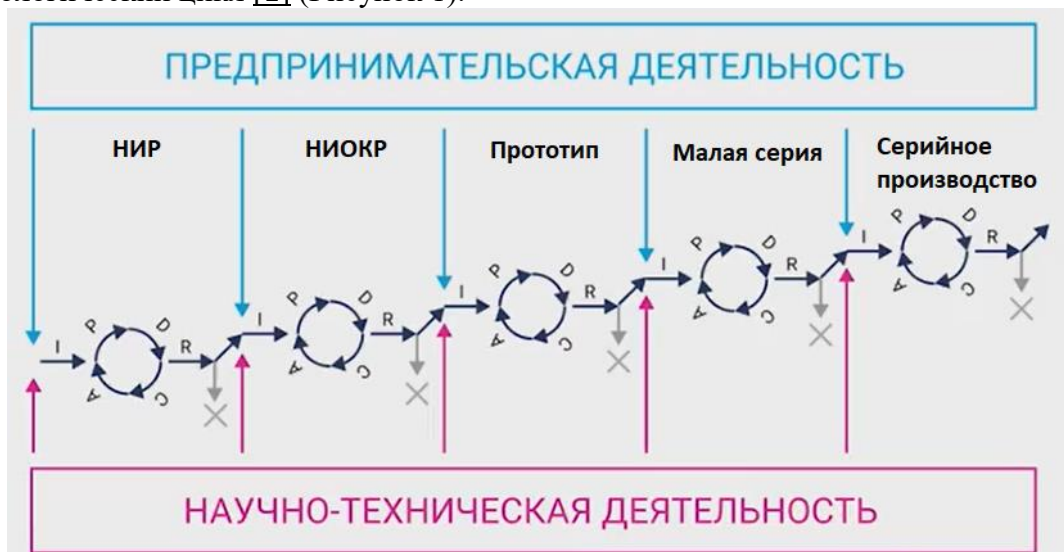


Рисунок 1 – Этапы технологического цикла развития технологии.

На данный момент, ведущие российские научные группы, такие как коллектив

Лаборатории спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН, продвинулись до уровня создания прототипов (макетных образцов) с различными технологическими партнерами. Начиная с этого этапа, в число ключевых участников входят акторы (действующие лица), обладающие предпринимательскими компетенциями: маркетологи, менеджеры и другие [2]. Как правило, классические научные группы в российских академических институтах и университетах не включают в себя специалистов данного профиля. Таким образом, исследования с применением междисциплинарных системных и рыночных инструментов ранее не были представлены в области стратегического планирования развития технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

С точки зрения коммерциализации, технология преобразования энергии с использованием ТОТЭ, находится в классическом положении для результата НИОКР - в промежуточном инновационном режиме между «Рыночной тягой» (когда инновационная активность побуждается событиями на рынке и требуется решить поисковую научно-инженерную задачу) и «Технологическим толчком» (когда мотиватором является технология, основанная на полученных научных знаниях, при неизвестных рыночных задачах) [2]. Источником инновационной возможности является изменение структуры энергетической отрасли на малонаселенных и изолированных территориях с островным характером энергоснабжения энергоснабжению, однако запрос от потенциальных инвесторов формируется только после значительной маркетинговой кампании.

Обеспечение электроэнергией удаленных и Арктических территорий является одной из важнейших задач современной энергетики и распределенной энергетики, в частности. Это направление также утверждено в курсе государственного развития России, в частности программой "дальневосточный гектар", распространяющийся и на Арктические территории указом Президента Российской Федерации от 26.06.2020 № 427 "О мерах по социально-экономическому развитию Дальнего Востока" [3]. Это, несомненно, способствует увеличению числа как частных хозяйств, так и полуавтономных предприятий, отрезанных от Единой энергетической системы России (ЕЭС России).

Технологии электрогенерации на топливных элементах выглядят достаточно перспективными для решения подобных вызовов. Несомненными преимуществами являются:

- экологичность энергогенерации (отсутствие выбросов CO и NO_x, а также кратное снижение выбросов CO₂), что также соотносится с Государственной политикой экологического развития России до 2030 года [4] и "Парижским соглашением" [5];
- высокий КПД генерации (на уровне 50-55 % по электроэнергии и до 95 % по суммарной мощности с учетом тепла) и возможность использования попутной высокопотенциальной тепловой энергии в отопительных целях;
- возможность интегрироваться в сеть стохастических источников в роли аккумулятора водородной энергии, резервного и аварийного источника;
- синергия с программой газификации удаленных территорий, благодаря возможности использовать углеводородное топливо.

Однако, несмотря на значительные преимущества, спрос в данном рыночном сегменте только формируется.

Другая значительная возможность формируется благодаря политике полного отказа от углеводородного топлива к 2050 году, принятой в основных странах экспортерах российского газа. Рекордная эффективность преобразования воды в водород при использовании ТОТЭ, как обратимого топливного или электролизного элемента (на уровне 3-3,5 кВт·ч/н.м³), имеет огромный потенциал в вопросе сохранения Российской

Федерацией статуса крупнейшего в мире экспортера газообразных энергоносителей. В описанном сегменте спрос на технологию только предстоит сформировать, что невозможно без применения маркетинговых инструментов.

В текущей работе рассматривается потенциал для применения практик Системной инженерии, Маркетинга и Управления проектами для формирования запроса на технологию ТОТЭ, а также улучшения как физических, так и экономических характеристик устройств ее основе.

Литература

- [1] В.А. Антонец, И.В. Левчук и др., Основы инновационной деятельности: Учебное пособие / Под общ. ред. проф. Б.И. Бедного. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 303 (2014).
- [2] P.F. Drucker, Innovation and Entrepreneurship: Practice and Principles / New York: Harper & Row (1985).
- [3] Указ Президента Российской Федерации № 427 "О мерах по социально-экономическому развитию Дальнего Востока" (2020).
- [4] План действий по реализации Основ государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года (утв. распоряжением Правительства РФ N 2423-р) (2012).
- [5] Парижское соглашение. Рамочная конвенция ООН об изменении климата (КС-21 РКИК ООН) (2015).
- [6] Обзор перспективных технологий в секторе альтернативной энергетики / Московская биржа (2017).

Интеркаляция высокозарядных катионов как перспективный способ направленного химического дизайна материалов водородной энергетики

Е.А. Антипинская¹, Б.В. Политов¹, Д.А. Осинкин², А.Ю. Сунцов¹, В.Л. Кожевников¹

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

²ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20

Intercalation of highly charged cations as a promising method for directed chemical design of materials for hydrogen energy

E.A. Antipinskaya¹, B.V. Politov¹, D.A. Osinkin², A.Yu. Suntsov¹, V.L. Kozhevnikov¹

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

²*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Akademicheskaya, 20*

e-mail: elizaveta971997@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.58

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых функциональных материалов для электрохимических устройств, в частности для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). На сегодняшний день среди основных направлений стоит выделить поиск оптимального химического состава ключевых компонентов ТОТЭ. При этом изменение катионного состава электродных материалов является одним из наиболее востребованных и эффективных приемов варьирования электрохимических свойств ТОТЭ.

Сложные нестехиометрические оксиды на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBC) являются объектом интенсивного изучения с перспективой применения в качестве катодных материалов ТОТЭ. Такие соединения отличаются высокими параметрами электронного и ионного транспорта в атмосфере воздуха. При этом их основными недостатками являются несопоставимые с электролитом коэффициенты термического расширения и нестабильность в атмосферах, содержащих повышенную концентрацию углекислого газа.

Ранее, в работе [1] было установлено, что допирование PBC высокозарядными ионами Ta^{5+} и Nb^{5+} позволяет существенно уменьшить коэффициент термического расширения до уровня наиболее востребованных коммерческих электролитов. С точки зрения электротранспортных свойств такое замещение невыгодно, но, принимая во внимание низкие значения коэффициента термического расширения, следует полагать, что такие оксиды можно использовать в качестве инертного компонента при создании композитных материалов на основе PBC. Кроме того, подобная модификация катионного состава может оказывать позитивное воздействие на восприимчивость барийсодержащего кобальтита к атмосферам, включающим довольно высокие концентрации углекислого газа, так как введение тяжелых ионов тантала и ниобия должно ограничивать катионную диффузию и сегрегацию бария вблизи поверхности оксида.

В настоящей работе были исследованы электрохимические свойства композитных катодов, где основная условно непроводящая фаза PrBaCoTaO_6 (PBCT) разбавлена

условно проводящей PBC на 25, 50 и 75% масс. Влияние допированных оксидов на функциональные свойства композитных катодов изучено путем измерения электрохимических характеристик в условиях вариации параметров внешней среды – температуры и состава газовой фазы.

Анализ рентгенограмм композитов PBC/PBCT в различных массовых соотношениях (Рисунок 1), полученных в результате отжига при 1473K в течение 10 часов указывает на существование двухфазной системы, оксидные компоненты которой не претерпевают структурных изменений и не взаимодействуют с образованием дополнительных фаз. Температурные зависимости относительного линейного расширения, приведенные на рисунке 2 показывают, что частичное разбавление матричного кобальтита PBC тантал-содержащим оксидом PBCT приводит к получению композитов с умеренными значениями температурного расширения, свойственными для наиболее популярных твердых электролитов.

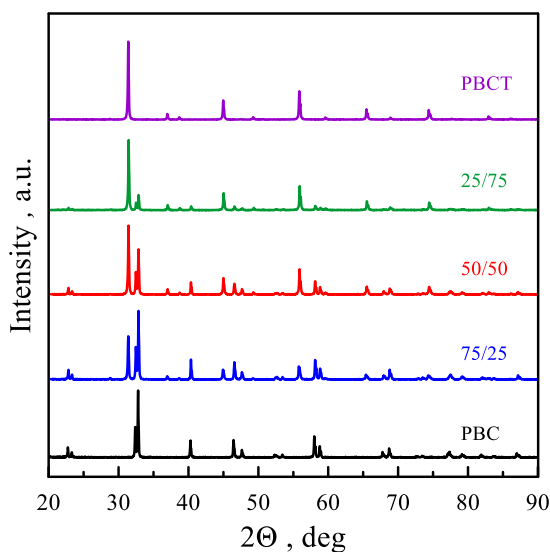


Рисунок 1 – Рентгенограммы композитов PBC/PBCT с разными массовыми соотношениями после отжига при 1473K в течение 10 часов

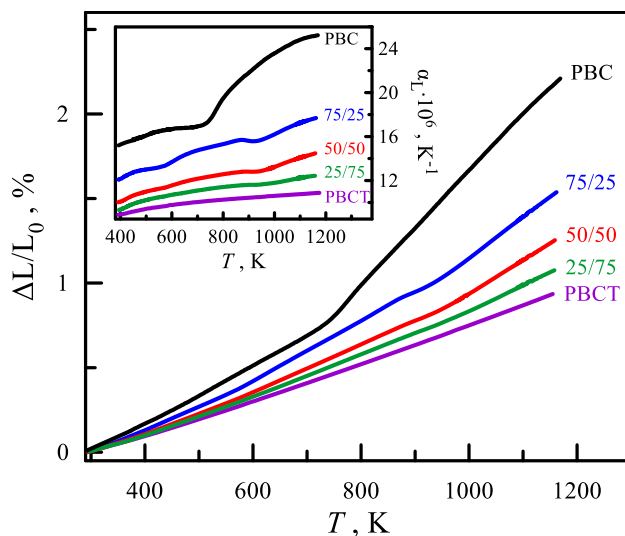


Рисунок 2 – Температурные зависимости относительного линейного расширения и коэффициента термического расширения (на вставке) композитов PBC/PBCT с разными массовыми соотношениями

Температурные зависимости электропроводности композитов (рис. 3) демонстрируют нелинейное уменьшение последней при увеличении концентрации PBCT в базовом кобальтите. На основе значений поляризационного сопротивления (R_η) композитных PBC/PBCT электродов в координатах Аррениуса (рис. 4) можно оценить падение напряжения в топливном элементе, обусловленное перенапряжением катода. Соответствующие значения при плотности тока 1 А/см² не превышают 25 мВ, что является прекрасным показателем и открывает широкие перспективы использования композита 75/25 в реальных топливных элементах.

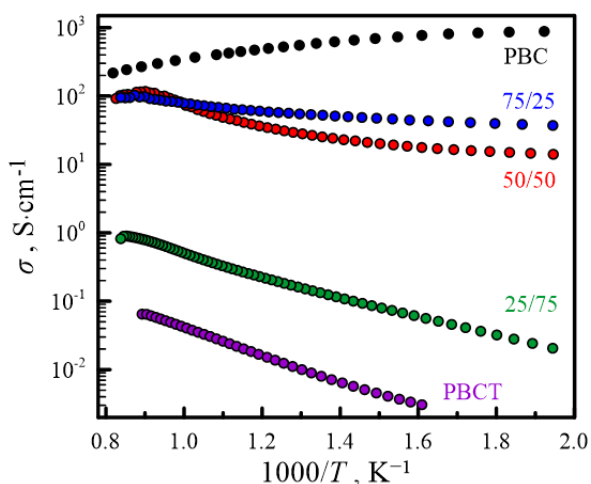


Рисунок 3 – Температурные зависимости общей электропроводности композитов PBC/PBCT при нагревании на воздухе

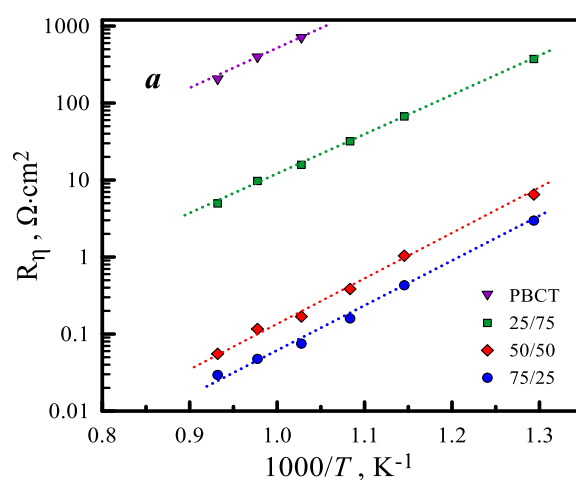


Рисунок 4 – Значения поляризационного сопротивления композитных катодов PBC/PBCT

Особенно важно отметить, что при долговременных испытаниях в CO_2 -содержащей атмосфере после переключения атмосферы с CO_2 на воздух происходит не только восстановление электрохимической активности катода PBC/PBCT до прежних значений, но также и практически полная регенерация электрода с точки зрения механизма электрохимической реакции. Данный вывод следует из сравнения спектров импеданса и рассчитанных из них функций DRT на примере композитного катода 75/25 до и после испытаний в атмосфере воздух + 20 об. % CO_2 (Рисунок 5).

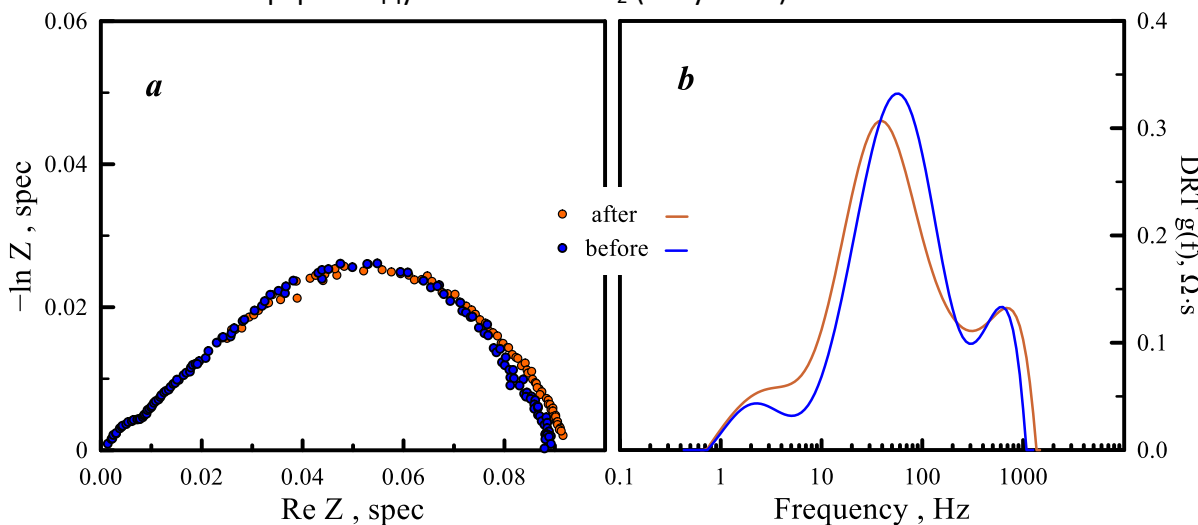


Рисунок 5 – Спектры полного импеданса (a), записанные в воздушной атмосфере и рассчитанные на их основе DRT (b) до и после работы катода 75/25 в атмосфере, содержащей 20 об. % CO_2 при температуре 973 К

Литература

[1] B.V. Politov, S.N. Marshenya, M.O. Kalinkin, M.Yu. Mychinko, A.Yu. Suntsov, S.A. Petrova, V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, V.L. Kozhevnikov, "Crystal structure and cation ordering in novel perovskite type oxides $\text{PrBaCoTa}(\text{Nb})\text{O}_{6-\delta}$.", *J. Alloys and Compounds*, vol.824, p.153909 (2020).

Адаптация катодного материала на основе купрата празеодима для среднетемпературных ТОТЭ

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

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

²ИПФХ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1

Adaptation of cathode material based on praseodymium cuprate for intermediate-temperature SOFCs

Yu.O. Dobrovolsky¹, N.V. Lyskov², G.N. Mazo¹

¹Lomonosov Moscow State University, 119992, Moscow, Leninskie Gory, 1

²Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academican Semenov, 1

e-mail: burstvine@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.59

В последнее время одной из основных задач энергетики является поиск возобновляемых источников энергии. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в качестве экологически чистого и высокоэффективного источника энергии. Работа такого устройства при высоких температурах (800-1000°C) демонстрирует ряд преимуществ: высокий коэффициент полезного действия (90%), использование оксидных электродных материалов, не содержащих благородные металлы в своем составе, бесшумность, за счет отсутствия подвижных механических частей в конструкции, и экологичность. Такие свойства гарантируют использование ТОТЭ в качестве будущего энергетического ресурса. Однако вследствие высокой температуры эксплуатации таких устройств происходит деградация функциональных материалов, что ухудшает их рабочие характеристики, затрудняет коммерциализацию и их массовое применение. Поэтому, в настоящее время актуальной целью является снижение рабочей температуры ТОТЭ до среднетемпературного интервала 500-750°C, что позволит использовать рентабельные конструкционные материалы и увеличит ресурс работы. Вместе с тем переход к новым условиям эксплуатации требует использования новых катодных материалов [1].

