

Экономические аспекты применения топливных элементов

А.М.Хабибуллина, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
mail: khabibullina@phystech.edu*

Технология топливных элементов (ТЭ) является крайне перспективной и активно развивающейся во всем мире. Однако, ее коммерциализация и, соответственно, широкое использование невозможны без тщательного изучения экономических аспектов. Необходимыми условиями успешного выхода на рынок являются тщательный анализ структуры стоимости энергоустановок, совокупной стоимости владения и их оптимизация, а также всестороннее изучение доступных рыночных ниш.

В данном докладе будет представлен мировой опыт коммерциализации ТЭ [1], наиболее масштабные коммерческие и предкоммерческие проекты [2]. Также будут проанализированы перспективы и наиболее привлекательные ниши для применения ТЭ на мировом рынке: для стационарных, транспортных и мобильных применений.

Кроме того, будет представлен экономический анализ лабораторной технологии ТОТЭ, очерчены перспективы и основные методы снижения себестоимости, а также зависимость себестоимости от масштабов производства.

Для повышения привлекательности использования новых технологий во всем мире активно используется государственная поддержка. Так, в США, Японии и ЕС активно поддерживается разработка и внедрение топливных элементов [3],[4]. Основные применяемые меры господдержки будут также представлены в докладе.

Литература:

- [1] U.S. Department of Energy, “Fuel Cell Technologies Market Report 2015”
- [2] Roland Berger Strategy Consultants, “Advancing Europe's energy systems: Stationary fuel cells in distributed generation”
- [3] Fuel Cell and Hydrogen Energy Association, “2016 State Policy Wrap Up – Fuel Cells & Hydrogen”
- [4] U.S. Department of Energy “State of the States: Fuel Cells in America 2016”

Мембранно-электродный блок для батарей ТОТЭ.

И.Н.Бурмистров, Д.А.Агарков, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2
mail: buril@issp.ac.ru*

В ИФТТ РАН ведутся работы по созданию батарей твердооксидных топливных элементов планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. Выбор планарной геометрии определяется возможностью использования дешевых и технологичных методов нанесения многослойных электродов, встраиваемых в автоматизированные производственные линии с контролем качества продукции. Использование электролит-поддерживающей конструкции позволяет добиться высокой стабильности характеристик батарей ТОТЭ. Ключевым элементом батареи ТОТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), представляющий собой многослойный керамический пакет с переменным составом и микроструктурой слоев.

В предыдущих работах докладывались результаты разработки технологии изготовления МЭБ методом раздельного спекания [1], когда каждый электродный слой формируется при оптимальной температуре. Было показано, что усадка электродных слоев во время высокотемпературных отжигов приводит к существенным механическим деформациям вплоть до разрушения мембраны. В более поздних работах применялся метод совместного спекания электродов, при использовании которого полная электродная система ТОТЭ формируется за один высокотемпературный отжиг, что позволяет компенсировать механические напряжения, возникающие с разных сторон мембраны.

При использовании такого подхода ключевую роль приобретает температура спекания, поскольку оптимальные температуры формирования катода и анода отличаются на 200-300°C. Были отработаны технологии создания МЭБ с использованием температур формирования, близких к оптимальной для катодного [2] и анодного [3] электродов. Было показано, что низкая температура формирования анодного электрода приводит к плохой связности кластера проводимости по электронной компоненте и деградации характеристик МЭБ первого типа на временах около нескольких суток. Для МЭБ второго типа было показано, что внесение необходимых изменений, связанных, в основном, с высокой температурой формирования катодного электрода, позволяет получить плоский МЭБ, имеющий высокие стабильные во времени электрохимические характеристики.

В данной работе приводятся результаты дальнейшей оптимизации технологии создания мембранно-электродных блоков, связанной с изменением конструкции многослойных электродов, частичным изменением состава исходных компонентов, а также оптимизацией режима высокотемпературной обработки. В работе приводятся результаты исследований электрохимических характеристик топливных элементов методами измерения вольт-амперных характеристик, а также исследования структуры вкладов в полное внутреннее сопротивление методом анализа годографов импедансных спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Литература

- [1] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Sergey Bredikhin, Yurii Nepochatov, Olga Tiunova, Olga Zadorozhnaya "Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane", *ECS Transactions*, vol.57, iss.1, 917-923, (2013).
- [2] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin "Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes", *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.52, N7, 669-677, (2016).
- [3] И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.В. Коровкин, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин «Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при повышенных температурах», *Электрохимия*, т.53, №8, с.980-986, (2017).

Трубчатый ТОТЭ со встроенным риформером для портативных ЭХГ.

С.И.Сомов

ООО «ИнЭнерджи». г. Москва, ул. Электродная д. 12, стр. 1.

mail: s.somov@inenergy.ru

Портативные электрохимические генераторы (ЭХГ) на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающие на углеводородном топливе, обеспечивают наиболее высокую энергоемкость среди мобильных источников электропитания. Как правило, при создании мобильных ТОТЭ ЭХГ малой мощности используются трубчатые и микротрубчатые электрохимические элементы, обладающие хорошей механической прочностью, устойчивостью к быстрому разогреву и многократному термоциклированию, а также, обеспечивающие высокую удельную мощность.

К мобильным ЭХГ ТОТЭ малой мощности предъявляется целый ряд технических требований, а именно:

- необходимо обеспечить достаточно высокий электрический к.п.д;
- устройство должно быть легким и компактным;
- требуется обеспечить устойчивый температурный режим работы элементов, и минимизировать тепловые потери;
- процессы в батарее топливных элементов должны протекать вблизи оптимальных режимов, и при этом, сведены к минимуму средства контроля и управления.

Для того, чтобы обеспечить высокую удельную мощность и высокий к.п.д., конструкция высокотемпературного блока выполнена так, что его компоненты совмещают в себе одновременно нескольких функций. Элементы конструкции обеспечивают механическую жесткость, и выполняют одновременно функции газоподводов, теплообменников, электрических токосъемов, служат в качестве элементов тепловой защиты. Риформинг углеводородного топлива осуществляется внутри элемента. Для этого во внутреннее анодное пространство каждого элемента помещается миниатюрный риформер, который обеспечивает предварительную конверсию углеводородов, а далее происходит распределенный риформинг на анодах элементов. На входе риформера вмонтирован эжектор, который обеспечивает циркуляцию анодных газов; таким образом, в отдельном модуле, состоящем из электрохимического элемента, риформера и эжектора, может осуществляться, как воздушный риформинг, так и риформинг анодными продуктами. Доля воздушного риформинга контролируется регулированием величины воздушного потока, подаваемого в риформер.