Основные требования к электродным материалам ТОТЭ: устойчивость в атмосфере катодных и анодных газов, высокая электрокаталитическая активность в электрохимических реакциях на электродах, химическая и термомеханическая совместимость с материалом электролита. В качестве электролита в традиционных ТОТЭ применяется газоплотная керамика YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$) или GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), анодом является кермет на основе оксида никеля NiO и YSZ (NiO-YSZ), катодом - LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) со структурой перовскита. Основным недостатком LSM является низкая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода в интервале средних температур, что снижает выходную мощность ТОТЭ.

В качестве альтернативы LSM существенный интерес могут представлять сложные оксиды редкоземельных элементов со слоистой структурой, обладающие смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью. В качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pr_2CuO_4 (PCO). Ранее было показано,

что купрат празеодима Pr_2CuO_4 (PCO) имеет высокую электропроводность (~ 100 См/см при 900°C) и термомеханическую совместимость (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами GDC (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и YSZ (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [2, 3].

В данной работе проведено комплексное исследование электрохимических свойств (измерение вольтамперных и мощностных характеристик, определение омического и поляризационного вкладов в общее сопротивление ячейки в режиме ЭДС разомкнутой цепи) модельных ТОТЭ, где в качестве катода использованы композитные электроды на основе PCO. Для сравнительного исследования электрохимических характеристик ТОТЭ в зависимости от способа организации катода на основе PCO были приготовлены тестовые ячейки ТОТЭ электролит-несущей конструкции состава $\text{NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод}$. Толщина мембраны твердого электролита YSZ составляла около 500 мкм. Нанесение электродных слоев на мембрану твердого электролита осуществляли методом трафаретной печати. Для повышения электрохимической производительности топливной ячейки катодный слой формировали различными способами: а) с добавлением в PCO рисового крахмала для создания пористой микроструктуры; б) при варьировании толщины катодного слоя; в) при замене однофазного PCO на композитный состав PCO-GDC = 60/40 масс. %. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур $500\text{--}900^\circ\text{C}$. В качестве окислителя использовалась смесь кислорода с аргоном (2:1), топливом являлась смесь увлажненного водорода с аргоном (2:1).

Изучение характеристик полученных топливных ячеек показало, что добавление порообразователя и увеличение толщины электродного слоя улучшают их мощностные характеристики, а использование композитного состава значительно увеличивает удельную мощность (до ~ 200 мВт/см² при 900°C). Проведенные ресурсные испытания в течение 20 часов продемонстрировали стабильность электрохимических характеристик исследованных образцов. Исследование образцов ТОТЭ методом импедансной спектроскопии при 850°C показало, что для образцов с увеличенной толщиной катодного слоя и с композитным составом PCO-GDC наблюдаются наименьшие величины поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использованных методов модификации катода для улучшения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

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

Литература

- [1] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac "Functional materials for the IT-SOFC", *J. Power Sources*, vol.173, N2, pp. 657–670 (2007).
- [2] Н.В. Лысков, Л.М. Колчина, М.З. Галин, Г.Н. Мазо. "Оптимизация состава композитных катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов", *Электрохимия*, т. 51, N5, с. 520-528 (2015).
- [3] N.V. Lyskov, M.S. Kaluzhskikh, L.S. Leonova, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, "Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC.", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.37, N23, pp. 18357–18364 (2012).

Исследование каталитической активности соединения со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ в реакциях риформинга метана

Н.И. Кириллова, Н.Е. Клементьева, С.В. Телегин, Е.В. Сулейманов

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Study of the catalytic activity of a compound with a double $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ -perovskite structure in methane reforming reactions

N.I. Kirillova, N. E. Klementyeva, S.V. Telegin, E.V. Suleimanov

Lobachevsky University, Nizhniy Novgorod, Russia

E-mail: nadin_klem@mail.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.60

Соединение со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ перспективно для использования в качестве анодного функционального слоя ТОТЭ, работающего на углеводородном топливе. Для внутреннего риформинга возможны реакции парциального окисления (ПОХ), уголекислотного (DMR) или парового (SMR) риформинга. Однако в литературе отсутствуют сведения о каталитических свойствах данного соединения для указанных типов риформинга и стабильности в атмосфере, содержащей уголекислый газ и пары воды. В качестве источника CO_2 и H_2O может выступать отработанное в элементе топливо или отходы промышленных предприятий. Также следует отметить, что CO_2 входит в состав биогаза, который также используется в качестве топлива ТОТЭ.

Синтез $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ проводили твердофазным методом при температуре 1450°C . Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6100. На основании полученных рентгенограмм, можно заключить, что выбранные условия синтеза позволяют получить однофазные материалы.

Каталитические свойства изучали в проточном трубчатом кварцевом реакторе (внутренний диаметр 8 мм, длина 500 мм) с неподвижным слоем катализатора. Предварительно спеченные гранулы катализатора размером 0,40-0,60 мм были перемешаны с кварцевым песком (0,65-0,80 мм). Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора анализировали с помощью хроматографа Хроматэк "Кристалл-5000.2", оснащенного детектором по теплопроводности. Исследуемую смесь разделяли на колонке с молекулярными ситами СаА и аргоном в качестве газ-носителя.

На рисунке 1 представлены графики зависимостей степени конверсии метана при парциальном окислении, уголекислотном и паровом риформинге.

Обнаружено, что в присутствии паров воды происходит распад соединения и дезактивация катализатора, за счет образования на поверхности оксида стронция (рис.2).

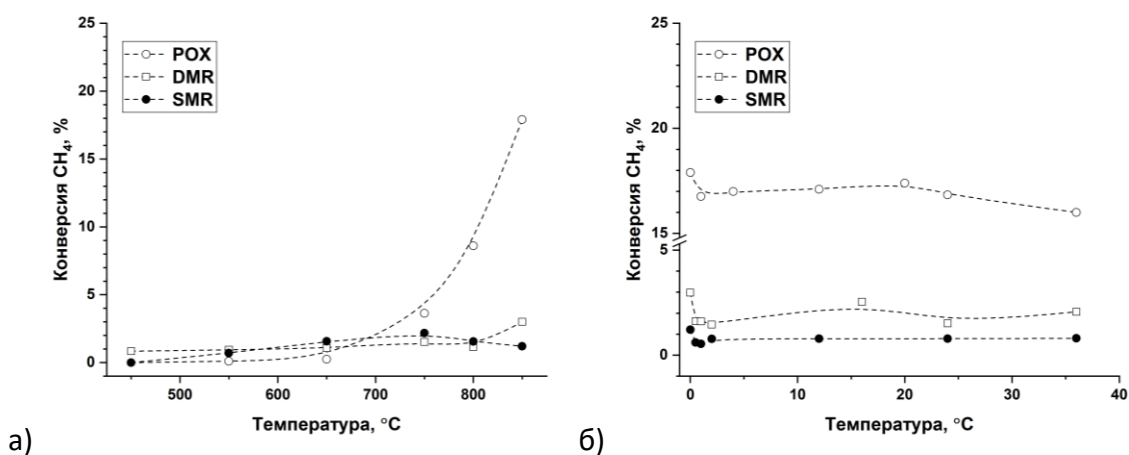


Рисунок 1 – а) Температурная зависимость каталитической активности $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ в реакциях парциального окисления, парового и углекислотного риформинга, б) стабильность каталитической активности во времени

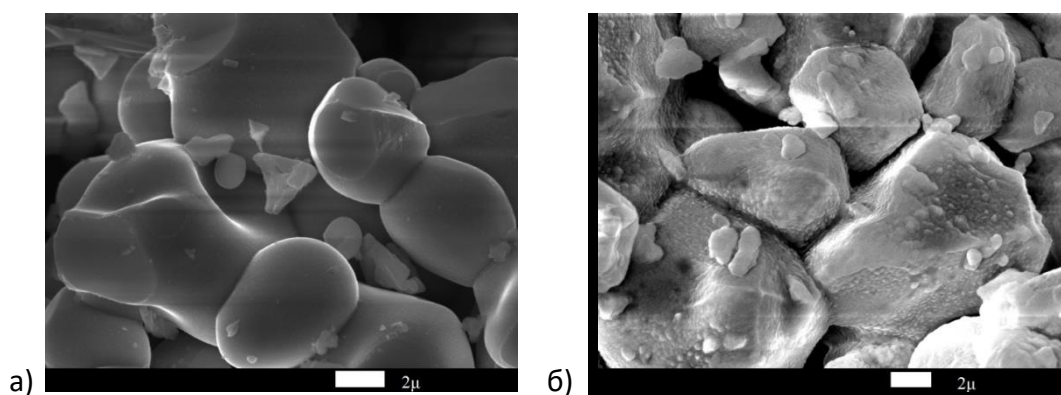


Рисунок 2 – РЭМ-изображение поверхности катализатора а) до парового риформинга, б) после парового риформинга

Таким образом, в данной работе определены каталитические свойства соединений со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ к парциальному окислению, паровой и углекислотной конверсии метана. Определена причина деградации каталитических свойств образцов при паровой и углекислотной конверсии. Результаты работы могут быть использованы не только для подбора газовых смесей для преобразования углеводородного топлива, но и для прогнозирования стабильности материала анода, так вода является продуктом окисления любого топлива.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им Н.И. Лобачевского) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (договор № 0729-2020-0053).

Литература

- [1] Y. Huang, R. I. Dass, Z. Xing, “Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells.” American Association for the Advancement of Science, vol. 312, pp. 254-257 (2006).
- [2] T.G. Howell, C.P. Kuhnell, T.L. Reitz, “ A_2MgMoO_6 (A = Sr, Ba) for use as sulfur tolerant anodes” Journal of Power Sources, vol. 231, pp. 279-284 (2013).

Исследование модифицированного катодного материала состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ для применения в микротрубчатых твердооксидных топливных элементах

И.В. Ковалев¹, В.П. Сивцев¹, М.П. Попов¹, А.М. Воробьев¹, А.П. Немудрый¹

¹*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе 18*

Study of modified cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ for application in the microtubular solid oxide fuel cells

I.V. Kovalev¹, V.P. Sivcev¹, M.P. Popov¹, A.M. Vorobyev¹, A.P. Nemudry¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk, 18 Kutateladze*

e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

10.26201/ISSP.2021/FC.61

На сегодняшний день нестехиометрические оксидные материалы со смешанной электрон-ионной проводимостью, уверенно занимают передовые позиции среди катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1].

Оптимальными составами, совмещающими в себе высокие ион-транспортные свойства и долговременную стабильность в условиях использования считаются материалы и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M = Mo, W, Nb, Ta). Введение высокочarged допантов (M) позволяет увеличить устойчивость соединения в CO_2 -содержащей среде, предотвращая образование карбонатов щелочных металлов [2], в свою очередь, лантан в составе материала существенно повышает высокотемпературную электропроводность [3].

Для проведения исследований материал катода $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ синтезировали твердофазным методом, путем смешения прекурсоров в шаровой мельнице. С помощью полученного порошка была изготовлена паста на основе высококипящих эфиров, которую наносили на поверхность анод-несущей подложки ТОТЭ с электролитом методом dip-coating.

По результатам работы были получены данные вольт-амперных характеристик микротрубчатых ТОТЭ с перспективным катодным материалом на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

Литература

- [1] Mahato N. et al. «Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review», *Progress in Materials Science*, vol.72, 141-337, (2015).
- [2] Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Lyakhov N. Z. «Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$ (M= Mo, W) perovskites», *Inorganic Materials*, vol.43, N12, 1350-1360, (2007).

[3] Tai L. W. et al. «Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ », *Solid State Ionics*, vol.76, N3-4, 273-283, (1995).

Получение и свойства твердых электролитов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_3$ для протонно-керамических топливных элементов

А.С. Лесничёва¹, С.А. Беяков¹, А.Ю. Строева², А.В. Кузьмин²

¹ИВТЭ УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

²ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», 610000, г. Киров, ул. Московская, д.36

Formation and properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_3$ -based solid electrolytes for proton-ceramic fuel cells

A.S. Lesnichyova¹, S.A. Belyakov¹, A.Yu. Stroevea², A.V. Kuzmin²

¹Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Academicheskaya st. 20

²Vyatka State University, 61000, Kirov, Moskovskaya st. 36

e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.62

В настоящее время среди высокотемпературных твердооксидных систем наибольший интерес вызывают материалы с протонной проводимостью. Их особенностью является то, что протонные носители заряда возникают при взаимодействии структурных дефектов оксида с водяным паром. Транспорт протонов имеет высокую подвижность и низкие энергии активации, что позволяет использовать данные материалы в качестве электролитной мембраны в среднетемпературных электрохимических устройствах, например, в протонно-керамических топливных элементах (ПКТЭ).

Наибольшая высокотемпературная протонная проводимость реализуется в акцепторно-допированных материалах со структурой перовскита. В данном классе соединений, $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_{3-\alpha}$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{In}$) имеют высокую термическую и химическую стабильность в CO_2 -, H_2O -, CH_4 -атмосферах, а также хорошую протонную проводимость. Исследования транспортных свойств в данном ряду материалов демонстрируют тенденцию к росту протонной проводимости с повышением ионного радиуса допанта и уменьшением ионного радиуса В-катиона. Следовательно, наибольшая протонная проводимость реализуется в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$. Однако, использование указанных материалов в качестве твердых электролитов ПКТЭ затруднено из-за низкой способности к спеканию (рисунок 1): относительная плотность и средний размер зерен уменьшаются с увеличением концентрации Ва.

В данной работе было исследовано влияние режимов термообработки и введение сверхстехиометрической добавки 0,5 масс. % Co_3O_4 на процесс спекания, фазовый и химический состав, микроструктуру, процесс гидратации и протонную проводимость керамики $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$ (далее LBS5).

На рисунке 2 представлены стратегии получения плотной керамики LBS5:

Базовый путь (а) предполагает предварительный синтез порошка при 1200 °С и спекание заготовки при 1650 °С. В этом случае керамика имеет плотность около 82 %, а средний размер зерен составляет 0,72 мкм.

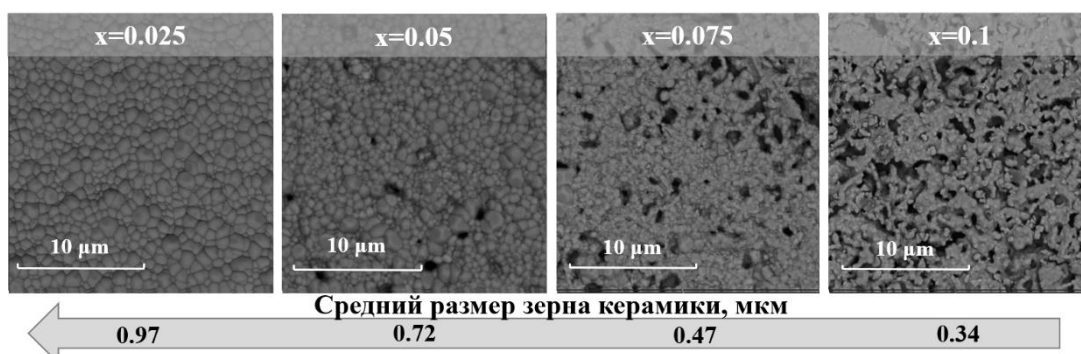


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-x}$ ($x=0.025-0.1$), полученных после спекания на воздухе при температуре 1650 °C (5 ч)

Второй путь (b) предполагает механическое введение 0,5 масс. % Co_3O_4 спекающей добавки в синтезируемый порошок LBS5 при помощи шаровой мельницы, предварительный синтез при 1200 °C и спекание спрессованной заготовки при температуре 1650 °C. Введение Co_3O_4 увеличивает скорость и величину усадки заготовки LBS5 и заметно повышает плотность керамики до 90 %, хотя средний размер зерен увеличивается незначительно и составляет 0,77 мкм.

Третий путь (c) предполагает увеличение температуры предварительного синтеза. Температурная зависимость усадки заготовки LBS5 указывает на то, что при температурах выше 1400 °C начинается интенсивный процесс роста зерна. Поэтому температура предварительного синтеза была увеличена с 1200 °C до 1400 °C, при этом температура окончательного спекания осталась 1650 °C. Это привело к заметному увеличению среднего размера зерна керамики до 1,72 мкм, хотя относительная плотность не превышала 85%.

Четвертый путь (d) предполагает проведение дополнительного обжига LBS5, полученного по пути (в), в вакуумной печи при 1800 °C. В этом случае существенно увеличивается и относительная плотность керамики до 98 % и средний размер зерна до 7 мкм.

Наиболее плотные образцы керамики LBS5: после вакуумного спекания (далее LBS5v), и LBS5+0,5 масс. % Co_3O_4 (далее LBS5Co) – были выбраны для дальнейшего исследования. По данным рентгенофазового анализа LBS5v и LBS5Co имеют перовскитоподобную структуру, соответствующую LaScO_3 , и не содержат примесных фаз. Согласно шлифам поперечного сечения закрытых пор в объеме плотных материалов не обнаружено. Данные элементного анализа шлифов свидетельствуют об однородном распределении катионов La, Ba и Sc только в LBS5v материале, в то время как для LBS5Co имеются небольшие области с повышенной концентрацией Sc. Соотношение катионов соответствует номинальным составам образцов, причем количество Ba по отношению к La хорошо согласуется с заданным и равно 0.05; следовательно, возгонки Ba в процессе спекания не происходило даже после вакуумного спекания при 1800 °C. Обнаружен небольшой дефицит суммы La и Ba относительно Sc, особенно для образца LBS5Co. В тоже время, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был установлен избыток La и Ba в приповерхностном слое зерен LBS5Co, а содержание Co оказалось крайне низким, что свидетельствует об интенсивной диффузии Co в объем зерна.

Термогравиметрическое исследование гидратации материалов показало (рис. 3), что добавка оксида кобальта приводит к значительному уменьшению концентрации протонов и к увеличению термодинамических параметров гидратации (ΔH_{hydr} и ΔS_{hydr}).

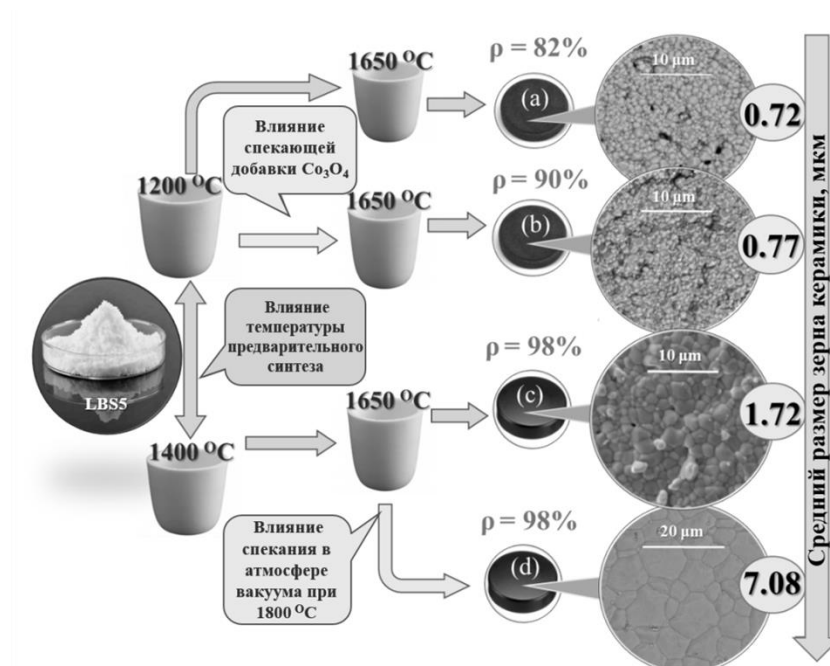


Рисунок 2 – Общая схема получения плотной керамики LBS5

Также установлено отрицательное влияние спекающей добавки на числа переноса протонов и кислород-ионов (рис. 4). Оба факта могут быть обусловлены встраиванием Co в кристаллическую структуру LBS5, что приводит к ограничению процесса гидратации. При этом, согласно данным электрохимического импеданса отмечено положительное воздействие оксида кобальта на граничнозеренную проводимость керамики LBS5Co в сравнении с LBS5v.

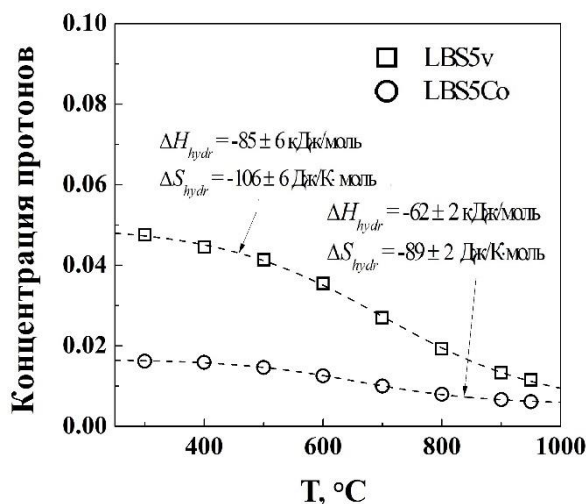


Рисунок 3 – Температурные зависимости концентрации протонов для LBS5v и LBS5Co, полученные методом термогравиметрического анализа

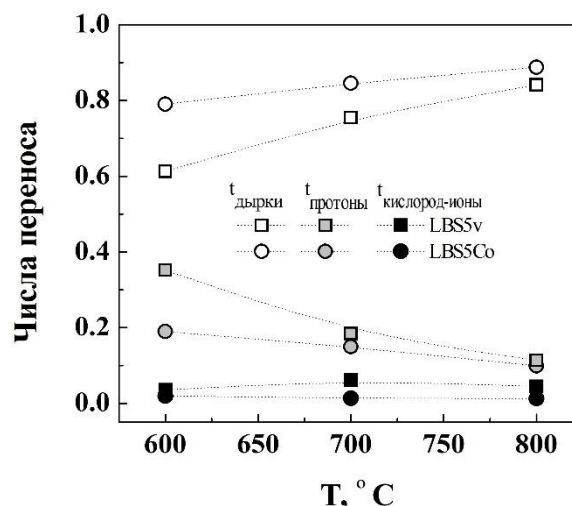


Рисунок 4 – Температурные зависимости чисел переноса дырок, протонов и кислород-ионов для LBS5v и LBS5Co, рассчитанных из зависимости $\sigma_t = f((pO_2)^{1/4})$, полученных при двух значениях $pH_2O = 2.8$ и

Таким образом, в ходе данного исследования выявлены два способа получения плотной керамики LBS5, каждый из которых имеет недостатки: введение спекающей добавки 0,5 масс. % Co_3O_4 приводит к заметному снижению протонной проводимости материала, а высокотемпературное (1800 °C) вакуумное спекание, хотя и приводит к хорошим результатам, но не является привлекательным для промышленного использования.

Характеристики 5кВт 48 вольтного DC/DC преобразователя без гальванической развязки системы выдачи мощности батареи ТОТЭ для энергосистемы опорного пункта арктической зоны РФ.

Н.Ф. Вершинин^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, С.В. Кузнецов¹, С.И. Бредихин^{1,2}, В.А.Бородин³

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

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

³ФГУП "ЭЗАН" 142432, Черноголовка, Московская обл, пр-кт Академика Семенова, д. 9

5kW 48V non-isolated DC/DC converter characteristics for output power system SOFC power plant RF arctical base

N.F. Vershinin^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, S.V. Kuznetsov¹, S.I. Bredikhin^{1,2}, V.A.Borodin³

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky per., 9*

³*EZAN, 142432, Dolgoprudny, Chernogolovka, Moscow region, Academic Semenov pr.,9*

e-mail: vershinin@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.63

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) являются разновидностью топливных элементов. При изменении нагрузки характерное время переходного процесса батарей ТОТЭ составляет порядка 15 минут (например, при изменении тока потребления системы). Для согласования характеристик ТОТЭ и реальных нагрузок требуется система, позволяющая защитить ТОТЭ от короткого замыкания и обеспечить стабильное энергоснабжение нагрузки от ТОТЭ и резервных аккумуляторов. В данном проекте это реализовано с помощью DC/DC преобразователя. Также для запуска ЭУ при охлажденном состоянии ТОТЭ преобразователь необходим, чтобы обеспечить пуск ЭУ от энергии аккумуляторов, либо от внешней сети 220В.

В рамках данной работы был разработан 5кВт DC/DC преобразователь, с выходным рабочим напряжением 48В.

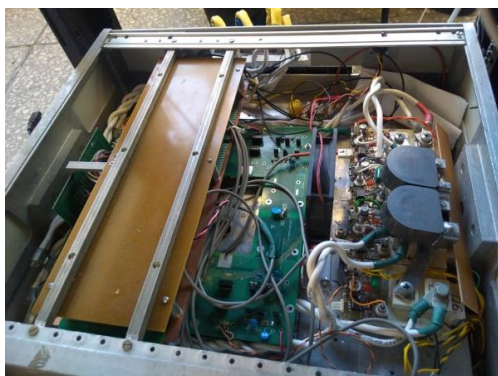


Рисунок 1 - 48В преобразователь мощностью 5кВт

Данный преобразователь собран по схеме buck-boost что обеспечивает повышение или понижение входного напряжения преобразователя, для стабилизации выходного напряжения на уровне 48В при диапазонах входного напряжения от 30 до 100В и токах до 115А

Осциллограммы рабочих режимов представлены на рисунках 2-3. Желтый луч - напряжение на понижающем транзисторе, Синий луч - напряжение на повышающем транзисторе, красный луч и зеленый луч - напряжение на выпрямительном диоде

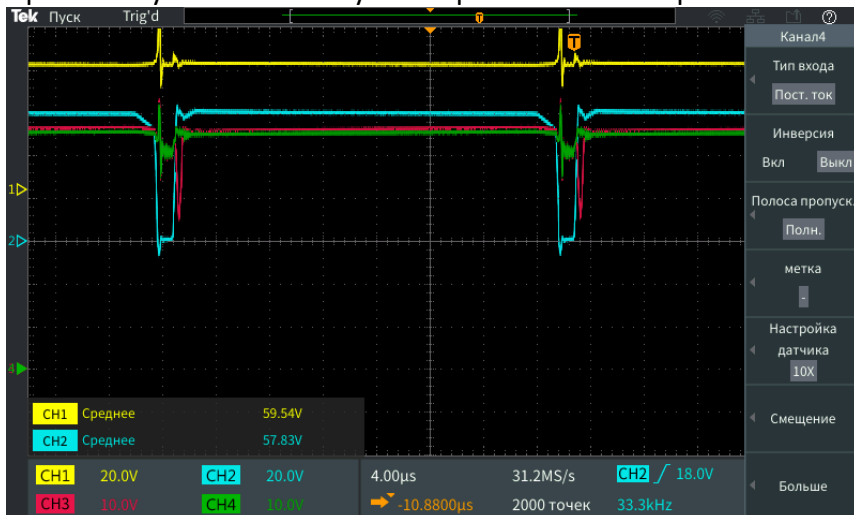


Рисунок 2 - Осциллограмма режима работы при входном напряжении 48В и выходном 48В при точном согласовании режима TOTЭ и нагрузки

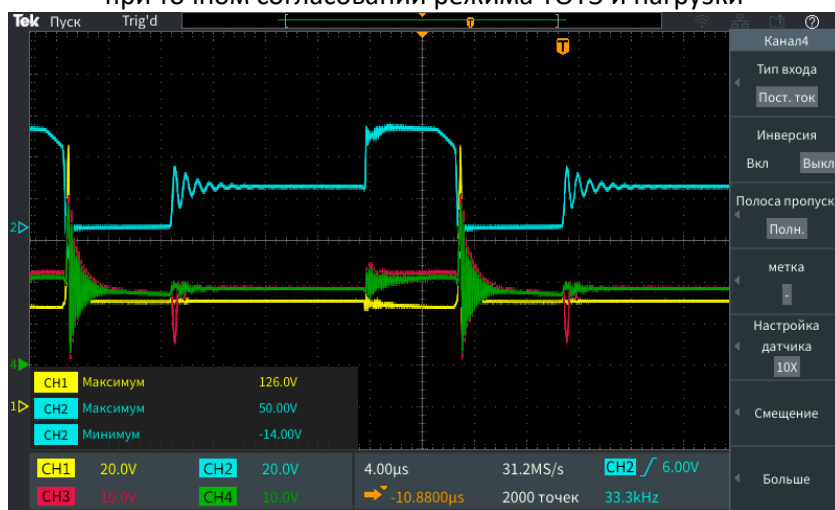


Рисунок 3 - Осциллограмма максимального повышения входного напряжения (входное 30В, выходное 48В)

КПД данного преобразователя 87%. Охлаждение водяное, интегрированное в систему охлаждения ЭУ на TOTЭ.

Характеристики 6кВт 800В DC/DC преобразователя для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства

Н.Ф. Вершинин^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, С.В. Кузнецов¹, С.И. Бредихин^{1,2} В.А.Бородин³

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

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

³ФГУП "ЭЗАН" 142432, Черноголовка, Московская обл, пр-кт Академика Семенова, д. 9

Electric vehicle SOFC battery 6kw converter

N.F. Vershinin^{1,2}, D.A. Agarkov^{1,2}, S.V. Kuznetsov¹, S.I. Bredikhin^{1,2} В.А.Бородин³

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky per., 9*

² *EZAN, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academic Semenov pr.,9*

e-mail: vershinin@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.64

В предыдущей работе [1] был описан принцип действия PSFB (Phase Shifted Full Bridge)– полномостового преобразователя с фазовым сдвигом. В нынешнем докладе описаны рабочие характеристики макета полномостового гальванически изолированного преобразователя с силовой схемой PSFB, реализованном в корпусе 19".

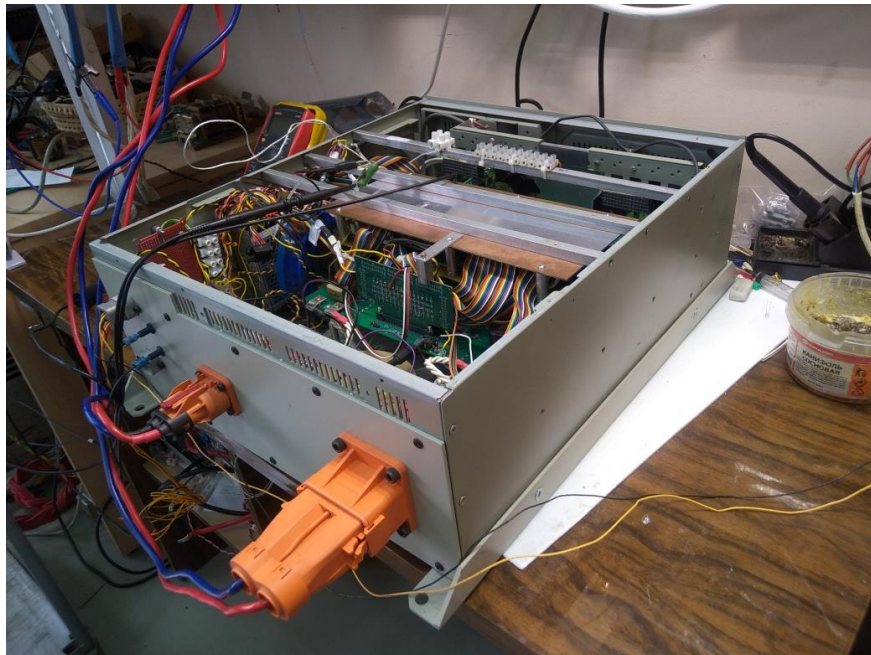


Рисунок 1 – Макет DC/DC преобразователя мощностью 6кВт

Рабочая частота преобразователя 100кГц. Ширина импульса составляет 4.5мкс и фазовый сдвиг контролируется в пределах от 1 до 3.5 мкс с точностью 0,05мкс. Осциллограммы рабочих режимов преобразователя представлены на рис. 2 - 3.

Синий луч - напряжение, желтый луч -ток. Коэффициент 3.3А/В.

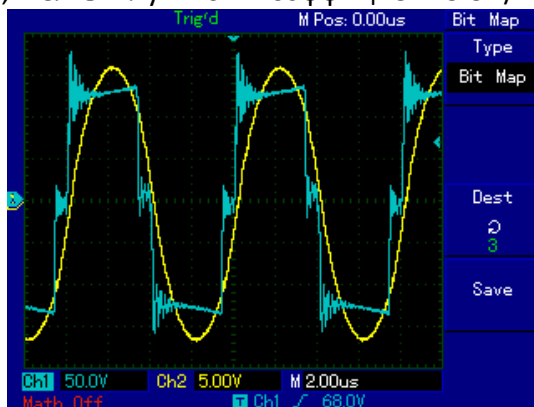


Рисунок 2 - Осциллограмма работы на полной мощности.

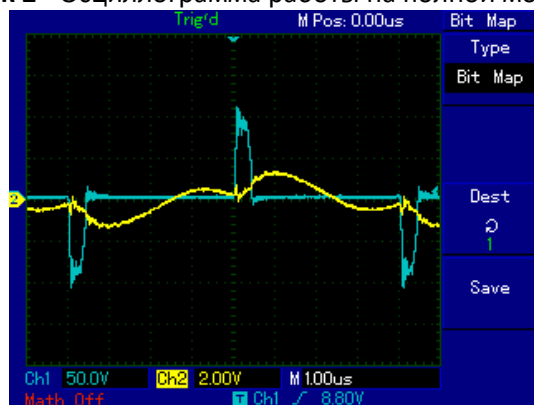


Рисунок 3 - Осциллограмма работы на минимальной мощности.

Управление преобразователем осуществляется с помощью двух интерфейсов: Первый для контроля работы и отладки использует оптическую линия связи с протоколом RS232, второй для работы в составе электротранспортного средства использует протокол CAN (Common Area Network) с адаптерами имеющими гальваническую развязку. Интерфейсы позволяют принимать команды из центра управления автомобилем и посылать информацию о текущем режиме работы, напряжениях и токах. Режимов работы у преобразователя три: ожидание, поддержание постоянного напряжения и поддержание постоянного тока.

Одним из критериев безопасности работы устройства является контроль подключения входного и выходного силовых разъемов согласно стандарту безопасности работы электротранспортных устройств. Данные сигналы являются первыми блокировками. Пока входной и выходной разъем не подключены - преобразователь не начинает работу. Помимо этого автоматика замеряет напряжение на входном и выходном разъеме и, если они не лежат в рабочем диапазоне, преобразователь так же переходит в режим ожидания .

Сигнал внешней готовности, поступает из управляющего центра и так же необходим для перевода преобразователя в рабочий режим. Данный преобразователь прошел вибрационный тест (ускорение 2g, частота 50Гц) и климатические испытания в диапазоне от минус 40 до плюс 60 градусов цельсия.

Литература

- [1] С.В. Кузнецов¹, Д.А. Агарков^{1,2}, Н.Ф. Вершинин^{1,2}, С.И. Бредихин^{1,2} “6кВт преобразователь для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства”, сборник трудов Седьмой Всероссийской конференции с международным участием “Твердооксидные Топливные Элементы и энергоустановки на их основе”.

Твердые электролиты $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, легированные оксидами тербия и гадолиния

И.Е. Курицына¹, С.И. Бредихин¹, М.А. Борик², В.А. Мызина², А.В. Кулебякин²,
Е.Е. Ломонова², Н.Ю. Табачкова³

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

Solid electrolytes $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ doped by terbium and gadolinium oxides

I.E. Kuritsyna¹, S.I. Bredikhin¹, M.A. Borik², V.A. Myzina², A.V. Kulebyakin², E.E. Lomonova²,
N.Yu. Tabachkova³

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

²*Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilov str. 38*

³*National University of Science and Technology (MISIS), 119049, Moscow, Leninskiy prosp., 4*

e-mail: koneva@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.65

В последнее время ведется активный поиск материалов твердых электролитов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в области температур 500-800 °С. Для решения этой задачи наибольший интерес представляют материалы на основе диоксида циркония, легированного оксидом скандия. Максимальную проводимость в области рабочих температур ТОТЭ в системе $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ демонстрирует состав с содержанием 10 мол.% Sc_2O_3 , но из-за фазового перехода при температуре 550 °С, что проявляется в скачкообразном изменении проводимости, он не может быть использован в качестве материала для твердоэлектролитных мембран ТОТЭ. Для обеспечения фазовой стабильности вводят различные солегирующие добавки, например иттрий, церий, иттербий и т.д. В данной работе методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере были выращены серии кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Gd}_2\text{O}_3)_y$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Tb}_2\text{O}_3)_y$ ($x=0,08\text{--}0,10$; $y=0,01$). Выбранные солегирующие катионы Gd и Tb для этих систем близки по ионному радиусу, но в отличие от гадолиния, особенностью тербия является наличие переменной степени окисления.

Целью данной работой являлось установление влияния легирующих оксидов скандия, гадолиния и тербия на фазовый состав, стабильность и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония.

Фазовый состав кристаллов определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили в температурном интервале 400-900 °С с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном интервале 1 Гц-5 МГц с амплитудой переменного тока сигнала 24 мВ.