На данном этапе исследований и разработок проводились испытания отдельных модулей и исследования их характеристик в зависимости от комбинации параметров элемента, риформера и эжектора. В ходе испытаний задавались такие параметры процесса, как: рабочая температура, поток и состав топливного газа, потоки воздуха, выходное электрическое напряжение и ток элемента. Были определены концентрационные и температурные поля внутри модуля, измерено распределение плотности тока вдоль элемента. Измерялись степень использования топлива уделено измерению степени конверсии углеводородов, а также

Для проведения исследований использовалась экспериментальная установка, которая позволяет легко осуществлять замену электрохимического элемента и узла риформера. При этом, экспериментальные элементы имеют сегментированные наружные электроды, и от каждого сегмента через боковую прорезь в нагревателе выведены токосъемы. Такая конструкция позволяет измерять локальные характеристики процессов в элементе и определять профили этих характеристик по длине элемента. Отдельные сегменты элемента можно отключать от токовой цепи, и использовать их в качестве датчиков э.д.с.; по величине э.д.с. на данном сегменте оценивается отношение концентраций топливных газов к концентрациям продуктов окисления. Отходящие анодные газы анализируются с помощью набора твердоэлектродных сенсоров. Отдельный твердоэлектродный потенциометрический сенсор, у которого температура чувствительного элемента поддерживается при 813°C, применяется для определения величины коэффициента использования топлива в ТОТЭ. При этой температуре константы равновесия для реакции окисления водорода до воды и реакции окисления СО до СО₂ имеют одинаковые значения, и из величины электродного потенциала можно точно определять отношение суммарной концентрации топливных газов ($[H_2]+[CO]$) к суммарной концентрации продуктов окисления ($[H_2O]+[CO_2]$) [1]. Эффективность риформинга определяется по остаточной концентрации углеводородов в анодных продуктах, и для определения остаточной концентрации углеводородов используется каталитически асимметричный твердоэлектродный датчик [2-3].

В отдельных опытах осуществляли контроль появления фазы углерода в катализаторе риформере и на аноде топливного элемента. Для раннего выявления выделившейся углеродной фазы использовался модифицированный релаксационный метод, в котором после быстрой смены состава подаваемого газа происходил резкий спад тока, и по задержкам на характеристиках релаксации тока, обусловленных окислением накопившегося углерода, оценивалось его количество [4].

Исследования показали целесообразность размещения риформера с эжектором во внутреннем анодном пространстве трубчатых ТОТЭ, при их использовании в ЭХГ малой мощности. Получены сравнительные характеристики модулей при работе с катализаторами разных типов, и при использовании некаталитического риформера. Эксперименты с отдельным модулем позволили определить оптимальные области параметров ТОТЭ, и использовать эти данные в разработке батареи ТОТЭ и электрохимического генератора с этой батареей.

Литература

- [1] Н.-Н. Möbius "Solid state potentiometric sensors for gas analysis", In *Sensors A Comprehensive Survey*, Eds. by W. Göpel, W. Hesse, J.N. Zemel. Vol. 3, part II VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Eds W. Göpel, T.A Jones, M. Kleitz, et al., pp. 1105-1154 (1992).
- [2] С.И. Сомов, Е.С. Сомова. "Роль каталитических реакций при генерации электродных потенциалов в химически неравновесных газовых смесях", *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, т. 45, 759-763 (2009).
- [3] Г.И. Фадеев, А.С. Калякин, С.И. Сомов. "Стационарные потенциалы электродов твердоэлектродных элементов в восстановительных химически неравновесных газовых смесях", *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, т. 46, 1-5 (2010).
- [4] Сомов С.И., Перфильев М.В. "Электрохимическое восстановление окиси углерода в ячейках с твердым электролитом", *Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР*, вып. № 26, 95 – 101 (1978).

Получение микротрубчатых ТОТЭ методом прессования и совместного спекания пленок

А.В. Никонов, А.В. Спирин, А.С. Липилин, В.Р. Хрустов, С.Н. Паранин

¹*ИЭФ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106
e-mail: nikonov@ier.uran.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные электрохимические источники тока, к преимуществам которых можно отнести высокий теоретический КПД и экологичность. Кроме того высокие рабочие температуры ТОТЭ позволяют использовать в качестве топлива практически любые углеводороды. Однако именно высокие рабочие температуры накладывают жесткие требования на материалы ТОТЭ и препятствуют их быстрому включению. В работах [1, 2] было показано, что микротрубчатая конструкция ТОТЭ (МТ-ТОТЭ) позволяет реализовать их быстрый запуск. Наиболее распространенный метод изготовления микротрубчатого твердооксидного элемента заключается в формировании экструзией несущей основы, чаще всего, пористого трубчатого анода и последующего нанесения оставшихся функциональных слоев, электролита и катода, методом окунания и спекания [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты разработки МТ-ТОТЭ на основе полуэлементов с несущим Ni-керметным анодом и тонким слоем электролита, полученных методом прессования набора пленок и последующего совместного спекания. Достоинством использованного подхода является простота формирования функциональных слоев требуемых толщин и химического состава. Отработаны процедура литья пленок, прессование трубчатых пленочных заготовок и подобран режим совместного спекания компактных заготовок.

Исходными материалами служили: слабо агрегированный нанопорошок $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ (8,5YSZ), полученный методом лазерного испарения, с удельной поверхностью $S_{BET} = 22,8$ м²/г; наноразмерный ($S_{BET} = 20$ м²/г) порошок NiO (Ni-n), полученный методом электровзрыва проволоки; коммерческий микронный ($S_{BET} = 2,7$ м²/г) порошок NiO (Ni-m) и порошок $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ (LSM), полученный химическим методом. Для реализации совместного спекания с помощью dilatометра Dil 402C была исследована кинетика спекания электролита 8,5YSZ и анодных материалов, полученных механическим смешиванием порошков NiO с 8,5YSZ.

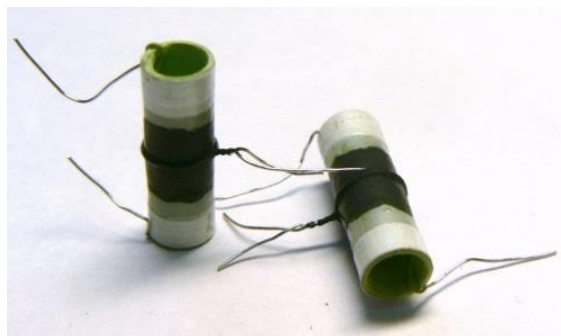


Рис. 1. Внешний вид МТ-ТОТЭ с установленными зондами.

Из нанопорошка электролита и выбранных составов анода литьем суспензий были изготовлены пленки толщиной 15-20 мкм. Заготовку для прессования формировали на стержне диаметром 4 мм из твердого металла последовательной намоткой функциональных пленок с обеспечением нужных толщин слоев. Прессование (ламинирование) слоев осуществляли в жидкостном изостате при давлении 200 МПа. После извлечения стержня компактную двухслойную заготовку «несущий анод – электролит» спекали по специальному режиму: медленный нагрев (1°C/мин) до 600°C, нагрев со скоростью 5°C/мин до 1200°C, быстрое охлаждение до 1100°C и выдержка в течении 5 часов. Внешний диаметр и длина спеченных полуэлементов составляли 3,9 мм и 12 мм, соответственно.

Формирование МТ-ТОТЭ завершали окрашиванием внешней поверхности полуэлемента суспензией на основе катодного материала, содержащего 60 масс.% LSM и 40 масс.% 8,5YSZ. Припекание слоя катода проводили при температуре, не превышающей температуру спекания полуэлемента (1200°C). Затем с анодной и катодной сторон устанавливали платиновые токосъемы. Для обеспечения хорошего контакта между электродами и зондами, зонды подмазывали катодным и анодным шликерами, соответственно (рис. 1). Спекание контактных слоев производили по описанному выше режиму.

Измерение характеристик МТ-ТОТЭ осуществляли с помощью Solartron SI-1260/1287. Топливом служил H₂, окислителем – воздух. При 850°C удельная мощность МТ-ТОТЭ, изготовленных описанным выше способом, составляла около 0,2 Вт/см².