Установлено, что образование кубической фазы при солегировании оксидами гадолиния и тербия зависело от концентрации стабилизирующего оксида скандия. При солегировании оксидом тербия однофазные монокристаллы с кубической структурой типа флюорита образовывались при содержании 9,0 мол.% Sc_2O_3 , а при солегировании оксидом гадолиния концентрация оксида скандия составляла 10 мол.%. Показано, что наибольшей проводимостью обладают монокристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих добавок оксидов скандия и тербия равной 10 мол.%, а в случае солегирующей добавки оксида гадолиния максимум проводимости смещается в сторону больших концентраций допантов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-72-10113.

Электрохимическая активность нового электродного материала на основе молибдата празеодима для симметричного ТОТЭ

Н.В. Лысков¹, А.И. Котова², Г.Н. Мазо²

¹ИПФХ 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

Electrochemical activity of a new electrode material based on praseodymium molybdate for symmetric SOFCs

N.V. Lyskov¹, A.I. Kotova², G.N. Mazo²

¹IPCP RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov av. 1

²Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninsky Gory, 1/3

e-mail: lyskov@icp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.66

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений альтернативной энергетики является создание энергоустановок на основе симметричных твердооксидных топливных элементов (С-ТОТЭ). В таких ТОТЭ в качестве анода и катода применяется одинаковый по химическому составу материал. В этом случае снижаются энергозатраты на изготовление топливного элемента за счет уменьшения числа стадий термообработки. Более того, если применяется углеводородное топливо, использование С-ТОТЭ позволяет решить проблему отравления анода серой и углеродом путем их окисления при кратковременной подаче на анод катодных газов. При этом на электродный материал С-ТОТЭ накладывается ряд требований, предъявляемых как к анодному, так и к катодному материалам, а именно:

- химическая устойчивость материала в окислительной (воздух, кислород) и восстановительной (водород, синтез-газ) атмосферах при высоких температурах (873 – 1223 К);
- общая электропроводность материала в атмосфере катодных и анодных газов не ниже 0.1 См/см; при рабочей температуре отсутствие химического взаимодействия между материалом электролита и электрода;
- электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода и окисления топлива;
- близость значений КТР электродного материала и электролита.

Список кандидатов на роль электродного материала С-ТОТЭ ограничен. В литературе в основном рассматриваются оксиды d-металлов со структурой перовскита, поэтому поиск новых материалов, относящихся к другому структурному типу, представляется весьма актуальной задачей. Относительно недавно в качестве электродных материалов, обладающих достаточно высокой электропроводностью и высокой каталитической активностью в окислительной и в восстановительной атмосфере, стали рассматривать оксиды с флюоритоподобной структурой состава $R_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [1, 2]. Целью настоящей работы являлось исследование электрохимической активности электродного материала на основе молибдата празеодима $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (PMO) в составе С-ТОТЭ.

Ранее [2] была исследована электрохимическая активность электродного материала на основе РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, в интервале температур 873 – 1173K на воздухе и в Ar/H₂. Величины поляризационного сопротивления (R_p) при 1073 K на воздухе и в Ar/H₂ составили 8,8 Ом·см² и 4,8 Ом·см², соответственно. Также были исследованы композитные материалы состава РМО–xGDC и РМО–yPr₆O₁₁ и было показано, что улучшение электрохимической активности электродного материала происходит при введении 50 масс. % Pr₆O₁₁ в его состав, что снижает R_p до 0,6 Ом·см² при 1073K на воздухе.

В данной работе проведено изучение электрохимических характеристик модельных C-TOTЭ состава «электрод/GDC/YSZ/GDC/электрод» при варьировании состава электродного материала на основе РМО и способа модификации границы электрод/электролит. В случае модельного C-TOTЭ состава РМО/GDC/YSZ/GDC/РМО максимум удельной мощности (P_{max}) составил 28 мВт/см² при 1173K. Для последующего улучшения характеристик топливного элемента были изучены модельные ячейки C-TOTЭ с модифицированным инфильтрацией Pr₆O₁₁ буферным пористым подслоем GDC, где в качестве внешнего токосъемного электродного слоя использованы РМО (ячейка 1) и композит РМО–50 масс. % Pr₆O₁₁ (ячейка 2). Показано, что в случае модифицированных C-TOTЭ наблюдается увеличение удельной мощности более чем в 3 раза (P_{max} для ячеек (1) и (2) составили 90 мВт/см² и 115 мВт/см² при 1173 K, соответственно). Полученные таким образом результаты свидетельствуют о перспективности предложенного электродного материала на основе РМО и разработанных подходов для создания симметричного TOTЭ.

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

Литература

- [1] С.Я. Истомин, А.И. Котова, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов «Pr₅Mo₃O_{16+δ} – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов», Журн. неорг. химии, Т. 63, 1274-1279, (2018).
- [2] Н.В. Лысков, С.Я. Истомин, А.И. Котова, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов «Электрохимические свойства электродных материалов на основе Pr₅Mo₃O_{16+δ}», Электрохимия, Т. 56, 100-107, (2020).

Модель внутреннего непрямого парового риформера, основанная на методе конечных элементов

А.И. Марченко¹

¹ЗАО "Инновационный центр "Бирюч", 309927, Белгородская обл., Красногвардейский р-н, село Малобыково, ул. Ливанова Михаила Николаевича, д.1

Indirect internal steam reformer model based on finite element method

A.I. Marchenko¹

¹CJSC IC BIRYUCH, 309927, Belgorod region, Kransogvardeisky district, Malobykovo village, Mikhail Nikolaevich Livanov st., 1

e-mail: a.marchenko@brc.efko.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.67

Одним из достоинств твердооксидных топливных элементов является возможность работать как на углеводородном топливе, так и на синтез-газе, полученном из углеводородов паровым риформингом [1]. Однако прямая подача в стек топлива (внутренний риформинг) не эффективна, поскольку использует для конверсии тот же катализатор, который задействован в электрохимических реакциях топливного элемента. Кроме того, наличие большого количества одновременно протекающих в стеке реакций ухудшает управляемость системой и ее оптимальные параметры.

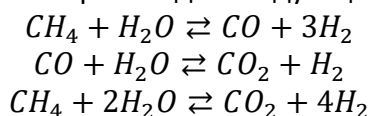
Противоположный вариант – внешний паровой риформинг – лишен этих недостатков и позволяет точно регулировать параметры выходящей смеси газа, однако требует дополнительного подвода энергии и усложняет конструкцию устройства.

Промежуточный вариант – использование внутренних не прямых риформеров. Обычно это плоские устройства, размещаемые между мембранно-электронными блоками стека топливных элементов в качестве биполярной пластины. На их внутренние поверхности нанесен катализатор, на вход заводится смесь газов для риформинга, а с выхода смесь газов подается на мембранно-электронный блок.

Внутренний не прямой риформер обладает достоинствами как внешнего риформера, поскольку не нагружает катализатор мембранно-электронного блока, так и внутреннего прямого риформинга, поскольку использует тепло, выделившееся в реакциях на мембранно-электронном блоке.

В данной работе разработана численная модель внутреннего парового риформера основанная на методе конечных элементов. Модель предполагает, что внутренняя полость риформера имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Внутри полости реализована гексагональная решетка цилиндрических элементов, покрытых катализатором (рисунок 1). Вокруг цилиндрических элементов расположена пористая среда, в которой протекают реакции парового риформинга.

Смесь газов, движущихся внутри риформера, представлена метаном, водяным паром, углекислым и угарным газами, а также водородом. Внутри пористого катализатора между газами смеси происходят следующие реакции:



Скорость каждой из реакций вычисляется исходя из температуры и парциальных давлений в каждой точке пространства согласно модели [2].

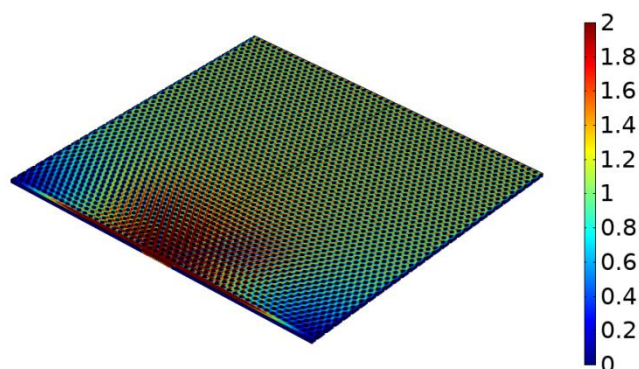


Рисунок 1 – Распределение скоростей газа внутри риформера

Температура газовой смеси определяется начальной температурой газа и температурой верхней и нижней стенок риформера. При расчете конечного распределения температуры используется уравнение теплопередачи, в котором учитываются распределенные источники тепла, определяемые скоростями и энтальпиями реакций.

Движение газовой смеси внутри риформера учитывает пористость среды (уравнения Навье-Стокса и Бринкмана-Стокса), градиент концентрации отдельных компонент смеси (диффузия Максвелла-Стефана) и температурные поля, сформированные реакциями.

Модель планируется использовать для оптимизации внутреннего непрямого риформера, разрабатываемого в «ИЦ «Бирюч».

Литература

- [1] Magdalena Mosinska, Malgorzata I. Szyrkowska, and Pawel Mierczynski Oxy-Steam Reforming of Natural Gas on Ni Catalysts—A Minireview. *Catalysts*, 10(8), 896 (2020)
- [2] Kaihu Hou, Ronald Hughes “The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al₂O catalyst” *Chemical Engineering Journal*, 82, 311–328 (2001)

Влияния плотных подслоев $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на характеристики катода

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

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

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

Influence of the dense $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ sublayers on cathode characteristics

N.B. Pavzderin¹, A.V. Nikonov¹, A.A. Solovye², A.V. Shipilova², S.V. Rabotkin²,
V.A. Semenov², A.S. Grenaderov², K.V. Oskomov²

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

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

e-mail: nipavzderin@iep.uran.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.68

В настоящее время в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве катодов используются пористые слои, а основным методом улучшения их характеристик является расширение трехфазной границы за счет оптимизации состава и микроструктуры. Однако недавно было показано, что формирование плотного катодного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе электролит-пористый электрод также приводит к снижению поляризационных потерь [1-3].

Основной целью данной работы является исследование влияния плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ нанесенного методом магнетронного напыления на границе пористый катод $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ – электролит $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ на характеристики катода.

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

В качестве материала мишени использовался $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,93}\text{Ga}_{0,07}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG). Исходный порошок также был получен методом СВС. Мишень LSFG была спечена при температуре 1300°C (5ч). После спекания мишень LSFG имела диаметр 74 мм и толщину 4.5 мм. Плотность мишеней составляла 92%. Спеченная мишень однофазна и имела ромбоэдрическую структуру.

Нанесение покрытий методом магнетронного распыления выполняли на вакуумной установке, изготовленной в Институте сильноточной электроники СО РАН. Рентгенофазовый анализ покрытий, выполненный при малых углах рассеяния на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 показал, что оно не содержит аморфной составляющей, а представляет собой однофазный твердый раствор с ромбоэдрической решеткой.

Плотные катодные подслои наносили на обе стороны подложки LSGM для дальнейших электрохимических исследований. Были получены симметричные образцы с различной толщиной подслоя: 200, 400, 600, 800 и 2500 нм. На симметричные образцы с плотным подслоем LSFG методом окрашивания были нанесены пористые катоды $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. Для сравнения был изготовлен образец без плотного подслоя. Спектры импеданса снимали при напряжении 15 мВ в диапазоне частот 0,5 МГц - 0,1 Гц с помощью ELINS P-40X. Измерения проводили в застойном воздухе, при температурах 850-650°C.

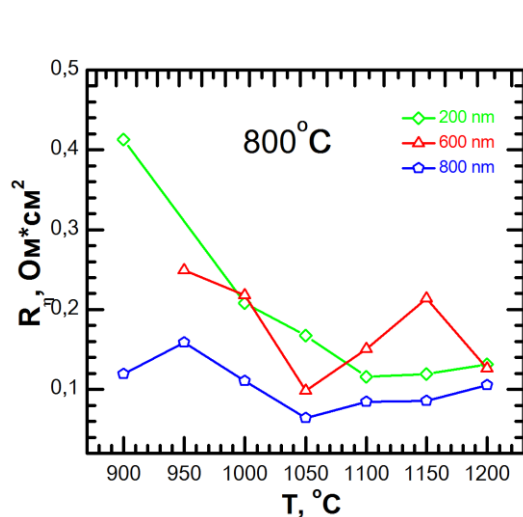


Рисунок 1 – Зависимости поляризационного сопротивления образцов LSFG//LSGM//LSFG от температуры припекания пористого катодного слоя при 800 °С

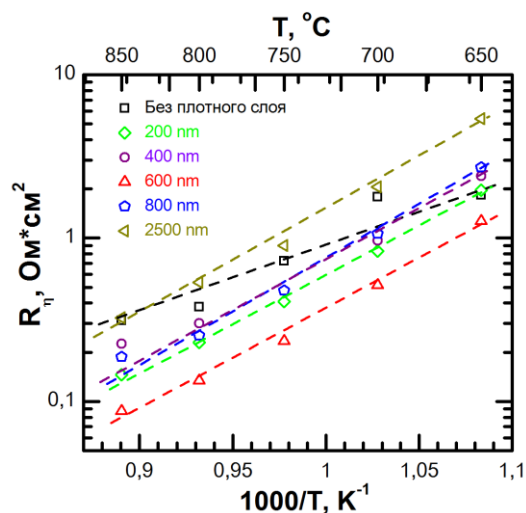


Рисунок 2 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления образцов LSFG//LSGM//LSFG без и с плотным подслоем различной толщины

Для определения оптимальной температуры припекания пористого катодного слоя был проведен ряд экспериментов, в которых её значения изменяли в интервале от 900 до 1200°C, с выдержкой 1 час и дальнейшим измерением поляризационного сопротивления. В подавляющем числе раз лучшие результаты показали образцы, припечённые при 1050°C (рис.1) именно эта температура и будет использоваться в дальнейших экспериментах.

Как видно из рис. 2 введение плотного подслоя позволяет улучшить характеристики катода и изменить энергию активации, что говорит о изменении свойств протекающего процесса. Так все подслои привели к снижению поляризационного сопротивления при 850°C. Введение слоя в 600 нм позволило снизить поляризационное сопротивление в 3,5 раза по сравнению с образцом без подслоя.

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

Литература

- [1] N. Hildenbrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, "Improved cathode/electrolyte interface of SOFC", Solid State Ionics, 192 (1), 12-15 (2011).
- [2] J.C. De Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Kishimoto, et al., "Enhanced stability of solid oxide fuel cells by employing a modified cathode-interlayer interface with a dense $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film", J. Power Sources, 377, 128-135 (2018).
- [3] Н.Б. Павздерин, А.А. Соловьев, А.В. Никонов и др., "Формирование плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ на границе электролит/пористый катод методом магнетронного

распыления и его влияние на характеристики электрода”, Электрохимия, 57 (5), 301–308 (2021).

Термодинамическая стабильность и особенности дефектообразования перовскитоподобных молибдатов стронция

Б.В. Политов¹, К.С. Толстов¹, В.П. Жуков¹, В.Л. Кожевников¹

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

Thermodynamic stability and defect formation peculiarities for the perovskite-like molybdates

B.V. Politov¹, K.S. Tolstov¹, V.P. Zhukov¹, V.L. Kozhevnikov¹

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

e-mail: politoffboris@yandex.com

10.26201/ISSP.2021/FC.69

Nowadays, the problem of creating new technologies for the production, accumulation and consumption of electricity is more urgent than ever. It is worth highlighting the intensive search for effective alternatives to the traditional methods of energy generation - the combustion of fossil fuels is in continuous progress. In particular, solid oxide fuel cells (SOFCs), environmentally friendly and efficient converters of the chemical energy of hydrocarbons into electricity, are of great interest to researchers. These devices are essentially high-temperature galvanic cells with a continuous supply of reacting components to different sides of the same membrane (electrolyte). In order to provide fast enough electrochemical reactions on the membrane's surface two electrode materials are additionally attached to the electrolyte – anode (working in reducing environments) and cathode (working in air conditions), respectively. As a result, the energy of chemical bonds is directly converted into electricity, which ensures high efficiency of SOFC-based devices. Nevertheless, despite the obvious advantages of SOFCs over traditional sources of electricity, their widespread commercialization is still constrained by a number of factors, including the lack of suitable materials for electrodes and electrolytes that satisfy numerous operational requirements [1]. One of the most promising compounds in the latter aspect are complex oxides corresponding to the formal stoichiometry ABO_3 (A is a rare earth or an alkaline earth metal, B is a transition metal) with a perovskite structure. These materials have good catalytic and conductive properties, thermodynamic stability, and moderate thermal expansion [1]. In this regard, the search and study of anode materials is of great interest to researchers, since composite nickel-cermet currently used in modern SOFCs have a number of significant drawbacks [1]. For example, nickel-cermet degrades very quickly in sulfur-containing gas environments due to the formation of non-conductive NiS_x phases. In addition, particles of metallic nickel during long-term operation are prone to sintering, which also negatively affects the functional characteristics of SOFCs. In contrast to this, perovskite-like molybdates $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ (M - 3d metal) are tolerant to sulfur at elevated temperatures and are able to maintain their morphology for a long period of time, also possessing good conducting and electrocatalytic properties [1]. Accordingly, molybdates with a double perovskite structure are suitable and promising materials for use as SOFC anodes.

At the moment, numerous compounds with general formula $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ were respectively studied [1]. For a long time, iron-containing molybdates $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ were

considered as the main candidates for the role of SOFC anodes. Consequently, many fundamental and applied properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ were previously investigated in detail [1]. At the same time, other oxides in the Sr_2MMoO_6 system turned out to be much less studied. Thus, relatively little is known about the promising anode materials $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, and $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$. For instance, there is no experimental information on oxygen content and thermodynamic stability of these materials at elevated temperatures and reducing atmospheres.

Therefore, the main aim of this research was focused on exact determination of oxygen non-stoichiometry of Sr_2MMoO_6 molybdates ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) as a function of oxygen partial pressure (P_{O_2}) and absolute temperature (T). The respective data were collected with the help of high-temperature coulometric titration technique. The obtained results were further compared with DFT calculations performed in VASP program package.

The XRD patterns of the as-synthesized materials are shown in fig. 1. As can be seen, all studied samples possess double perovskite structure as evidenced by Rietveld analysis performed. Mn-containing sample is found to crystallize in $Fm\bar{3}m$ space group (S.G.) which is a natural consequence of its synthetic procedure – $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ forms only in hydrogen atmospheres. Contrary to that, Co- and Ni-containing molybdates are shown to be tetragonal ($I4/m$ S.G.) due to the possibility of conducting the respective synthesis in air conditions.