Литература

- [1] W. Bujalski, C.A. Dikwal, K. Kendall «Cycling of three solid oxide fuel cell types», *Journal of Power Sources* vol. 171 p. 96-100 (2007)
96–100.
- [2] Y. Du, C. Finnerty, J. Jiang, «Thermal stability of portable microtubular SOFCs and stacks», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, p. B972-B977 (2008)
- [3] T. Yamaguchi, S. Shimizu, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano «Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation», *Electrochemistry Communications*, vol. 10, p. 1381–1383 (2008)
- [4] F. Calise, G. Restuccia, N. Sammes, «Experimental analysis of micro-tubular solid oxide fuel cell fed by hydrogen» *Journal of Power Sources*, vol. 195, p. 1163–1170 (2010)

Тепло- и массоперенос в модуле трубчатых твердооксидных топливных элементов.

А.В. Хрустов, А.К. Демин, В.П. Горелов

*ИБТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20
mail: styxx@mail.ru*

При разработке энергоустановок основанных на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) необходимо оценивать и устанавливать допустимые границы температурных градиентов, варьируя технологические и конструкционные параметры устройств, а также состав материалов в допустимых пределах. В данной работе проведён анализ тепловыделения и газораспределения в модуле ТОТЭ состоящем из двух блоков по 24 составных трубчатых топливных элементов, с внутренним топливным процессором - реактором парциального окисления (РПО) метана.

Проведено моделирование тепловыделения и теплопереноса с целью исследования температурных полей возникающих при работе ТОТЭ, и оптимизации конструкции блока и модуля ТОТЭ для достижения наименьших градиентов температур в условиях близких к реальной эксплуатации.

Разработана тепловая модель, включающая три тепловыделяющих зоны: батарея трубчатых элементов, реактор парциального окисления (РПО) и дожигатель обедненной топливной смеси [1]. Моделирование проведено при помощи программного комплекса Comsol Multiphysics, основанного на методе конечных объемов. Учитывались влияние гравитации, пограничного слоя, конвективного обмена теплом между жидкостью и твердыми телами с одновременным расчетом теплопередачи в твердых телах, включая радиационный теплообмен.

Показано, что распределение температуры вдоль батареи зависит от трёх факторов: расхода метана, отношения объёмных расходов метана и воздуха в потоке, подаваемом в РПО и тока батареи. Регулирование этими факторами изменяет тепловыделение в разных частях блока ТОТЭ и позволяет управлять температурными градиентами в условиях работы энергоустановки в автотермическом режиме. Это открывает возможность удерживать градиент температур в осевом направлении рабочей зоны ТОТЭ в диапазоне 10°C. В поперечном сечении, из-за неизбежного стока тепла в направлении окружающей среды, устанавливаются градиенты температур порядка 30°C.

Объединение в одном корпусе двух блоков ТОТЭ приводит к изменению теплового режима относительно одиночного размещения. Исследовано несколько конфигураций корпусов для обеспечения приемлемого температурного режима. Кроме того, в условиях реальной эксплуатации в силу различных причин тепловыделение в соседних блоках ТОТЭ может быть неодинаковым при одинаковых управляющих параметрах. В этом случае блок ТОТЭ с большим тепловыделением будет перегрет относительно блока с меньшим тепловыделением. Эта ситуация нежелательна по причинам снижения общей эффективности энергоустановки и ускоренной деградации характеристик перегретого блока ТОТЭ. Путем моделирования была выбрана оптимальная конфигурация теплоизоляции для уменьшения разбаланса температур между двумя блоками ТОТЭ.

Литература

[1] А.К. Демин, А.Ю. Чуйкин, М.Ю. Горшков, А.Н. Ефремов, А.В. Хрустов «Влияние различных факторов на распределение температуры в батарее твердооксидных топливных элементов», Электрохимическая энергетика, Т.13, № 4. - С. 187-191 (2009).

Измерение и анализ электрохимических шумов химических источников тока и их компонентов

**Е.А. Астафьев¹, А.Е. Укше¹, Ю.А. Добровольский¹, Р.А. Манжос¹, Е.В. Герасимова¹,
Е.Ю. Евщик¹**

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., пр-т. Академика Семенова, д.1
mail: tdsipch@list.ru*

Метод измерения электрохимических шумов является одним из наиболее перспективных и интересных экспериментальных методов в электрохимии, как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. К сожалению, практических работ, выполненных с хорошим приборным обеспечением эксперимента и с глубокой обработкой экспериментальных данных, относительно мало, если рассматривать область химических источников тока [1].

Поэтому целями нашей работы является во-первых, проведение максимально аккуратного эксперимента, исключая влияние побочных явлений, например сетевых наводок и механических вибраций, а также по возможности отсутствие постоянного дрейфа. Во-вторых, проведение обработки экспериментальных данных, основанной на максимально объективных и логичных принципах, с сопоставлением получаемых результатов, в тех случаях, когда это возможно, с результатами, получаемыми из других методов, например из импедансометрии или постоянноточковых экспериментов.

В нашей работе мы измеряли электрохимические шумы электролитов в модельных электрохимических ячейках. Также были исследованы электрохимические шумы модельных трехэлектродных литиевых ячеек с кремниевыми анодами в процессе интеркаляции лития. Были измерены электрохимические шумы коммерческих литиевых батарей в ходе проведения их разряда, а также измерены электрохимические шумы водородно-воздушного топливного элемента на разных стадиях его состаренности.

Обработку данных проводили методом расчета спектральных плотностей мощности шума. В случае равновесных бестоковых измерений, полученные зависимости пересчитывали по Найквисту в эквивалентное шумовое тепловое сопротивление и сопоставляли его с действительной частью электрохимического импеданса исследуемой системы. В случае измерений под током, производили расчет постоянного тока по Шоттки и сопоставляли его с постоянным током, регистрируемым в ходе измерения электрохимических шумов. На основании этих сопоставлений делали выводы о наличии избыточных шумов и предпринимали попытки описания их природы и возможных причин возникновения.

Литература

[1] E.A. Astafev, A.E. Ukshe, R.A. Manzhos, Yu.A. Dobrovolsky, S.G. Lakeev, S.F. Timashev, "Flicker Noise Spectroscopy in the Analysis of Electrochemical Noise of Hydrogen-air PEM Fuel Cell During its Degradation", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 1742-1754 (2017).

Разработка макета 5 кВт DC/DC преобразователя ТОТЭ для низкоомной нагрузки

Н.Ф.Вершинин¹, С.В.Кузнецов^{1,2}, С.И.Бредихин¹

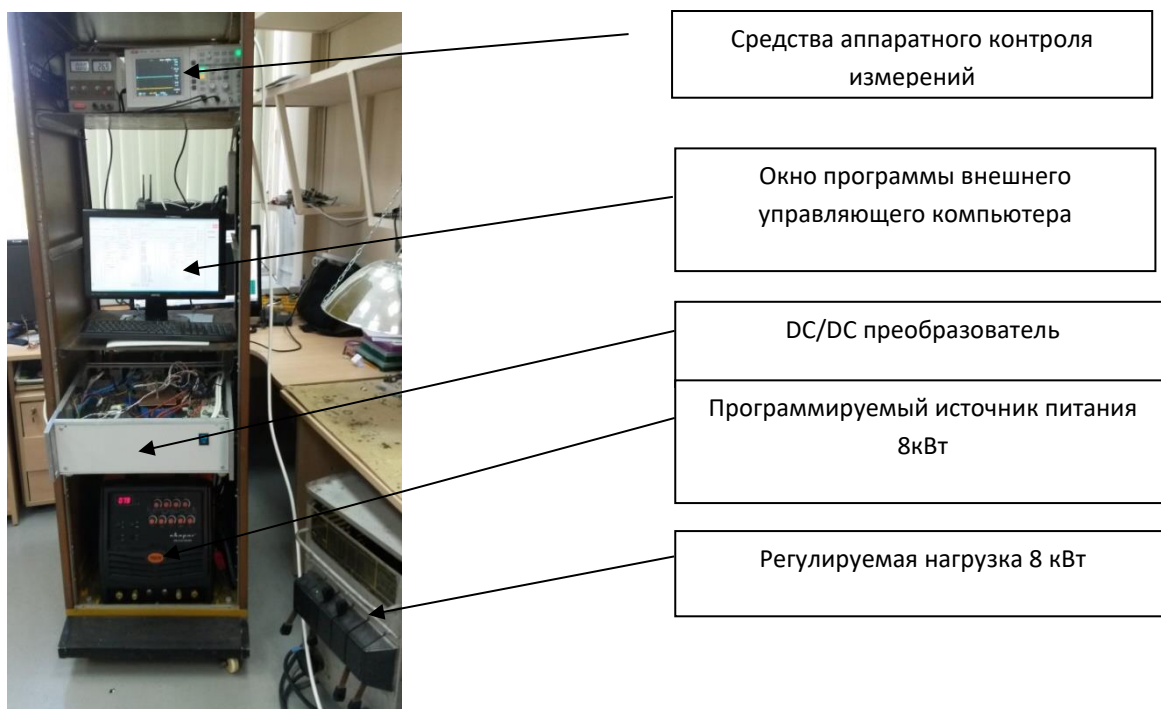
¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2

²НИТУ «МИСИС» 119049 Москва Ленинский пр., 4

mail: vershinin@issp.ac.ru

В докладе будет представлен макет DC/DC преобразователя мощностью 5 кВт для ТОТЭ со входным напряжением 25-45В и выходным напряжением 30В с системой управления, реализованной на 32-битном микропроцессоре STM32-ST.

Устройство имеет три канала преобразования:- ТОТЭ →нагрузка, ТОТЭ→ буферная батарея аккумуляторов (ББА) и ББА→нагрузка. Данное построение позволяет обеспечить безопасную работу ТОТЭ при быстрых колебаниях величины нагрузки. Система управления осуществляет контроль как электрических, так и тепловых параметров преобразователя и защищает ТОТЭ при различных аварийных ситуациях. Для отработки рабочих программ системы управления используется оригинальное программное обеспечение на персональном компьютере, позволяющее он-лайн регистрировать рабочие характеристики устройства и оперативно вносить изменения в рабочие программы по результатам произведенных измерений. Программа испытаний автоматизирована и адаптирована для длительных тестов и слабых изменений характеристик ключевых элементов.



Литература

[1] Falcondes José Mendes de Seixas and Ivo Barbi «A 12 kW Three-Phase Low THD Rectifier With High-Frequency Isolation and Regulated DC Output» *IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS*, vol.19, No. 2, March 2004, 371-377

[2] US Patent US7157861B2

[3] US Patent US20160065088A1

Модификация свойств алюмосиликатных стеклокерамических материалов для твердооксидных топливных элементов

**А.В. Кузьмин^{1,2}, А.А. Расковалов^{1,2}, С.Т. Жаркинова^{1,2}, Н.М. Поротникова^{1,2},
А.С. Фарленков^{1,2}, В.А. Еремин^{1,2}, Н.И. Москаленко¹, О.Г. Резницких¹,
Е.А. Шерстобитова¹, М.В. Ананьев^{1,2}, М.В. Дяденко³**

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

³Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а
e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Организация газоплотного соединения единичных элементов ТОТЭ является одной из наиболее сложных технологических задач при создании энергоустановок высокой мощности. Для этих целей используют специальные материалы - высокотемпературные герметики. Высокая рабочая температура (~ 900 °С) задает жесткие требования по совместимости температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) герметика и соединяемых материалов, как правило, твердого электролита и интерконнектора. Кроме этого, существует еще ряд критериев, которым должны удовлетворять герметики: химическая стабильность, как в восстановительной, так и в окислительной среде, отсутствие взаимодействия с функциональными материалами ТОТЭ, низкая проводимость, хорошая адгезия и механическая прочность. Одним из наиболее перспективных классов материалов в качестве высокотемпературных герметиков являются оксидные стекла, т.к. они демонстрируют лучшую устойчивость в неблагоприятных рабочих атмосферах [1]. Также стекла обладают широкой областью гомогенности, что позволяет управлять их свойствами, меняя соотношение стеклообразующих оксидов и модификаторов в большом диапазоне концентраций.

В настоящей работе изучено влияние соотношений модифицирующих оксидов на термические и структурные свойства перспективных [2] стеклогерметиков системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ для получения материала с оптимальными эксплуатационными характеристиками.

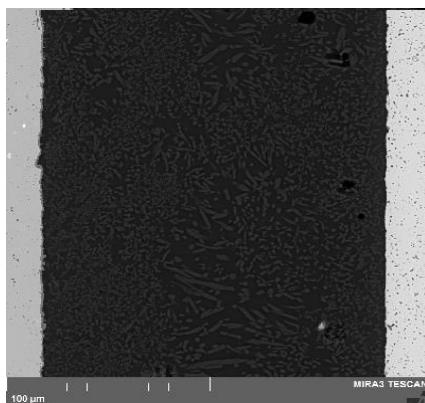


Рис. 1. Микрофотография шлифа поперечного сечения склейки Crofer22APU/стекло/YSZ.

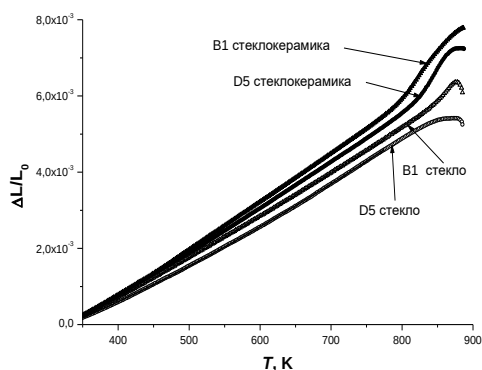


Рис. 2. Дилатометрические кривые аморфных и стеклокерамических образцов герметиков.

Синтезированные материалы имели аморфную структуру; химические составы, определяемые методами атомно-эмиссионной (АЭС) и рентгено-флюоресцентной спектроскопии (РФС) соответствуют заданным значениям. Термические свойства стекол изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной дилатометрии. Определены температуры стеклования (T_g), начала деформации (T_d) и кристаллизации (T_c). При температурах выше T_c , по данным РФА, происходит образование кристаллических фаз, преимущественно диопсида ($\text{CaMgSiO}_2\text{O}_6$) и волластонита (CaSiO_3). Значения ТКЛР определены для рентгено-аморфных и стеклокерамических образцов. Температура формирования склейки (T_s) в зависимости от состава стекол составляет $1050 \div 1100^\circ\text{C}$.

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что стеклогерметики формируют газоплотную склейку YSZ/стекло/Crofer22APU с хорошей адгезией герметика к склеиваемым материалам. На границе электролит/герметик взаимодействия материалов не наблюдается, на поверхности сплава Crofer22APU формируется слой оксида хрома, диффундирующий в объем стеклокерамики. Метод РЭМ также подтвердил наличие процессов кристаллизации силикатных фаз.