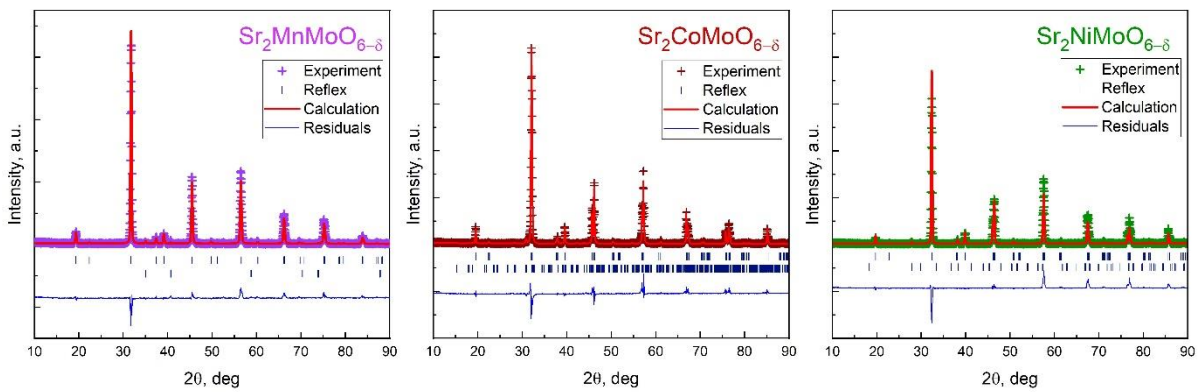


Fig. 1. The results of Rietveld refinement of the obtained XRD patterns for $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, and $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ molybdates

The overall oxygen content ($6-\delta$) dependencies on external conditions are presented in fig. 2 for all oxides studied. One can notice significantly different behavior of the respective quantity for different molybdates. For instance, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ is found to be the most non-stoichiometric with a pronounced decomposition at oxidation when $\delta > 0$. On the contrary, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ and $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ possess lower δ values and decompose during

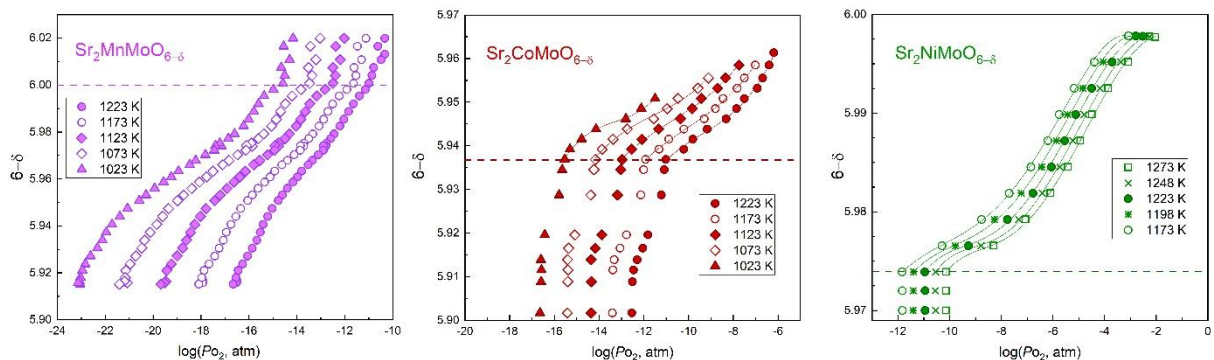
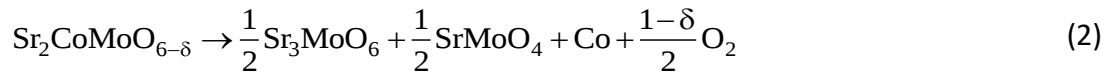
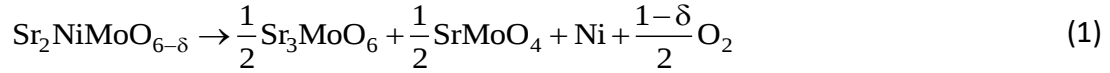


Fig. 2. Oxygen content variations with external conditions for $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, and $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ molybdates. Horizontal dashed lines indicate the decomposition thresholds. Solid lines are given as a guide-to-the-eye only

reduction. Note, these findings coincide with synthetic routes chosen for the materials considered.

In order to explain the observed peculiarities we've performed DFT calculations of oxygen vacancy formation in each particular molybdate. Also, the stability limits for all studied samples were evaluated via DFT assuming the following reactions [2] of double perovskite decomposition:



The obtained results in comparison with experimental findings are presented in fig. 3 (a). It is easy to see the decomposition of Co- and Ni-containing molybdates is exactly reproduced by DFT method. Surprisingly, no agreement between theory and experiment is attained for $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$. Moreover, the respective decomposition threshold does not coincide with a known boundary for $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ equilibrium [3]. At the same time, the computed oxygen vacancy formation enthalpies (ΔH_{Vo}) nicely correlate with maximum δ values measured as shown in fig. 3 (b). Accordingly, more detailed studies are needed in order to elucidate the exact Mn decomposition pathway. Nevertheless, the obtained data suggests $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ can possess enhanced ionic conductivity due to enlarged non-stoichiometry and hence it can be used as composite-free anode for SOFCs.

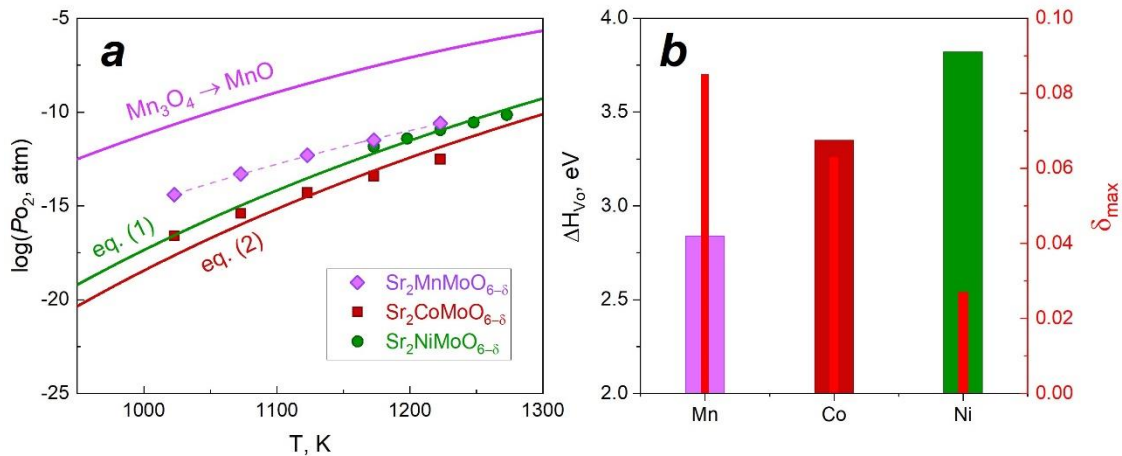


Fig. 3. Thermodynamic stability limits (a) and oxygen vacancy formation enthalpies/maximum non-stoichiometry (b) for single-phase $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ molybdates. Symbols represent experimental data, solid lines – DFT calculation results ($\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ equilibrium boundary is also shown with a solid line). Dashed line acts as a guide-to-the-eye

This study was carried out under RFBR project № 19-33-90173.

References

- [1] Mahato, Neelima, et al. "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review." *Progress in Materials Science*, 72, 141-337 (2015).
- [2] Tolstov, K. S. et al. "The impact of atomic defects on high-temperature stability and electron transport properties in $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ solid solutions." *Journal of Alloys and Compounds*, 25, 160821 (2021).
- [3] Terayama, K. et. al. "Phase Equilibria in the $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ System in $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ Mixtures." *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24, 24-28 (1983).

Исследование структурных и электрохимических характеристик модифицированного электрокатализатора состава Pt/SiO₂^x/C

Д.Д. Спасов^{1,2}, Н.А. Иванова¹, Р.М. Меншарапов¹, А.А. Засыпкина¹, Е.А. Серегина¹

¹НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250, Москва, ул.
Красноказарменная, д. 14

Investigation of the structural and electrochemical characteristics of the modified electrocatalyst with the composition Pt/SiO₂^x/C

D.D. Spasov^{1,2}, N.A. Ivanova¹, R.M. Mensharapov¹, A.A. Zasypkina¹, E.A. Seregina¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", 123098, Moscow, Akademika Kurchatova
sq., 1, Russia

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

e-mail: spasovdd@outlook.com

10.26201/ISSP.2021/FC.70

Существенной проблемой при эксплуатации топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ) является необходимость поддержания заданного уровня влажности, поскольку влагосодержание оказывает существенное влияние на свойства одного из основных компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) ТЭ, а именно, протон-проводящей полимерной мембраны, в частности мембраны марки Nafion® [1-3]. Потеря влаги также оказывает существенное влияние и на свойства нанесенных каталитических слоев ввиду наличия иономера в их составе [4,5]. В комплексе данные процессы приводят к росту сопротивления, падению проводимости ТПЭ, уменьшению активности каталитических слоев, а значит, к ухудшению рабочих характеристик ТЭ в целом. Поэтому, при эксплуатации стационарных установок с ТЭ, большое внимание уделяется системам увлажнения рабочих газов и поддержанию влажности на рабочем уровне [6]. Однако сегодня оказываются востребованными портативные малогабаритные устройства на основе ТЭ, для которых данные технологические решения неприемлемы. В данном случае определяющей становится необходимость обеспечения стабильной работы ТЭ в условиях переменной низкой влажности в отсутствии дополнительных повышающих массогабаритные характеристики энергоустановки систем увлажнения газов за счет непосредственной модификации компонентов, входящих в состав МЭБ.

Одним из возможных решений является введение дополнительных центров сорбции воды в структуру электрокатализатора либо мембран. Однако в случае модифицирования мембран может происходить перекрытие каналов протон проведения, что снижает эффективность работы электрохимического устройства. Для каталитических слоев обычно производят модификацию соединениями, обладающими гидрофильными свойствами, такими как SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, Al₂O₃. Однако представленные материалы обладают высокими значениями удельного сопротивления и их высокие концентрации приводят к ухудшению рабочих

характеристик МЭБ. Таким образом, необходима оптимизация концентрации модификаторов для достижения высоких характеристик ТЭ [7].

В данной работе представлены результаты структурных и электрохимических исследований модифицированных диоксидом кремния катализаторов в сравнении со стандартным платиновым катализатором и результаты испытания МЭБ в составе топливной ячейки.

В работе был синтезирован электрокатализатор состава Pt/C (20 масс. % платины, С – аморфная сажа марки Vulcan XC-72) и гибридные электрокатализаторы состава $Pt^{20}/SiO_2^x/C$, где x – 3, 5, 7 масс. %. Синтез электрокатализаторов проводился методом химического восстановления H_2PtCl_6 в этиленгликоле.

Синтезированные электрокатализаторы исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа марки Titan™ 80–300 S/TEM (FEI, США) (80–300 кВ, пространственное разрешение по точкам 0.07–0.08 нм).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) были измерены в 0.5 М растворе H_2SO_4 , насыщенном N_2 , при 25 °С с использованием стандартной трехэлектродной стеклянной ячейки. Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата с импедансным модулем «CorrTest CS350», производство CorrTest Instruments, Китай.

Электрокатализаторы были подвергнуты ускоренному стресс-тестированию (УСТ), которое заключается в циклическом изменении потенциала в диапазоне +0.6 ... +1.2 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения со скоростью развертки 100 мВ/с в течение 3000 циклов.

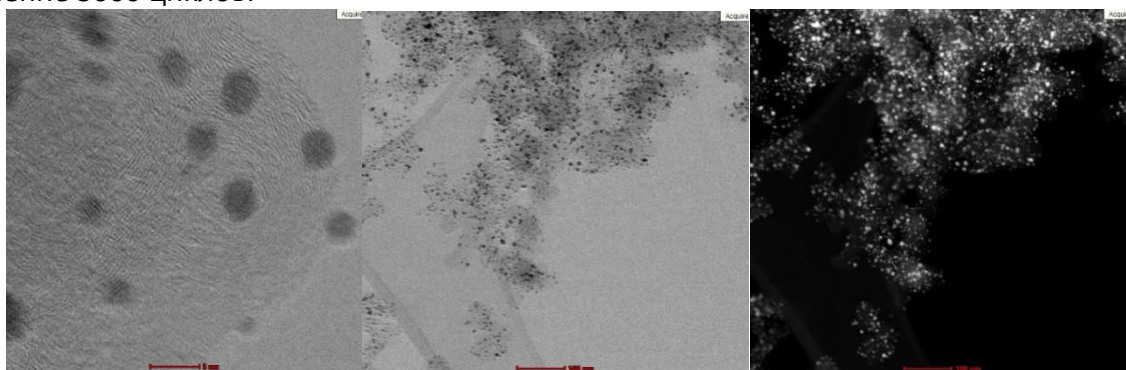


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения (слева 5 нм, в центре 50 нм), также методом HAADF (справа) электрокатализатора $Pt^{20}/SiO_2^3/C$

Межплоскостное расстояние для ГЦК платины составляет 2.1–2.3 Å [23], что позволяет отличить частицы платины от частиц диоксида кремния на ПЭМ-изображениях электрокатализаторов. Все представленные изображения свидетельствуют о равномерном распределении частиц активного металла по поверхности носителя, отсутствует значительное агломерирование.

По представленным на рис. 2 данным можно сделать вывод о больших значениях электрохимически активной поверхности платины (ЭАП) для электрокатализаторов на основе сажи с добавлением модификатора – диоксида кремния по сравнению со стандартным немодифицированным образцом, значения составляют 80–90 м²/г против 75 для катализатора без модификатора Pt/C. Данный результат хорошо согласуется с результатами исследования поверхности носителей и электронной микроскопией. Исключение составляет образец с содержанием кремния 5 масс. %, что требует дальнейших и более глубоких исследований.

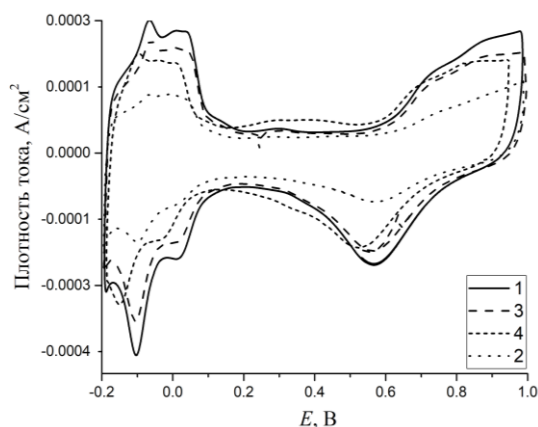


Рисунок 2 – ЦВА различных электрокатализаторов: 1 - $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^3/\text{C}$, 2- $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^5/\text{C}$, 3 - $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^7/\text{C}$, 4 - Pt/C

По результатам ускоренного стресс-тестирования можно сделать вывод о положительном влиянии гидрофилизующих модификаторов на стабильность и долговечность свойств электрокатализаторов. Потери ЭАП для электрокатализаторов $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^3/\text{C}$ и $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^7/\text{C}$ составили всего 40 % против 60% для электрокатализатора на основе немодифицированного носителя (рис. 3). В случае применения диоксида кремния данный эффект объясняется в большей степени снижением степени агломерации частиц платины за счет конкурентной адсорбции частиц кремнезема на адсорбционных центрах носителя. Таким образом, модификатор проявляет протекторные свойства и повышает долговечность полученного электрокатализатора.

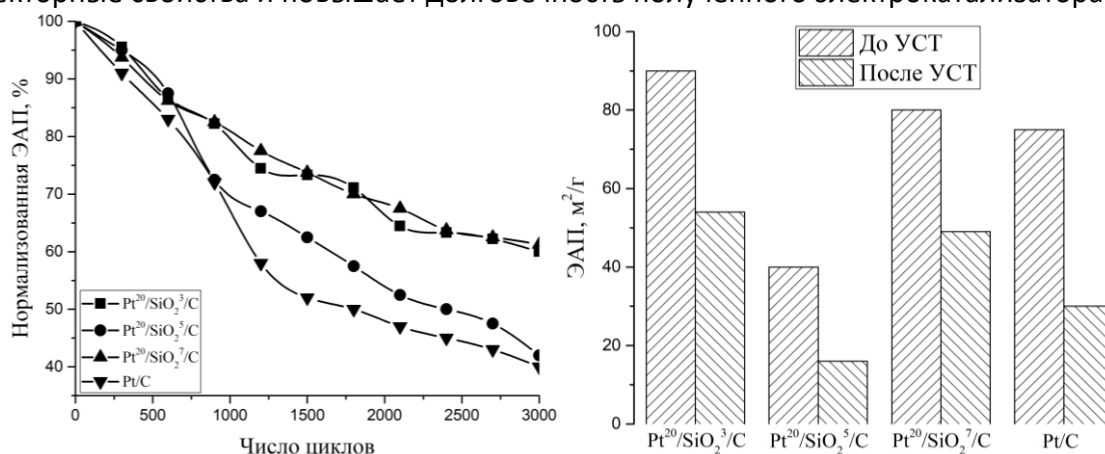


Рисунок 3 – Результаты ускоренного стресс-тестирования электрокатализаторов на долговечность и стабильность

Исследование выполнено при поддержке Фонда содействия инновациям по договору № 15089ГУ/2020 от 22.05.2020 и при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18–29–23030).

Литература

- [1] Farrukh, A., Ashraf, F., Kaltbeitzel, A., Ling, X., Wagner, M., Duran, H., Yameen, B., «Polymer brush functionalized SiO_2 nanoparticle based Nafion nanocomposites: a novel avenue to low-humidity proton conducting membranes», *Polymer Chemistry*, Vol. 6(31), p. 5782, (2015).
- [2] Gebel, G., «Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution», *Polymer*, vol. 41(15), p. 5829, (2000).

- [3] Choi, P., Jalani, N. H., Datta, R., «Thermodynamics and proton transport in nafion: II. Proton diffusion mechanisms and conductivity», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152(3), p. 123, (2005).
- [4] Zhao, J., Shahgaldi, S., Alaefour, I., Xu, Q., Li, X., «Gas permeability of catalyzed electrodes in polymer electrolyte membrane fuel cells», *Applied Energy*, vol. 209, p. 203, (2018).
- [5] Neyerlin, K. C., Gasteiger, H. A., Mittelsteadt, C. K., Jorne, J., Gu, W., «Effect of relative humidity on oxygen reduction kinetics in a PEMFC», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152(6), p. 1073, (2005).
- [6] Chang, Y., Qin, Y., Yin, Y., Zhang, J., Li, X., «Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells—A review», *Applied energy*, vol. 230, p. 643, (2018).
- [7] Jalani, N. H., Dunn, K., Datta, R., «Synthesis and characterization of Nafion[®]-MO₂ (M= Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells», *Electrochimica Acta*, Vol. 51(3), p. 553, (2005).