Результаты исследований использованы для разработки технологии склейки и герметизации трубчатых ТОТЭ. Исследования выполнены в рамках Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» и проекта РФФИ, грант № 17-58-04116. При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Литература

- [1] Fergus J. W. «Sealants for solid oxide fuel cells», Journal of Power Sources, vol.147, 46–57, (2005).
- [2] F. Smeacetto, A. De Miranda, A. Chrysanthou *et al.* Novel Glass-Ceramic Composition as Sealant for SOFCs, J. Am. Ceram. Soc., vol.97, N12, 3835–3842, (2014).

Автоматизированные системы обеспечения работы модулей ТОТЭ: от испытательного стенда к автономной энергоустановке

**А.И.Вылков^{1,2}, А.Ю.Чуйкин^{1,2}, А.Е.Удилов², А.В.Фофанов², А.В.Хрустов^{1,2},
Е.М.Белоусов^{1,2}**

¹*ИБТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20*

²*Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул.Мира, д.19*

mail: aleksey.vylkov@urfu.ru

Потребность в автономных источниках электрической энергии на сегодняшний день высока как никогда. Она обусловлена развитием промышленности, созданием специальных и народнохозяйственных объектов в отдаленных регионах страны, активным освоением Арктики, строительством крупных газопроводов для транспортировки газа в страны Европы и Азии, ростом инфраструктуры городов, появлением большого количества коттеджных поселков, фермерских хозяйств. К промышленным потребителям разрабатываемых автономных энергоустановок в первую очередь относятся предприятия, занимающиеся транспортировкой природного газа посредством трубопроводов, среди которых такие гиганты как ПАО «Газпром» и ОАО «НК Роснефть». Предприятиям этой отрасли требуется постоянное электроснабжение телеметрического оборудования, предназначенного для мониторинга состояния газопроводов, станций катодной защиты и телеметрических радиорелейных систем, размещенных вдоль магистральных газопроводов в отдаленных и труднодоступных районах.

С учетом специфики (территории) России: протяженность транспортных коммуникаций или их отсутствие, гигантские территории, резко-континентальный климат с низко потенциальными ветрами и относительно низкой инсоляцией ($250-400 \text{ Вт/м}^2$) - использование гибридных систем, в особенности с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) не всегда является целесообразным или возможным. Также в связи с низкой эффективностью малых дизель-генераторов (КПД ниже 15%), большим расходом топлива, низкой степени надежности, необходимостью частого обслуживания оборудования (замена фильтров, масла и др.), высоким процентом отказа и значительным загрязнением окружающей среды использование данных установок нерентабельно.

Методы традиционной энергетики также нерентабельны для решения подобных задач, т.к., во-первых, стоимость подвода линий электропередач (ЛЭП) к объекту в среднем оценивается в более, чем 1 млн. руб., за 1 км, а во-вторых при передаче электроэнергии на дальние расстояния наблюдается высокий уровень потерь. Производитель электроэнергии традиционным способом не заинтересован в финансировании подобных проектов, т.к. при среднесуточной стоимости электроэнергии в 2,8 руб./кВт*ч и мощности потребителя 3 кВт производителю электроэнергии потребуется более 12 лет, чтобы получить валовый доход в 1 млн. руб. Т.е. даже без учета себестоимости электроэнергии, потерь на передачу и риска кражи проводов в удаленных малонаселенных районах для выхода на точку безубыточности при строительстве ЛЭП длиной 1 км потребует более 12 лет. Следовательно, подвод ЛЭП возможен только за счет потребителя. Все это сильно ограничивает расширение электрификации территорий, особенно малонаселенных.

В плане коммерциализации автономных источников электроэнергии на основе ТОТЭ наибольших успехов достигли две американские компании, специализирующиеся на разработке и производстве энергоустановок на основе трубчатых ТОТЭ. Компания Acumentrics (США) в 2012 году для газовой промышленности анонсировала первый

коммерческий продукт – автономную энергоустановку мощностью 500 Вт для питания станции катодной защиты [1]. В данный момент в производственном портфеле компании установки мощностью 250 – 2000 Вт с шагом 250 Вт для газовой и химической промышленности, систем сотовой и радиосвязи [2]. Компания Protonex (США) в 2015 году анонсирована доступность их коммерческого продукта – автономной энергоустановки P200i мощностью 200 Вт на основе ТОТЭ трубчатой конструкции, использующей в качестве топлива пропан [3].

Можно сказать, что эти компании иллюстрируют наблюдаемую тенденцию того, что технологии создания энергоустановок малой мощности (до единиц киловатт) на основе планарных и моноблочных твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ) представляют интерес в области создания когенерационных установок для обеспечения коттеджей, подключенных также к системам традиционной энергетики, тогда как в области разработки автономных энергоустановок для удаленных ответственных и специальных применений планарные и моноблочные ТОТЭ практически исчерпали свои функциональные возможности (как по надежности, так и по времени выхода энергоустановок на рабочий режим). С точки зрения этих функциональных параметров наиболее перспективными для создания автономных энергоустановок малой мощности являются трубчатые (или микротрубчатые) ТОТЭ.

Разработка автономных энергоустановок на основе ТОТЭ проходит через составных функциональных частей в следующей последовательности: простой топливный элемент (здесь и далее терминология согласно [4]), коммутация простых элементов в подблоки и/или блоки ТОТЭ, затем разработка модуля ТОТЭ и наконец система обеспечения работы электрохимического генератора. Последняя включает в себя подсистемы управления, газоподготовки, запуска энергоустановки, преобразования электроэнергии, охлаждения и/или отвода полезной тепловой энергии. На первый взгляд может показаться, что вместо разработки последней системы достаточно скопировать с минимальной очевидной доработкой стенд для испытаний модуля ТОТЭ, который был приобретен или разработан и изготовлен на стадии разработки модуля. Однако, на самом деле, при разработке системы обеспечения работы электрохимического генератора (ЭХГ) следует решить следующие технические задачи: минимизация массы и габаритов системы, минимизация преобразований электроэнергии как по напряжению, так и по типу тока (постоянный и переменный), обеспечение длительной надежной работы без личного присутствия оператора и обслуживающего персонала, использование компонентов с минимальным потреблением электроэнергии. Успех в решении последней задачи во многом и определит КПД энергоустановки, который в случае неудачи может быть в 2 и более раз ниже, чем КПД ЭХГ, который входит в ее состав, что особенно характерно для автономных энергоустановок с мощностью до 1 киловатта.

Литература

- [1] <http://www.acumentrics.com/Collateral/Documents/English-US/Acumentrics-RP20-3-19-12.pdf>
- [2] <http://www.acumentrics.com/Collateral/Documents/English-US/Acumentrics-RP20-Features-Benefits-and-Application-Photos-Nov-2012.pdf>
- [3] <http://www.protonex.com/products/p200i/>
- [4] ГОСТ Р 56188.1-2014. Технологии топливных элементов. Часть 1. Терминология.

Перспективы развития рынка систем электропитания на основе топливных элементов

А.М.Кашиц, Э.В.Михайлова

АО «ГК Инэнерджи», 115201, Москва, 2-й Котляковский пер., д. 18

Реальной альтернативой традиционным устройствам генерирования электроэнергии с электромеханическими преобразователями химической энергии топлива становятся энергетические установки (ЭУ) на основе топливных элементов (ТЭ). Процесс производства электроэнергии в ТЭ значительно более эффективен и экологически чист, что позволяет радикально увеличить КПД преобразования химической энергии топлива в электрическую: до 60 %, начиная с малых мощностей в простом и когенерационном циклах, где КПД электромеханических преобразователей кратно ниже, до 75 % в диапазоне больших мощностей в гибридном цикле с газотурбинными, паросиловыми и парогазовыми установками. Общая же эффективность использования химической энергии топлива в теплофикационных ЭУ с ТЭ может достигнуть 95%. В ТЭ нет движущихся частей и минимизирована роль сжигания топлива, что делает процесс бесшумным и экологически чистым, обеспечивает длительные сроки необслуживаемой эксплуатации [1].

Промышленная отрасль ТЭ становится все более готовой к их массовому внедрению. Это поддерживается растущим интересом крупных компаний и государственных структур к использованию ТЭ и привлекает инвестиции. Технологии, базирующиеся на ТЭ, развиваются высокими темпами и становятся все более востребованными. Объем реализованных в 2016 году ТЭУ составил 65,2 тысячи штук (увеличение в 2,65 раза по сравнению с 2011 годом) суммарной мощностью 478,6 МВт (увеличение в 4,37 раза) [2].

Опережающими темпами развивается сектор ТЭУ транспортного назначения, преимущественно для автомобильного и железнодорожного транспорта, вилочных погрузчиков – за последние два года количество реализованных ТЭУ возросло в 2,2 раза (до 6,4 тысяч штук – 9,8% рынка ТЭУ) при росте суммарной мощности в 4,9 раза (до 277,5 МВт – 58 % рынка ТЭУ). Успешно развиваются и стационарные ЭУ с ТЭ – количество реализованных установок с 2011 по 2017 г. выросло в 3,4 раза, а их суммарная мощность – в 2,5 раза, доля же в общем объеме реализации ЭУ с ТЭ различного назначения превысила 84% по количеству установок и 42% по их суммарной мощности. Стационарные ЭУ могут найти применение во всем диапазоне мощностей – от энергосистем малой мощности для производства электроэнергии и тепла для бытового использования, систем бесперебойного электроснабжения критически важных объектов инфраструктуры до ЭУ простого, когенерационного и гибридного циклов мегаваттного уровня мощности, подключенных к электрическим сетям.

В классификации по типам ТЭ наиболее перспективными для развития систем электропитания представляются ТЭ с полимерным электролитом (ПЭМТЭ) и твердооксидные ТЭ (ТОТЭ). В настоящее время доминирующее положение занимают ЭУ с ПЭМТЭ. В количественном отношении они составляют 46,9 тысяч штук (71,9% от общего количества реализованных в 2016 году ЭУ с ТЭ) суммарной мощностью 311,2 МВт (65%). Реализация ЭУ с ПЭМТЭ выросла в 2016 г в 2,3 раза по сравнению с 2011, но на порядок

более высокие темпы роста – в 26,6 раза, продемонстрировали ЭУ с ТОТЭ, выпуск которых составил 16 тысяч штук (24,5%) суммарной мощностью 53,7 МВт (11,2%).

Технология ПЭМТЭ является самой развитой на сегодняшний день. Это связано как с более мягкими по сравнению с высокотемпературными ТЭ условиями функционирования ПЭМТЭ в случае использования водорода в качестве топлива и возможностью быстрого запуска ЭУ, что существенно для транспортного применения и переносных устройств, так и с относительно простым технологическим процессом производства. Однако применение платины в качестве катализатора, потребность при использовании углеводородного топлива в высокотемпературном риформере, выход которого на рабочие параметры и определяет время пуска ЭУ, высокие требования к чистоте топлива, делают эту технологию дорогой и недостаточно эффективной для стационарной энергетики. Кроме того, невысокая рабочая температура, являясь достоинством с точки зрения надежности и технологичности, не позволяет эффективно утилизировать тепловую энергию и вызывает сложности с организацией охлаждения самих топливных элементов и эксплуатацией при низких температурах.

Для стационарной энергетики и ряда транспортных приложений наиболее перспективным классом топливных элементов являются ТОТЭ. Это связано, в частности, с большей эффективностью и универсальностью ТОТЭ, меньшей стоимостью ЭУ на их основе и высокой ёмкостью рынка потенциального применения. ТОТЭ менее других подвержены проблемам нестабильности функциональных материалов и предоставляют возможность внутреннего риформинга. Важнейшими преимуществами ТОТЭ являются высокая эффективность, возможность использования в качестве топлива, помимо водорода, широкого спектра газообразных и жидких углеводородов (природный газ, пропан, нефтепродукты, продукты газификации твердого топлива и бытовых отходов и др.), меньшая требовательность к чистоте используемых топлив. Высокие рабочие температуры ТОТЭ позволяют встраивать их в циклы когенерационных и гибридных ЭУ.

Согласно выполненным Институтом энергетических исследований РАН расчетам емкости отечественных рынков для внедрения ЭУ с ТЭ на период до 2035 г. потенциальная величина суммарной установленной электрической мощности ЭУ может быть оценена примерно в 114 ГВт, в том числе 84 ГВт для существующих потребителей и 30 ГВт для новых [1]. Для этого потребуется около 44 млн. автономных источников энергопитания микро мощности (до 1,5 кВт эл.), 86 тыс. ЭУ малой мощности (до 20 кВт эл.) в сфере промышленности и услуг с децентрализованным электротеплоснабжением, 137 тыс. ЭУ средней мощности (до 200 кВт эл.) и 11 тыс. ЭУ большой мощности (уровня 2 МВт эл. и выше) в зоне централизованного электротеплоснабжения.

Большая емкость отечественного и мирового рынка для ЭУ с ТЭ и реальные возможности существенного улучшения их технических и, в особенности, экономических показателей, в обозримой перспективе служат основанием для развертывания в стране крупномасштабных разработок в области топливных элементов.

Российская «Группа компаний ИнЭнерджи» с ключевыми компетенциями в области электрохимических технологий, новых материалов и вспомогательными компетенциями в авиации, инжиниринге, энергетике и электротехнике – единственная на российском рынке, предлагающая коммерчески доступные решения на основе топливных элементов, в кооперации с отечественными и иностранными организациями занимается разработкой, производством, внедрением на рынок, инжинирингом и обслуживанием ЭУ с ТЭ. В активе «ИнЭнерджи» коммерческая продукция с ТЭ: Масштабируемая система электропитания

«Астра» мощностью от 1 до 50 кВт и энергоемкостью от 25кВт*ч и Малогабаритный носимый источник электропитания «Энерджин» мощностью до 100 Вт на основе ПЭМТЭ, Системы электропитания на твердооксидных топливных элементах «Гамма» мощностью 250 – 600 Вт. В стадии разработки находятся ЭУ для беспилотных летательных аппаратов на ПЭМТЭ и мощностной ряд ЭУ 0,5 – 6 кВт с ТОТЭ.

Литература

- [1] С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин, В. П. Ковалевский, С. П. Филиппов «Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки». НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», Москва, (2017).
- [2] «The Fuel Cell Industry Review 2016». E4tech. <http://www.fuelcellindustryreview.com>. (2017)

Результаты разработок и направления совершенствования ключевых технологий энергоустановок на твердополимерных и твердооксидных топливных элементах

В.Б. Аваков, И.К. Ландграф

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

mail: i_landgraf@mail.ru

Водородная энергетика, работы в области технологий энергоустановок на топливных элементах продолжают успешно развиваться во всех ведущих странах мира. На этом поле появляются новые перспективные «игроки», выходящие на рынки с продукцией, обладающей высокими техническими и потребительскими характеристиками. 26-я специализированная экспозиция Hydrogen, Fuel Cells and Batteries на международной выставке «Hannover Messe – 2017» наглядно подтвердила этот тезис, а также закрепила устойчивую тенденцию приоритетности развития и коммерческих предложений по двум типам топливных элементов – PEMFC и SOFC.