Ionic transport in (La,Sr)CoO_{3-δ} ceramics

E.V. Tsipis¹, E.N. Naumovich^{2,3}, M.V. Patrakeev⁴, A.A. Yaremchenko⁵, I.P. Marozau⁶, A.V. Kovalevsky⁵, J.C. Waerenborgh⁷ and V.V. Kharton¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia.*

²*Institute of Power Engineering, Mory 8, Warsaw 01-330, Poland*

³*Center for Hydrogen Technologies (CTH2), Institute of Power Engineering, Augustowka 36, Warsaw 02-981, Poland*

⁴*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 91 Pervomayskaya Str., Ekaterinburg 620990, Russia*

⁵*Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

⁶*CSEM SA, Rue Jaquet-Droz 1, Neuchâtel CH-2002, Switzerland*

⁷*Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, DECN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal*

e-mail: tsipis@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.71

Oxide materials based on lanthanum-strontium cobaltites with ABO₃ perovskite-type structure, (La,Sr)CoO_{3-δ}, are promising for numerous electrochemical and catalytic applications, including dense ceramic membranes for gas separation, cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells and catalytic afterburners. These phases possess a very high level of mixed oxygen-ionic and electronic conductivity, fast surface oxygen exchange kinetics and high catalytic and electrocatalytic activity for various oxidation-reduction processes. The gradual incorporation of Sr²⁺ cations into the lattice of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} leads first to an increase in the oxidation state of cobalt cations and then to the progressive formation of oxygen vacancies. Accordingly, the total electrical conductivity, dominated in air by p-type electronic transport, exhibits a maximum at $x \approx 0.3-0.4$. The partial ionic conductivity increases with strontium content up to $x \approx 0.7$ and decreases on further doping due to the ordering processes in the oxygen sublattice and phase separation.

This work is focused on the comprehensive characterization of La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-δ} ($x = 0.3-0.7$, $y = 0-0.05$), including the local structural features, thermomechanical properties, analysis of equilibrium $p(\text{O}_2)$ - T - δ diagrams and oxygen ionic and electronic transport. A special attention is given to the analysis of steady-state oxygen permeation fluxes through the dense ceramic membranes.

La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} ($x = 0.3, 0.5$ and 0.7), A-site deficient La_{0.95-x}Sr_xCoO_{3-δ} ($x = 0.3, 0.4$ and 0.5) and samples doped with 1 mol.% ⁵⁷Fe isotope, La_{1-x}Sr_xCo_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-δ} ($x = 0.3, 0.5$ and 0.7) were prepared by the glycine-nitrate synthesis route. The dense gas-tight ceramics were sintered in air at 1520-1650 K for 2 h. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, dilatometry and the measurements of total electrical conductivity (by the 4-probe DC method). The relative oxygen content was determined by TGA and coulometric titration. The total oxygen content (3-δ) was calculated from the sample weight after reduction in 10%H₂-90%N₂ gas mixture at 1223-1373 K. The data on oxygen permeability were obtained at 1023 - 1223 K and the feed-side oxygen pressure (p_2) fixed at 0.21 atm (air); the permeate-side oxygen pressure (p_1) varied from 0.008 to 0.2 atm.

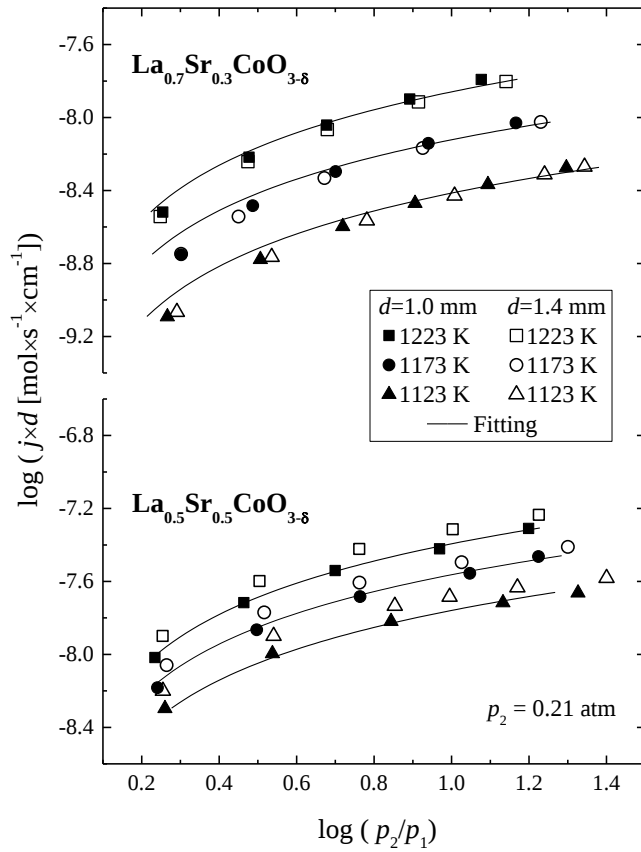


Fig.1. Products of steady-state oxygen permeation fluxes through dense $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$ and 0.5) membranes and membrane thickness (d) as a function of oxygen partial pressure gradient. $d = 1.00 \pm 0.02$ and 1.40 ± 0.02 mm. Solid lines show the fitting results.

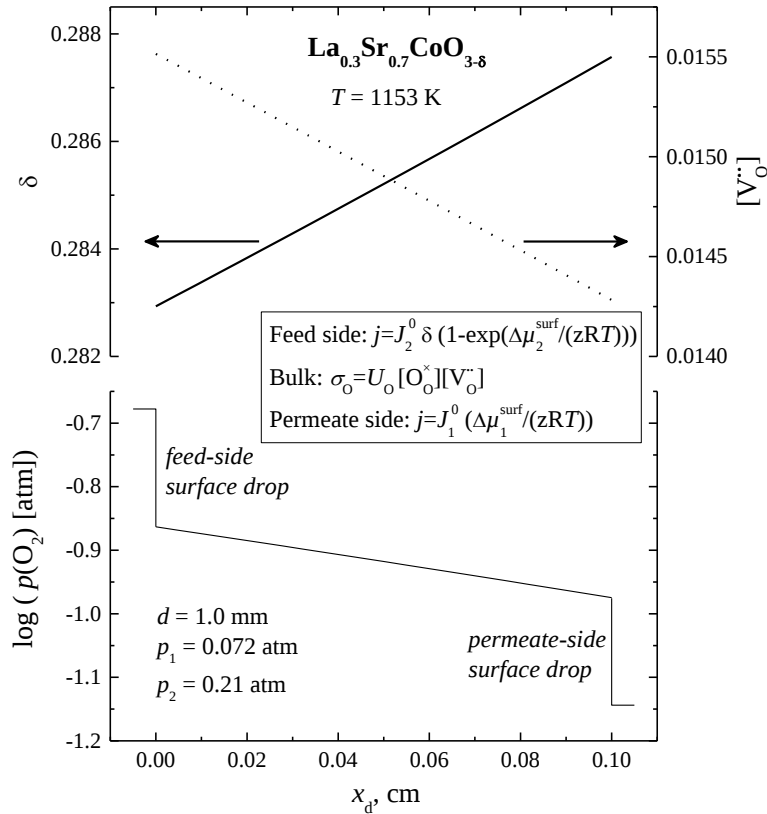


Fig.2. Variations of oxygen nonstoichiometry and concentration of mobile oxygen vacancies across the thickness of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ membrane under the oxygen pressure gradient of 0.072/0.21 atm at 1153 K, and the corresponding oxygen pressure profile calculated using the best models for the membrane feed side, bulk and permeate side, respectively. The best fitting quality was obtained fixing $z = 2$, which implies the limiting role of oxygen vacancies and/or adsorbed atomic species in the total oxygen transport through membrane boundaries

Increasing Sr^{2+} concentration and the creation of A-site deficiency in $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3-0.7$, $y = 0-0.05$) increase the oxygen ionic conductivity, oxygen permeability of the dense ceramic membranes and surface exchange limitations, in correlation with the oxygen nonstoichiometry variations. In the course of regression analysis of the oxygen permeation data (Fig.1) of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3-0.7$), the set of equations was solved numerically using

the relationships between $[V_o^{\square}]$, $[O_o^{\times}]$ and $\mu(O_2)$ defined from the analysis of $p(O_2)$ - T - δ diagrams. The oxygen transport processes were modeled by splitting the overall oxygen chemical potential gradient into three parts corresponding to the membrane bulk ($\Delta\mu^{\text{bulk}}$), permeate-side ($\Delta\mu_1^{\text{surf}}$) and feed-side ($\Delta\mu_2^{\text{surf}}$), as illustrated in Fig.2. In the case of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ when the relative roles of bulk ionic transport and surface limitations are comparable, the exchange limitations are located essentially at the membrane permeate-side surface. Reducing $p(O_2)$ and temperature leads to greater surface limitations.

Regression analysis of the experimental data on oxygen deficiency and steady-state oxygen permeation fluxes demonstrated an important role of the defect association processes, namely clustering of the oxygen vacancies and Co^{2+} . For $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ where the δ values are moderate, decreasing $p(O_2)$ results in the formation of both free oxygen vacancies and $\langle V_o - \text{Co}_B \rangle^{\square}$ clusters. Consequently, on reduction the calculated ionic conductivity (Fig.3) first increases, then passes through a maximum and decreases when the generation of defect associates becomes prevailing. These maxima shift to the lower oxygen pressures on cooling. At higher x and δ values in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ the tendency of defect association becomes more pronounced and the oxygen ionic conductivity monotonically decreases on reduction. The X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy studies of model ^{57}Fe -doped composition, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$, confirmed that the ordering processes occur on reduction.

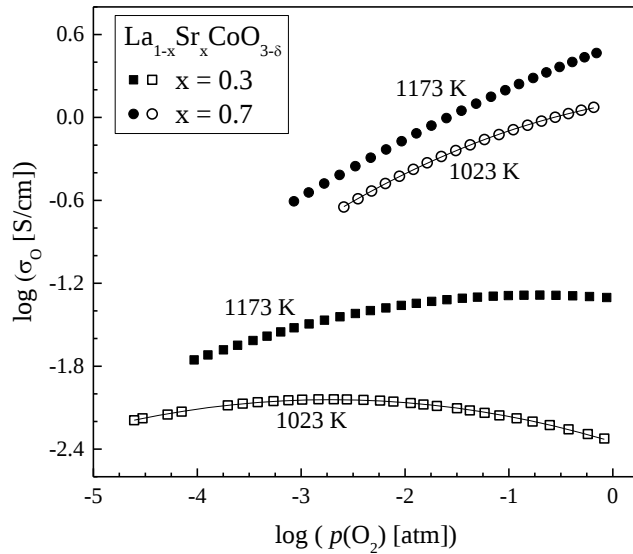


Fig.3. Oxygen partial pressure dependencies of the ionic conductivity in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ calculated from the fitting results of the oxygen nonstoichiometry and permeability data at 1023 and 1173 K.

The chemically-induced lattice expansion increases with increasing both x and y in $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, as well as with increasing temperature. The apparent thermal expansion coefficients calculated from the dilatometric data in air vary from $(16-17) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 300-950 K up to $(28-31) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 750-1370 K.

Электротранспортные и термомеханические свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$

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

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

Electrotransport and thermochemical properties of fluorite-like $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

10.26201/ISSP.2021/FC.72

Близость коэффициентов термического расширения (КТР), высокая ионная или смешанная ионно-электронная проводимость компонентов электродов ячейки твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) и минимальные объемные изменения при редокс-циклировании являются одними из ключевых требований к материалам ТОТЭ. Кроме того, для оптимизации процедуры изготовления слоев электрода, электролита, защитных подслоев, а также для адекватной герметизации ячейки необходима информация относительно закономерностей спекания соответствующих компонентов. В данной работе проведен сравнительный анализ термомеханического поведения, закономерностей спекания и оценка транспортных характеристик смешанных ионно-электронных проводников $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.29-0.40$, $y=0-0.20$), которые имеют потенциал применения в качестве компонентов композиционных электродов и многофункциональных электродных подслоев [1-3].

Однофазные высокодисперсные порошки $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ получали с помощью глицин-нитратного метода; детали синтеза подробно описаны ранее [1]. Финальный отжиг порошков проводили при 1223 К в течение 4 ч. Газоплотную керамику для исследования электротранспортных и термомеханических свойств получали с помощью одноосного гидравлического прессования (~100 МПа) порошков в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной 2.5-3 мм. Спекание прессовок проводили при 1723 К в течение 10 ч на воздухе со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5°С/мин. Полученные материалы были аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрозондового рентгено-флуоресцентного анализа.

Изучения особенностей спекания спрессованных порошков и термического расширения керамики $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ проводились дилатометрическим методом на установке Linseis L75VS1400 при 300-1623 К на воздухе со скоростью нагрева 3 К/мин. Введение празеодима в подрешетку церия приводит к росту КТР от $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$ до $19.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ce}_{0.40}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$. Допирование празеодимом также повышает спекаемость материалов, которая составляет 18% при 1623 К.

Удельная электропроводность измерена стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) от 10^{-20} до 0.5 атм при 973-1223 К. Установлено, что твердые растворы $(\text{Ce},\text{La})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной

области являются анионными проводниками с числами ионного переноса выше 0.99 во всем температурном интервале. Увеличение содержания празеодима приводит к росту общей проводимости и величины кислородного потока в окислительной области. При этом явного влияния на энергию активации кислородных потоков концентрация празеодима не оказывает, предполагая, что допирование празеодимом приводит лишь к появлению дополнительных носителей заряда (дырок), без существенного изменения механизма их переноса. Эти же выводы можно сделать при изучении влияния содержания празеодима на парциальную дырочную проводимость, обсуждение которой предложено в работах [1-2]. Снижение парциального давления кислорода приводит к росту электронной проводимости *n*-типа. Разработаны и апробированы дефектные модели, описывающие изменения удельной электропроводности при различных $p(\text{O}_2)$. С помощью регрессионного анализа изотерм проводимости в восстановительной области при $p(\text{O}_2)=10^{-20}$ - 10^{-8} атм оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны парциальные ионная и электронная *n*-типа проводимости.

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

Литература

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

СПОНСОРЫ

ООО «Сигм плюс инжиниринг»



Точность и надежность управления
потоками газов и жидкостей

Четыре инструмента для Энергоперехода 4.0



Измерители и регуляторы расхода газа

расходы от 0,014 мл/мин



Измерители и регуляторы расхода жидкости

расходы от 5 мг/ч

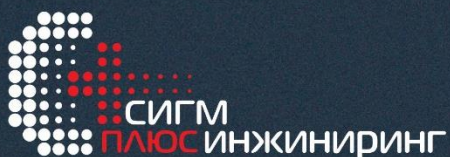


Измерители и регуляторы давления

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: info@massflow.ru

I: www.massflow.ru

Расходомеры EL-FLOW Prestige

Передовая и наиболее технически совершенная серия газовых тепловых расходомеров – EL-FLOW Prestige. Основная особенность этих приборов – высочайшая точность измерения массового расхода газа, начиная с микрорасходов 0,014 н.мл/мин. Сам принцип измерения тепловых расходомеров обеспечивает малую зависимость показаний приборов от рабочих условий. А реализованная в EL-FLOW Prestige мгновенная коррекция показаний по температуре и давлению дает возможность максимально точного измерения расхода газа вне зависимости от вариаций температуры и давления рабочего газа.

Все расходомеры и измерители давления Bronkhorst® могут интегрироваться с регулирующим клапаном, а их управляющая плата имеет встроенный ПИД-контроллер. Таким образом, приборы могут не только измерять, но и регулировать расход газа или давление. Достаточно подать сигнал уставки по аналоговому или цифровому каналу, а прибор сам подберет управляющий сигнал на регулирующий клапан так, чтобы измеренный расход совпадал с заданным. Регуляторы расхода EL-FLOW Prestige оптимизированы для работы с высоким быстродействием, практически мгновенно отрабатывая изменения уставки. Использование регуляторов в конфигурации EL-FLOW Prestige Pressure Insensitive позволяет обеспечить стабильную подачу газа даже при наличии пульсаций давления в подающей линии.

➤ *Практическое применение: технологии получения метана из диоксида углерода*

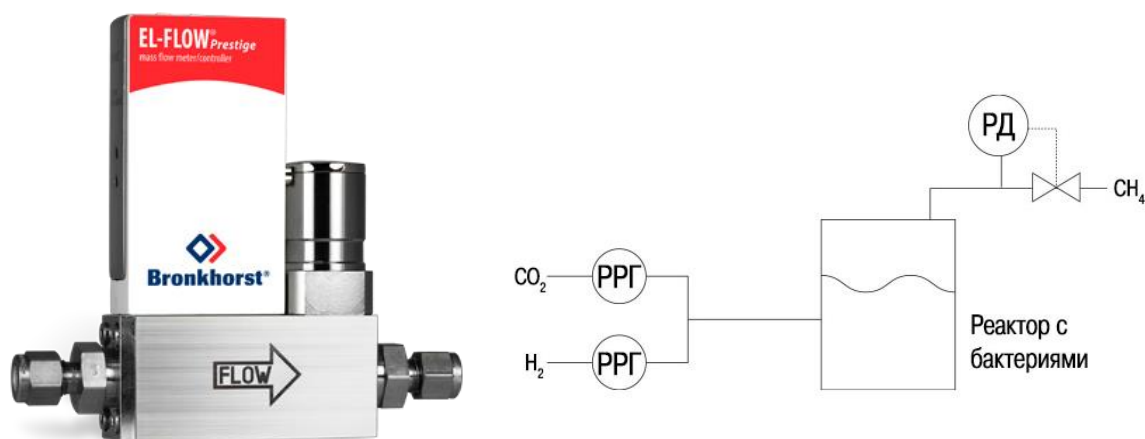


Рис. 1. Регулятор расхода газа EL-FLOW Prestige и схема подачи газов в реактор с бактериями, вырабатывающими метан (PPG – регулятор расхода газа, РД – регулятор давления)

Ряд исследовательских групп разрабатывают технологию выработки метана бактериями, находящимися в реакторе, заполненном смесью водорода и углекислого газа. Этот процесс можно рассматривать как преобразование атмосферного диоксида углерода, приводящего к усилению парникового эффекта, или как возможность утилизации технологических газов с высокой концентрацией CO_2 . Образующийся метан может подаваться в уже имеющуюся газотранспортную сеть и передаваться конечным потребителям.

Регуляторы расхода EL-FLOW Prestige были использованы для оптимизации эффективности этого процесса (рис. 1). От приборов требовалась стабильная и воспроизводимая подача водорода и диоксида углерода в реактор с бактериями (длительность одного эксперимента не менее 48 часов). Приборы управлялись через цифровой интерфейс Profibus. Автоматизированная система управления (АСУ) подавала уставку на приборы и записывала большое количество выходных данных от

расходомеров (фактические значения расходов, температуру газа, сигнал на управляющий клапан, статусы ошибок прибора). Такой объем фиксируемой информации позволял постфактум проводить анализ работы системы на протяжении всего эксперимента, а также давал возможность формировать сигналы предупреждения в реальном времени, если параметры эксперимента выходили за заданные пределы.