К сожалению, вот уже 2 года в работе экспозиции не участвуют отечественные разработки ЭУ с ТЭ и их ключевых компонентов. Однако следует отметить, что несмотря на резкое сокращение в последние годы бюджетного финансирования разработок в области водородной энергетике, работы по созданию современных конкурентоспособных ЭУ с ТЭ в нашей стране продолжают. И в целом удается получать важные результаты, порой качественно более значимые результаты.

Среди практических результатов следует отметить разработки Ю.А. Добровольского, сумевшего наладить производство ЭУ с твердополимерными ТЭ для оснащения беспилотных летательных аппаратов.

Очень активно действует на рынке фирма «Inenergy», предлагающая коммерческие продукты на основе твердооксидных ТЭ, правда, пока на основе исключительно импортных комплектующих.

Филиал «ЦНИИ СЭТ» также продолжает активно продвигать ключевые технологии ЭУ с ТЭ, это касается и собственно технологий топливных элементов, и технологий преобразования исходного топлива в топливо для использования в топливных элементах.



Наиболее значимым достижением 2016 года следует считать успешно выполненную совместную с ИФТТ РАН ПНИЭР «ТОТЭ» по теме «Разработка лабораторной масштабируемой технологии изготовления ТОТЭ планарной конструкции и концепции создания на их базе энергетических установок различного назначения и структуры, включая гибридные, с изготовлением и испытаниями маломасштабного экспериментального образца энергоустановки мощностью 500-2000 Вт». В результате работ была создана первая в России ЭУ с батареями ТОТЭ планарной конструкции, изготовленными по отечественной технологии.

Энергоустановка прошла успешные приемочные испытания с участием индустриального партнера Фонда «Энергия без границ».

Другим не менее значимым событием последних месяцев стало завершение создания и успешные испытания макетного образца конвертора природного газа, основанного на эксклюзивной технологии, основанной на способе паровой конверсии природного газа в сочетании с мембранным способом выделения водорода из синтез-газа непосредственно в зоне конверсии.



Данная технология предназначена для внедрения при создании опытного образца электроэнергоснабжающей энергоустановки БКЭУ-ЭХГ, создаваемой в интересах ПОА «Газпром» и предназначенной для оснащения магистральных газопроводов, в том числе газопровода «Сила Сибири».

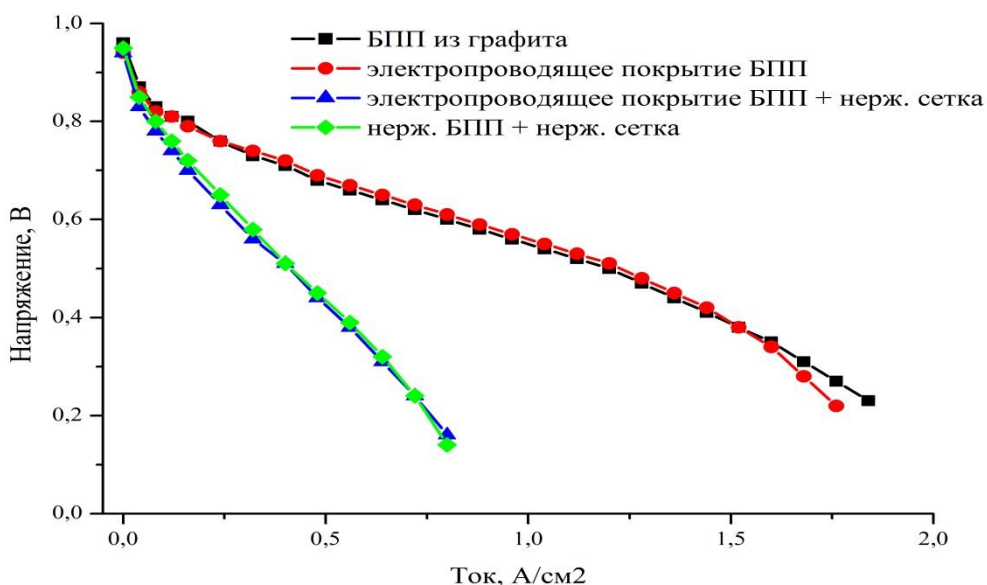
Филиалом «ЦНИИ СЭТ» разработан ряд программ, направленных на совершенствование конструкции основного технологического оборудования ЭУ с ТЭ и качественное улучшение его технических параметров, начата реализация программ.

Речь идет о следующих направлениях:

- совершенствование схемно-конструктивных решений и повышение энергоэффективности ЭУ с ТОТЭ;
- качественное улучшение характеристик батарей топливных элементов (БТЭ) с твердополимерным электролитом за счет оптимизации конструкции и технологии их изготовления;
- оптимизация конструкции, с обеспечением ремонтпригодности, и технологии изготовления парового конвертора природного газа с мембранным выделением водорода из синтез-газа непосредственно из зоны конверсии.

В качестве примера, в части работ по совершенствованию технологии изготовления БТЭ, можно привести последние разработки по нанесению технологических антикоррозионных и электропроводящих покрытий стенок биполярных холодильных камер (БХК).

Исследования подтвердили прогноз, что нанесение электропроводящих покрытий на стенки БХК позволяет в разы повысить электрические характеристики твердополимерных топливных элементов.



Получение водорода из кислородсодержащих органических соединений химии C1 для питания ВТ- и НТ ПОМТЭ

Бадмаев С.Д.^{1,2}, Беляев В.Д.¹, Конищева М.В.^{1,2}, Печенкин А.А.^{1,2}, Потемкин Д.И.^{1,2},
Снытников П.В.^{1,2,3}, Собянин В.А.¹

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

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

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

В настоящее время энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электрической энергии для различных применений. Не смотря на решение за последние пару десятков лет большого количества научных и инженерных задач в области ТЭ и топливных процессоров (устройств, позволяющих получать водородсодержащий газ из первичных топлив), основными проблемами, сдерживающими их широкую коммерциализацию явились пока не достигнутые целевые показатели по стоимости и недостаточный проверенный ресурс.

Другим интересным направлением, которое развивается в последние годы – совместное использование топливных элементов и литий-ионных аккумуляторов, в первую очередь в области транспортных средств. В рамках этой концепции, топливные элементы рассматриваются не в качестве основной силовой установки электромобиля, а в качестве «range extender» – увеличителя запаса хода, резервного источника электропитания, призванного обеспечить своему владельцу дополнительные несколько сотен километров пробега без подзарядки от стационарной электросети, а также улучшенные теплотехнические характеристики автомобиля в зимнее время года.

Применение для этих целей энергоустановок на основе высокотемпературных и низкотемпературных протон обменных мембранных топливных элементов (ВТ и НТ ПОМТЭ) с одновременным получением водородсодержащего газа из кислородсодержащих органических соединений, таких как метанол, диметиловый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ) в топливном процессоре непосредственно на борту электромобиля представляется наиболее привлекательным [1].