Расходомеры IN-FLOW

Предыдущая серия приборов рассчитана на эксплуатацию в лабораториях. Серия расходомеров IN-FLOW обеспечивает степень пыле- и влагозащиты IP65, позволяя работать в более жестких условиях (промышленные участки). Эти приборы не осуществляют автоматической коррекции измеренного расхода, но позволяют легко пересчитать показания с условий калибровки на реальные условия работы. Кроме того, расходомер, откалиброванный на один газ, может работать с целым рядом других газов. В этой ситуации также возможен пересчет показаний прибора на реальные условия эксплуатации. Существует лабораторная версия этих приборов – EL-FLOW со степенью защиты IP40.

Рабочий диапазон расходов для EL-FLOW/IN-FLOW также начинается от 0,014 н.мл/мин. При этом технология тепловых расходомеров отлично масштабируется, позволяя увеличивать измеряемый расход. В настоящий момент приборы серии IN-FLOW могут работать с расходами вплоть до 11 000 н.м³/ч. Следует отметить и рабочий диапазон давлений этих приборов: в зависимости от конфигурации они могут работать как при разряжении от 0,8 бар(а), так и при повышенном давлении до 700 бар(а).

➤ *Практическое применение: тестирование батарей топливных элементов*

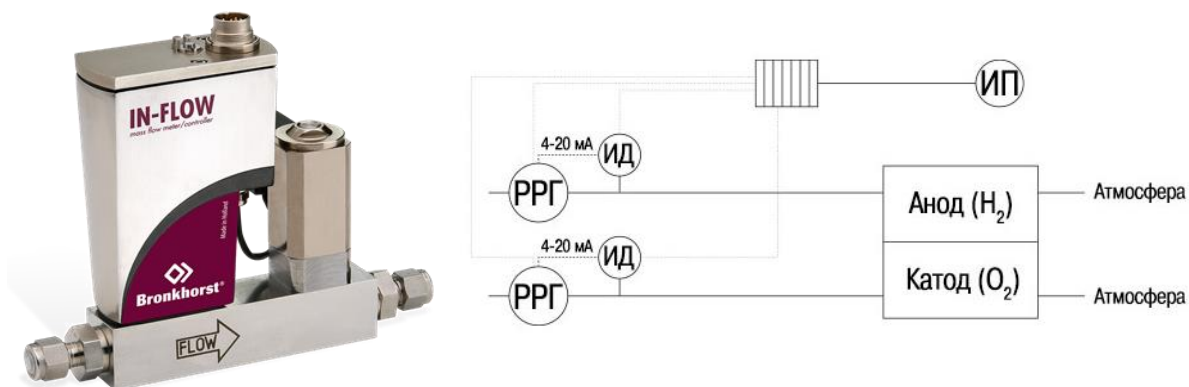


Рис. 2. Регулятор расхода газа IN-FLOW и
схема тестирования батареи топливных элементов (РРГ – регулятор расхода газа,
ИД – измеритель давления, ИП – источник питания)

Эффективность работы водородного топливного элемента резко снижается, если происходит преждевременная прямая реакция водорода и кислорода. Стороны анода (водород) и катода (кислород) должны быть изолированы друг от друга, при этом каждая из сторон не должна быть заблокирована. В автомобилях с водородной силовой установкой используются батареи (стеки) топливных элементов. При сборке таких батарей между пластинами могут попадать загрязнения, приводящие либо к утечке между анодом и катодом, либо к блокировке одной из сторон. Одна из схем контроля качества батарей для автомобилей была построена на основе регуляторов расхода IN-FLOW.

Принцип испытания состоял в определении сопротивления заданному потоку газа каждой из сторон батареи. Слишком низкое сопротивление потоку по сравнению с оптимальным диапазоном значений говорит о наличии утечки, а слишком высокое сопротивление свидетельствует о частичной блокировке топливного элемента. Решение, предложенное инженерами Bronkhorst High Tech, состояло из двух комплектов: регулятор расхода газа и измеритель давления (рис. 2). Такой комплект позволяет задать, будет ли при испытании контролироваться давление и измеряться расход или же будет контролироваться расход и измеряться давление. Возможны оба варианта.

Испытания проводились на воздухе или азоте. На входе каждого регулятора расхода газа устанавливался IN-LINE фильтр, препятствующий попаданию любых твердых частиц, которые могут присутствовать в потоке газа, внутрь батареи. Тесты катодной и анодной сторон выполняются параллельно, в прямом и обратном направлениях. При решении этой задачи к приборам предъявляются высокие требования к воспроизводимости. В противном случае нельзя было бы использовать такую методику проверки.

Регуляторы давления IN-PRESS

В примере с тестированием батарей топливных элементов помимо регулятора расхода газа был задействован еще один продукт компании Bronkhorst High-Tech – измеритель давления серии IN-PRESS. Линейка измерителей давления этой серии может работать в диапазоне от 2 мбар до 400 бар (абсолютное или избыточное), а также от 0,3 до 15 бар (дифференциальное давление). Приборы серии IN-PRESS имеют степень пыле- и влагозащиты IP65. Существует и лабораторная версия EL-PRESS с IP40.

Приборы могут оснащаться встроенным или отдельно стоящим регулирующим клапаном. В этом случае в зависимости от конфигурации они могут регулировать давление «до себя», «после себя» или в объеме.

➤ *Практическое применение: хранение водорода в металлогидридных аккумуляторах*

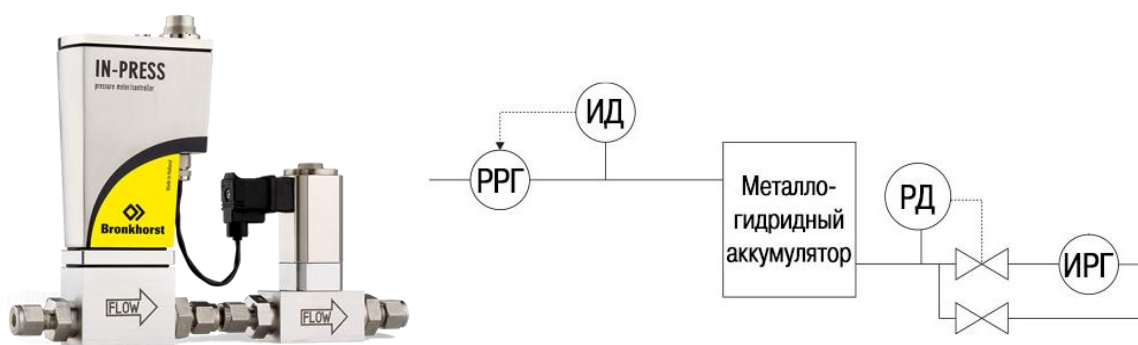


Рис. 3. Регулятор давления «до себя» серии IN-FLOW и схема испытания металлогидридного аккумулятора (РРГ – регулятор расхода газа, ИД – измеритель давления, РД – регулятор давления, ИРГ – измеритель расхода газа)

В настоящее время транспортные средства с водородной силовой установкой для хранения водорода используют бортовые баки. Чтобы обеспечить достаточный запас хода, давление газа в таких баках зачастую достигает 700 бар. Во избежание проблем с безопасностью, связанных с таким высоким давлением, и для устранения потерь

энергии при сжатии водорода, идет поиск альтернативных способов хранения водорода.

Для исследования работы металлгидридного аккумулятора была использована схема, содержащая несколько расходомеров серии IN-FLOW и измерителей давления серии IN-PRESS (рис. 3). Исследователям предстояло выяснить оптимальные условия процесса загрузки и выгрузки водорода. Результаты исследований подробно фиксировались, от использованных в системе приборов требовалась возможность подключения к АСУ по цифровому интерфейсу PROFIBUS.

Одним из параметров оптимизации выступало рабочее давление. На входной стороне аккумулятора регулятор массового расхода и измеритель давления работают вместе как регулятор расхода-давления. Исследователи по желанию могли контролировать либо расход, либо давление, а вторую величину измеряли и записывали с помощью АСУ. При загрузке водорода клапаны на выходе аккумулятора закрывались. При выгрузке водорода регулятор расхода на входе закрывался, а регулятор давления на выходе открывался и начинал снижать давление по заданной программе. Расходомер, смонтированный после регулятора давления, фиксировал количество прошедшего через него газа. Исследования проводились в диапазоне давлений до 100 бар. При этом рабочее давление аккумулятора в штатных условиях не должно превышать 30 бар.

Полный эксперимент представлял собой последовательный процесс: сначала водород загружается. При этом проверяется, какое количество водорода может быть загружено при определенных условиях, насколько воспроизводим процесс загрузки. При выгрузке исследовалось, сколько водорода можно получить при определенных условиях.

Расходомеры mini CORI-FLOW

Кориолисовые расходомеры обладают целым рядом бесспорных преимуществ. Они позволяют одновременно и независимо измерять массовый расход, плотность и температуру рабочей среды, обладают высокой точностью. Один и тот же расходомер может работать сначала с газом, а затем с жидкостью. Расходомеры серии miniCORI-FLOW компании Bronkhorst High-Tech способны работать со сверхмалыми расходами от 0,05 г/ч (примерно капля в час)! При этом приборы miniCORI-FLOW обладают чрезвычайно широким динамическим диапазоном, для некоторых моделей достигающим 4000:1.

Кориолисовые расходомеры Bronkhorst могут комплектоваться регулируемыми клапанами или насосами. На их основе легко реализуются прецизионные системы дозирования, позволяющие решать широкий круг задач.

➤ *Практическое применение: жидкие органические носители водорода (ЛОНС)*

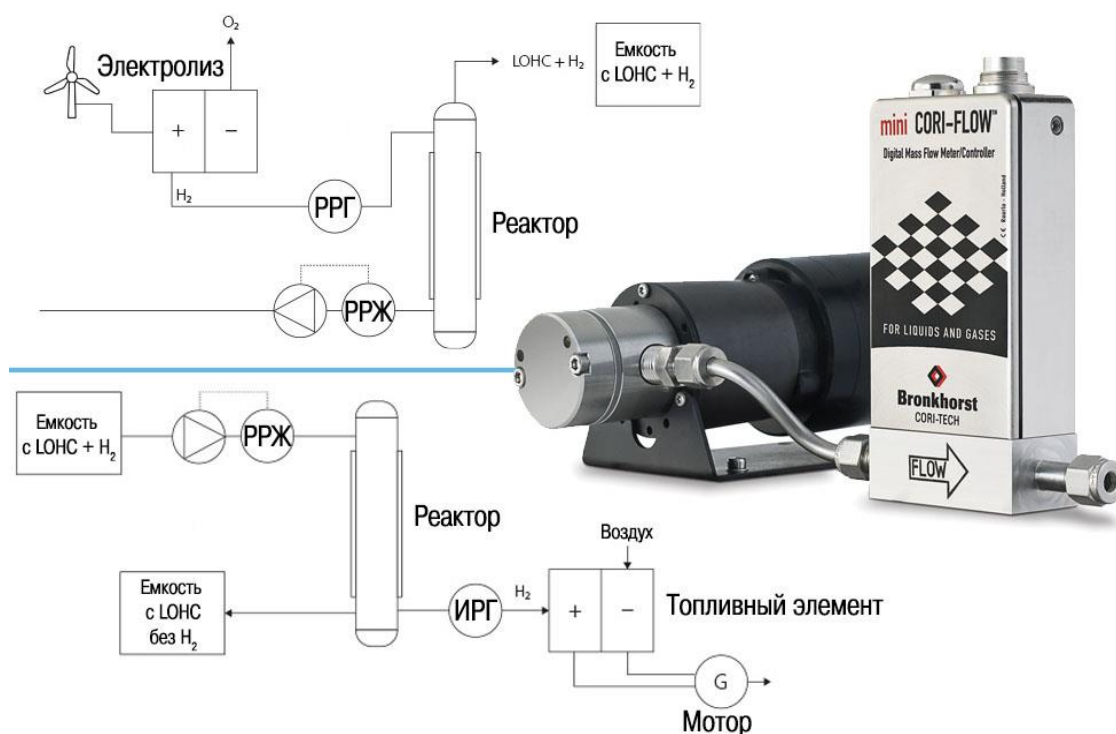


Рис. 4. Кориолисовый расходомер miniCORI-FLOW с насосом и схема загрузки и разгрузки водорода с LOHC (PPГ – регулятор расхода газа, PPЖ – регулятор расхода жидкости, ИРГ – измеритель расхода газа)

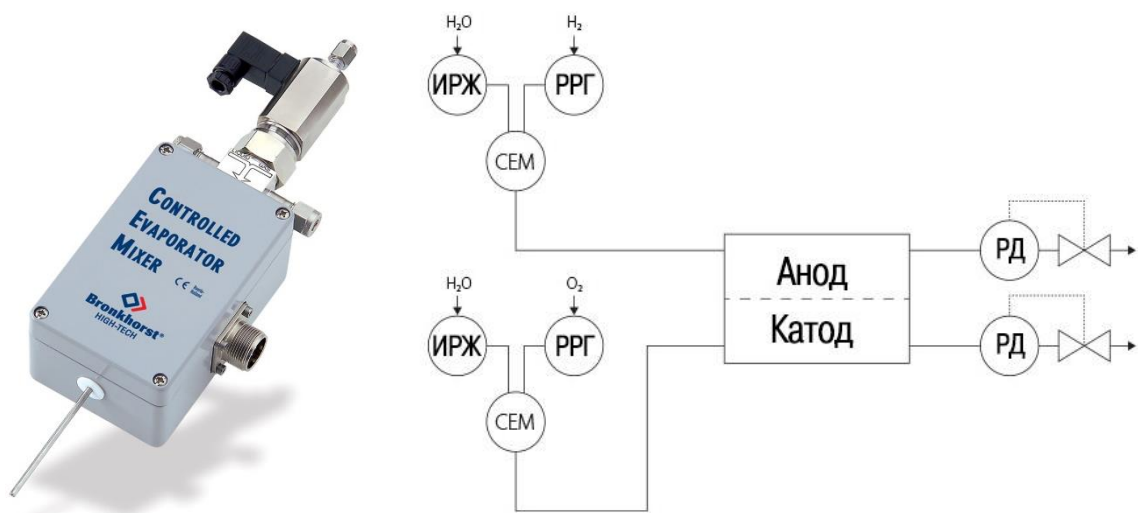
Еще одно применение, связанное с хранением водорода. На этот раз с помощью синтетических масел-теплоносителей, которые обычно используются в хлебопекарных системах и других высокотемпературных применениях. Здесь масло используется как жидкий органический носитель водорода (Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC).

Расходомеры miniCORI-FLOW были использованы в системе, призванной определить оптимальное давление для процессов гидрирования и дегидрирования LOHC (рис. 4). При этом жидкость без водорода имеет низкую вязкость и выглядит как вода. А после гидрирования вязкость увеличивается, и жидкость становится похожей на мед. Регуляторы расхода жидкости должны обеспечивать прокачку жидкости и в том, и в другом состоянии через реакторы. Подача в реактор газообразного водорода также осуществлялась с помощью расходомеров серии miniCORI-FLOW, обеспечивающими необходимую точность измерения.

Система генерации пара СЕМ

Существует ряд задач, для которых необходимо создавать пар определенной концентрации. Система смешивания и испарения СЕМ (Controlled Evaporation and Mixing) – современное решение для генерации пара, которое может заменить традиционные устройства барботажного типа. Она состоит из регулятора расхода жидкости, регулятора расхода газа и термостатируемого устройства смешения и испарения. Отличительными особенностями СЕМ являются точное дозирование жидкости и газа (массовый расход), быстрый отклик, очень стабильный поток пара.

Очень удачное сочетание характеристик для использования в системах проверки топливных элементов с твердым полимерным электролитом. СЕМ обеспечивает гибкое и точное увлажнение водорода и кислорода, подаваемых в топливный элемент (рис. 5).



*Рис. 5. Система генерации пара СЕМ и
схема подачи увлажненных газов в ТОГЭ (ИРЖ – измеритель расхода жидкости,
РРГ – регулятор расхода газа, РД – регулятор давления)*

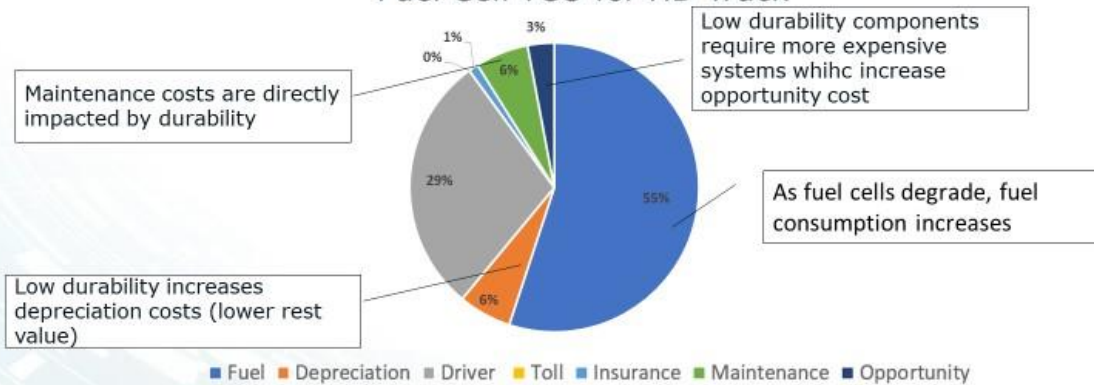
Эксклюзивный дистрибьютор Bronkhorst High-Tech
ООО «Сигм плюс инжиниринг»
 г. Москва, ул. Введенского, д.3
 тел.: +7 (495) 789-3664
 e-mail: info@massflow.ru
 сайт: www.massflow.ru



Вопросы долговечности элементов силовой установки с топливными элементами



Fuel Cell TCO for HD Truck



- Maintenance and durability costs can represent up to 6% of the TCO
- As fuel cells degrade, fuel consumption increases → also impact on durability

Определение долговечности



	Passenger Car	HD Truck	Bus
Permanent Power Loss	10% Power reduction after 6,000 hrs (no refurbishment necessary) Status: 15%, 10% possible with more expensive stack	No Power reduction after 1,5 Million km Estimate: possible with more expensive stack	10% Power degradation after 800 thousand km (25.000 hrs) Status: 28,000 hrs (Ballard stack)
Mechanical Integrity	15 years before refurbishment of stack (MEA change due to membrane leakage) Status: 15+ years	Typical trucks are refurbished after 10 years Estimate: likely ok.	Typical city buses run for 12 years Status: 15+ years (with maintenance)
Fluid containment	20 years before stack replacement (Sealing Failure) Status: 20 years	Typical trucks are refurbished after 10 years Estimate: likely ok	Typical city buses run for 12 years Status: 15+ years (with maintenance)

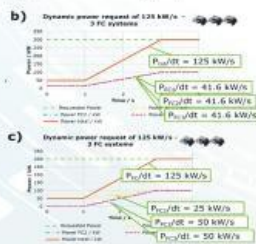
Confidential

| 02 сентября 2020 | 3

Доводка долговечности



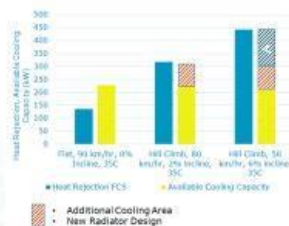
Hybridization Concept
Optimized Battery/FC/Tank sizing



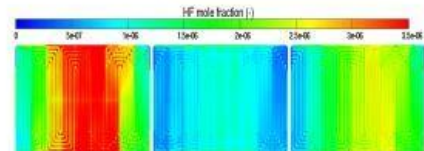
Operating Strategy
Increased durability with minimal component costs



Selection of Components
Optimization of components for best durability and cost



Cooling Capacity Increase
Increased coolant capacity (cost and durability improvement)



Stack Degradation Modelling
Avoidance of durability testing

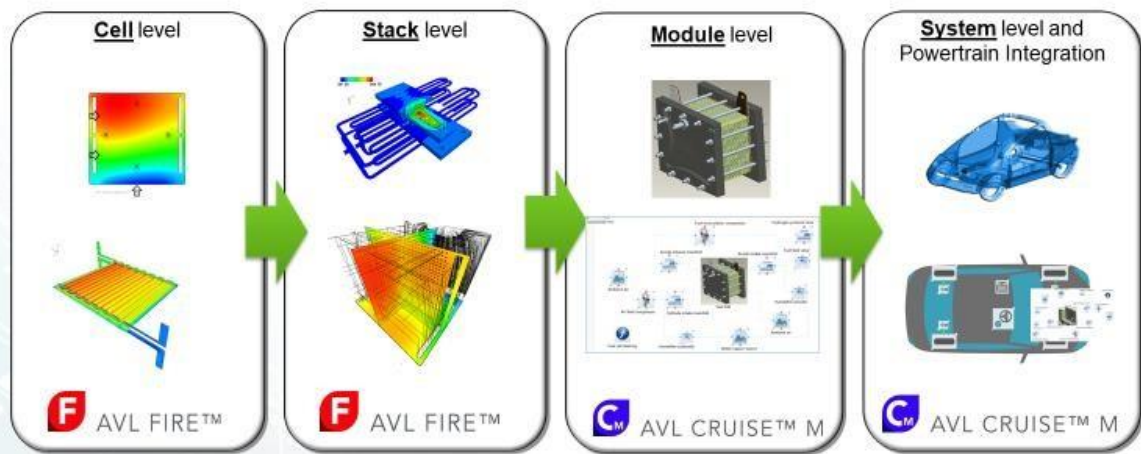


Durability Testing/Failure Analysis
No need for Test facilities and support by interpretation of failure modes

Confidential

| 02 сентября 2020 | 4

Расчётное моделирование силовых установок с топливными элементами



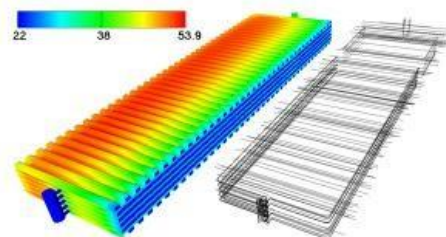
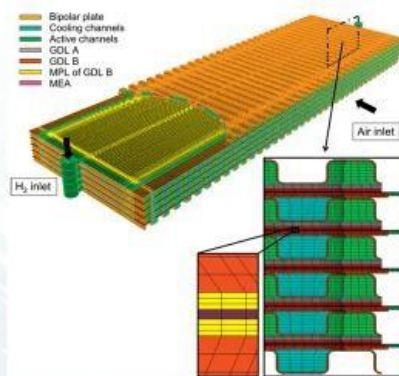
Confidential

| 02 сентября 2020 | 8

Моделирование стеков PEMFC



Air-cooled 5-cell PEMFC stack – degradation model



Temperature (°C) and flow lines of whole stack at 0.66 V

Confidential

| 02 сентября 2020 | 8

Система AVL PUMA 2 для испытаний силовых установок с топливными элементами

AVL

TECHNICAL DETAILS

Key facts	- Windows 10 64-bit, InTime 6 and Oracle 12 - Deterministic real-time behavior up to 10 kHz - Up to 20,000 quantities to manage all types of user variables
Measurement types	- Continuous measurements with up to five recorders in parallel with 2,500 channels and 300 kS/s - Steady state measurement with up to 5,000 channels, and automatic statistics calculation such as min/max and standard deviation
Monitoring	- Cell voltage monitoring control - Protection of the unit under test with multilevel safety monitoring with up to 1,000 limits and different reaction types - Post-mortem recorder automatically captures data in case of events
Interfaces	EtherCAT, CAN, CCP, XCP (via CAN), CAN FD, OPC, PROFIBUS, PROFINET, AK, ASAP3, iLinkRT™, LIN (via gateway)
Standard software functions	'Check' function to validate parameters already in the office - Built-in tool to analyze testbed log files - AVL CONCERTO 5™ @ testbed for powerful data processing 'Design mode' to easily change the user interface according to customer needs - AVL NAVIGATOR to administer testbed and test field in the office
Central data management*	- Centralized management of users, projects, and quantities - Guaranteed data availability in the entire test field - ASAM ODS compliant database based on Oracle 12 - Testbed operation even in the case of complete network failure - Long-term archiving of result data
Measurement devices and sensors	- Supports AVL E-STORAGE BTE™, AVL HyTron™, various air and coolant conditioning devices, and more than 100 different measurement devices from many suppliers - DEVICE DRIVER STUDIO to develop own drivers - Various power control electronics supported - Hydrogen pressure sensor for accurate recording of highly dynamic pressure curves due to high speed data acquisition of up to 1,000 Hz



Confidential

| 02 сентября 2020 | 7

Испытательные стенды AVL для силовых установок с топливными элементами

AVL

SINGLE FUEL CELL TESTBED



FUEL CELL STACK TESTBED



FUEL CELL SYSTEM TESTBED



FUEL CELL POWERTRAIN TESTBED



FUEL CELL VEHICLE CHASSIS DYNO



GREENLIGHT INNOVATION

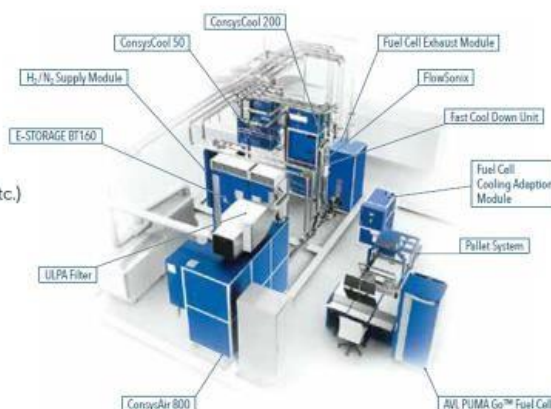
AVL

Confidential

| 02 сентября 2020 | 8

TEST CAPABILITIES

- Environmental tests (cold-start test, etc.)
- Durability test (24/7)
- Driving cycles (New European Driving Cycle, Federal Test Procedure-75, World Harmonized Light Vehicle Test Procedure, etc.)
- User defined tests (sequences, Design of Experiments etc.)
- Fuel Cell Control Unit calibration and optimization (AVL CAMEO™, etc.)
- Vehicle and environmental simulation models
- Hardware-in-the-Loop testing
- Stationary and mobile PEM applications from
- High accuracy measurement equipment (Total Harmonic Distortion Analysis, gas analysis, mass flow, etc.)
- Analysis and optimization of dynamic operation



Confidential

| 02. сентября 2020 | 9

Адрес: Hans-List-Platz 1, 8020, Graz, Austria

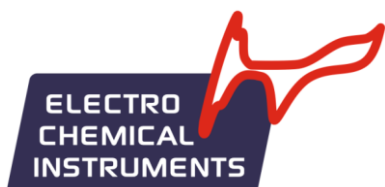
Телефон: +43 316 787-0

Интернет: <http://www.avl.com>

Филиал в Москве: AVL GmbH, Россия, 127299, Большая Академическая улица, д.5, стр.1

Телефон: +7 495 937 32 86

Электронная почта: Alexander.Grishin@avl.com



Производство и поставка приборов
для электрохимических исследований

Оборудование для электрохимических исследований “Electrochemical
Instruments”



www.potentiostat.ru

Черноголовка 2021

О фирме

Потенциостаты "Electrochemical Instruments" выпускаются с 2004 года сотрудниками Института Проблем Химической Физики РАН в Черноголовке. Наше предприятие специализируется на разработке, серийном выпуске и поставке приборов для электрохимических исследований:

- потенциостаты - гальваностаты,
- импедансметры,
- электрохимические ячейки.

Наши приборы используются как в научно-исследовательских лабораториях, так и на производстве. С их помощью могут проводиться как исследования, так и испытания различных электрохимических объектов и систем, например:

- Исследование электродных, электрокаталитических и коррозионных процессов,
- Исследование и проведение процессов электрохимического растворения и осаждения,
- Исследование и испытание химических источников тока, их батарей и материалов для них,
- Проведение электросинтеза,
- Разработка жидкостных и твердотельных сенсорных систем,
- Электроаналитические исследования и измерения,
- Импульсные электрохимические исследования и измерения,
- Измерение электрохимического импеданса,
- Электрохимические исследования в биохимии,
- Проведение электрохимического синтеза, и многих других научных и производственных целей.

Управление всеми приборами осуществляется при помощи персонального компьютера. Современное программное обеспечение, входящее в комплект поставки, позволяет работать с самыми разнообразными электрохимическими методами. В ходе эксперимента отображается вся необходимая цифровая и графическая информация, выводятся сообщения об ошибках, текущее состояние работы прибора. При помощи ПО также осуществляется обработка и редактирование экспериментальных данных.

Все потенциостаты-гальваностаты позволяют работать в следующих основных режимах:

- Стационарные потенциостатические и гальваностатические режимы,
- Линейная и циклическая развертка потенциала и тока,
- Режим сигналов произвольной формы,
- Режим программатора.

В зависимости от модели также доступны режимы:

- Импульсные,
- Измерение электрохимического импеданса.

Все потенциостаты позволяют работать как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах по двух, трех и четырехэлектродным схемам подключения.

Приборы комплектуются кабелями для подключения к измерительной ячейке, кабелем питания и подключения к ПК по шине USB, инструкцией на Русском языке и компакт-диском с бесплатно обновляемым ПО и комплектом документации.

Если Вы не уверены в том, какой прибор лучше выбрать – Вы всегда можете обратиться в наш технический отдел за рекомендациями по электронной почте **potentiostat@mail.ru**. Вы получите ответ в течение одного, максимум двух дней.

Подробную информацию о наших приборах, инструкции к ним, и обновления программного обеспечения Вы можете найти на нашем сайте в интернете **www.potentiostat.ru**

Подробную информацию о возможностях программного обеспечения и приборов Вы можете найти в инструкциях к программному обеспечению на установочном диске из комплектации прибора или на нашем сайте www.potentiostat.ru разделе загрузок.

Все разрабатываемое и поставляемое нами оборудование и приборы всегда есть у нас в наличии и находятся на нашем складе в достаточном, для удовлетворения спроса, количестве



Наши приборы имеют выходные токи до 3 и 15 ампер. Выходные напряжения до 15 В. Минимальные рабочие токи, в зависимости от модели, составляют сотни и десятки пА.

Приборы отвечают современным требованиям на уровне зарубежного оборудования и позволяют получать качественные и незашумленные спектры импеданса при амплитудах переменного сигнала уже в 5 мВ.

В нашем каталоге имеется несколько моделей электрохимических ячеек, а также электродов к ним.

Наш официальный сайт в интернете

www.potentiostat.ru

Заказать наше оборудование Вы можете отправив заявку по e-mail:

potentiostat@mail.ru

Контактные телефоны:

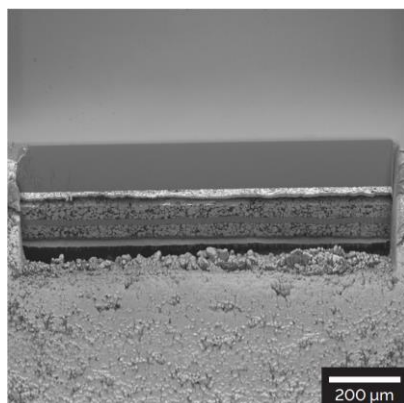
8 (495) 720-31-52

TESCAN AMBER X

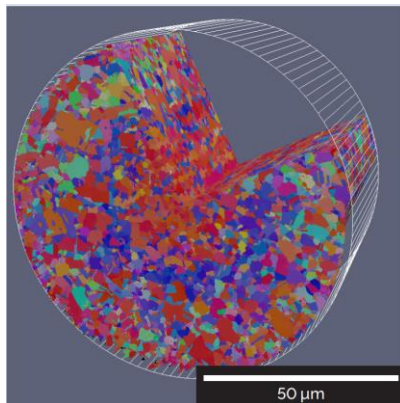
ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ



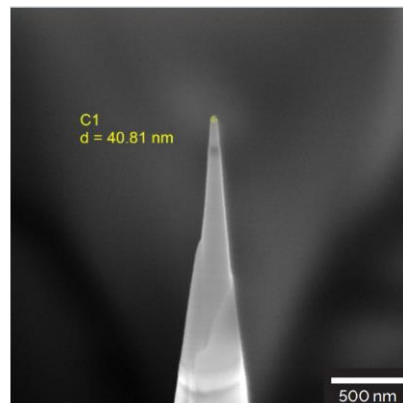
Мощная комбинация плазменной ионной колонны и СЭМ высокого разрешения для самых сложных исследований материалов и изделий



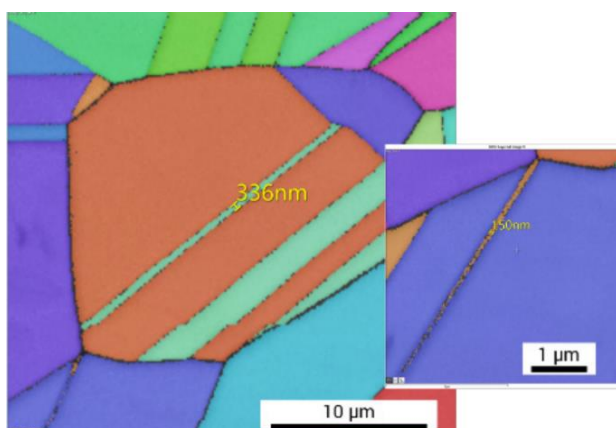
Миллиметровая кросс-секция электрода Li-ion батареи



3D EBSD большого объёма



Незагрязнённый Ga образец для атомной томографии



Превосходная детализация карт EBSD при высоких токах пучка (20 nA)



Гигантские кросс-секции до миллиметра длиной

обеспечиваются высокой производительностью плазменной ионной колонны (FIB).

Отсутствие заражения пучком FIB

Инертные ионы Xe меньше имплантируются в материал образца по сравнению с Ga.

Исследование разнообразных материалов при максимальных увеличениях

Электронная колонна ультравысокого разрешения BrightBeam™ позволяет исследовать микро- и нано- объекты, в частности, из деликатных материалов.

Высокая производительность исследований

благодаря патентованной геометрии камеры образцов, интеллектуальной оптимизации электронного зонда, удобной навигации по образцу и фирменной 3D-модели камеры, защищающей от случайных столкновений образца с внутренними элементами конструкции.

nm@tescan.ru

+7 915 166 3745

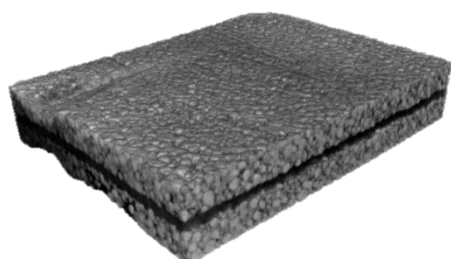


TESCAN UniTOM HR

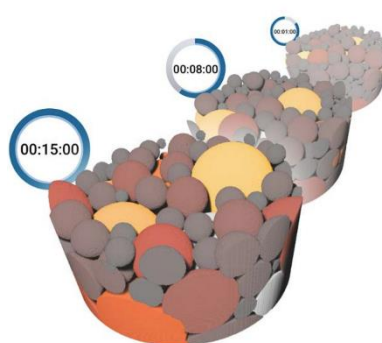
ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ



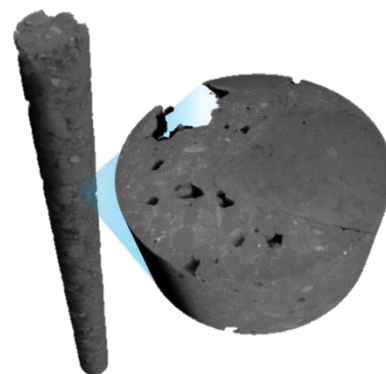
Уникальный рентгеновский компьютерный томограф субмикронного разрешения для динамических экспериментов с временным шагом менее 5 секунд



Катод батареи при воксельном разрешении 590 нм



Динамика изменения мыльных пузырей при размере вокселя 3,7 мкм и временном разрешении 9,5 секунд



Бетонный стержень 40 x 3 см. Выбран и детально исследован объем размером 7 мм, размер вокселя 5 мкм

Исследование мельчайших деталей с пространственным разрешением до 600 нм

Высокое разрешение обеспечивается комбинацией современного нанофокусного источника рентгеновского излучения, прецизионного держателя образцов и высококачественного детектора.

Динамическая компьютерная томография

Высокое временное разрешение и специализированное ПО приближают возможности этого лабораторного прибора к параметрам томографа с синхротронным источником.

Исследование разнообразных образцов

Гибкость обеспечивается мощным 50-ти ваттным рентгеновским источником высокого разрешения, наличием нескольких детекторов (до 3-х шт.), большим и прочным прецизионным держателем образцов, позволяющим исследовать образцы весом до 45 кг, диаметром до 500 мм и высотой до 700 мм.

Проведение 3D экспериментов in-situ

обеспечивается наличием интерфейсов для подключения дополнительного оборудования, позволяющих вращать образец без наматывания управляющего кабеля.

Максимальная производительность

Сочетание быстрого детектора и источника рентгеновского излучения высокой мощности даёт возможность исследовать больше образцов.



nm@tescan.ru

+7 915 166 3745