Для проведения реакции паровой конверсии (ПК) ДММ, метанола и ДМЭ в водородсодержащий газ нами были предложены весьма эффективные бифункциональные катализаторы $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2-4]. Они обеспечивают полную конверсию сырья и высокую производительность по водороду ($15\text{-}16 \text{ л H}_2 \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) в относительно мягких условиях. Показано, что эти катализаторы являются перспективными для создания «мультитопливного процессора» – генератора водородсодержащего газа, способного использовать различное сырье (ДММ, метанол и ДМЭ) в близких реакционных условиях без смены катализатора. Получаемый водородсодержащий газ характеризуется малой концентрацией монооксида углерода (не более 2 об.%), поэтому может быть напрямую использован как топливо для ВТ ПОМТЭ.

Для питания НТ ПОМТЭ водородсодержащая смесь должна быть очищена до содержания монооксида углерода не более 10 ppm. Это может быть достигнуто при помощи двух альтернативных процессов: избирательного окисления и избирательного метанирования СО [5-7].

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем в отношении ПК ДММ, ДМЭ и метанола, Cu/CeO_2 и Pt-Co катализаторы избирательного окисления СО и Ni/CeO_2 катализаторы избирательного метанирования СО, а также их физико-химические характеристики, полученные с использованием различных методов: ТПВ, РФА, ПЭМВР, EDX и ИКС. На основании полученных данных обсуждается кинетические схемы и механизмы

протекания реакций, природа активных центров и роль отдельных компонентов катализаторов.

На основе наиболее активных и стабильных композиций разработаны структурированные каталитические системы для реализации процессов получения и очистки водородсодержащих смесей, работа которых была апробирована в лабораторном и пилотном масштабе при испытании топливных процессоров как отдельно, так и в составе энергоустановок на основе ПОМТЭ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0011)

Литература

- [1] P.V. Snytnikov, S.D. Badmaev, G.G. Volkova, D.I. Potemkin, M.M. Zyryanova, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin «Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp.16388-16396 (2012).
- [2] С.Д. Бадмаев, А.А. Печенкин, В.Д. Беляев, С.А. Веняминов, П.В. Снытников, В.А. Собынин, В.Н. Пармон. «Паровая конверсия диметоксиметана в водородсодержащий газ для питания топливных элементов», *Доклады академии наук*, т. 452, № 6, с. 631–634 (2013).
- [3] A.A. Pechenkin, S.D. Badmaev, V.D. Belyaev, V. A. Sobyenin. «Performance of bifunctional CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst in dimethoxymethane steam reforming to Hydrogen-rich gas for fuel cell feeding», *Appl. Catal. B*, vol. 166-167, pp. 535-543 (2015).
- [4] S.D. Badmaev, A.A. Pechenkin, V.D. Belyaev, V. A. Sobyenin. «Hydrogen production by steam reforming of dimethoxymethane over bifunctional CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ catalyst», *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol.40, pp.14052–14057 (2015).
- [5] P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin, E.V. Rebrov, V.A. Sobyenin, V. Hessel, J.C. Schouten, «Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation», *Chem. Eng. J.*, vol. 160, 923-929 (2010).
- [6] D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Yu.V. Shubin, V.A. Sobyenin, «Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition», *Chem. Eng. J.* vol. 207-208, pp. 683-689 (2012).
- [7] P.V.Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.A.Sobyenin, «CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation», *Topics in Catalysis*, vol. 59, pp. 1394-1412 (2016).

Интегрированный трехступенчатый риформер паровой конверсии природного газа с высокой степенью очистки от монооксида углерода

С.В.Филимонов, О.Ф.Бризицкий, В.Я.Терентьев, Л.Н.Хробостов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

607190, г. Саров Нижегородской обл., пр. Мира, 37

Представлена разработка опытного образца оригинального топливного процессора, преобразующего природный газ в водородсодержащую топливную смесь, удовлетворяющую требованиям батареи топливных элементов с твердополимерным электролитом.

Разработка выполнена в рамках работ по созданию автономной энергоустановки (ЭУ), работающей на природном газе, с выходной мощностью 3,5 кВт, построенной на основе батареи топливных элементов с протонообменной мембраной фирмы Arcotronics (Италия). Для данной батареи допустимое содержание монооксида углерода в продуктах конверсии углеводородного топлива не более 20 ppm.

Топливный процессор выполнен по трехреакторной схеме:

- 1) реактор паровой конверсии природного газа;
- 2) реактор паровой конверсии монооксида углерода;
- 3) реактор селективного метанирования монооксида углерода в метан.

В разработанном топливном процессоре первые два реактора с горелочным устройством, парогенератором и пароперегревателем составляют единый блок – интегрированный блок конверсии (ИБК1), реактор метанирования (ИБО1) расположен в отдельном корпусе. Фото реакторов топливного процессора представлено на рисунке 1.

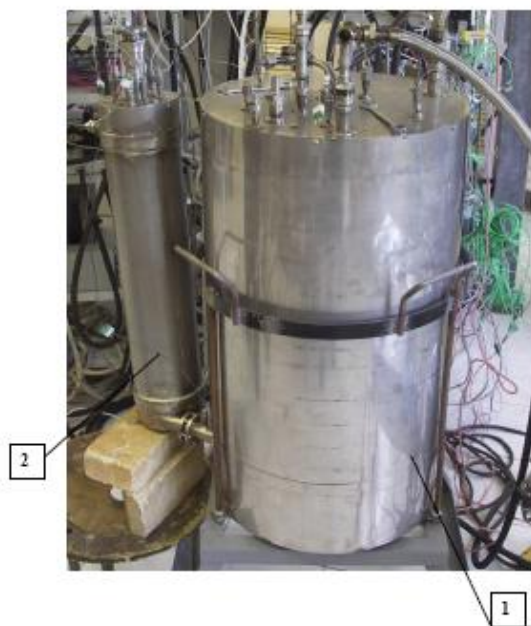


Рисунок 1 – Интегрированный блок конверсии ИБК1 (поз.1) и реактор метанирования ИБО1 (поз.2).

В ИБК1 в реакторе паровой конверсии природного газа в качестве катализатора применен Ni-La катализатор нанесенного типа на базе высокоглиноземистого носителя с размером зерен не более 4мм. Промотирующие добавки лантана в разработанном катализаторе использованы для уменьшения зауглероживания катализатора и повышения его ресурса.

В реакторе паровой конверсии СО применен катализатор на базе изоморфной смеси карбонатов Cu и Zn с добавками соединений карбоната кальция. Аналогом этого катализатора является катализатор К-СО, выпускаемый ЗАО «Катализатор» (г. Дрогобуж).

В реакторе селективного метанирования ИБО1 применен опытный мелкозернистый рутениевый катализатор корочкового типа, носителем которого являются цилиндрические гранулы из гамма-алюминия (размер экструдатов $2,6 \div 3$ мм), выпускаемые ЗАО «Редкинский катализаторный завод».

Проведены автономные испытания реакторов топливного процессора, а также испытания топливного процессора в целом (фото на рисунке 2).



Рисунок 2 –Топливный процессор

В процессе разработки ЭУ отработаны режимы работы ИБК1 и ИБО1, обеспечивающие остаточное содержание СО в продуктах конверсии природного газа на выходе из ИБО1 на уровне не более 20 ppm в диапазоне расхода природного газа на входе топливного процессора от 0,4 до 1,85 м³/ч. При этом концентрация водорода в продуктах конверсии природного газа составляла не менее 75%.

В процессе разработки ЭУ проведены патентные исследования, в результате которых выявлено патентоспособное техническое решение по топливному процессору и получен патент РФ № 2372277 «Способ получения водорода и устройство для его осуществления».

Платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов с полимерной мембраной: направления развития и совершенствования

В.Е. Гутерман

Химический факультет Южного федерального университета, 344090,

Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

E-mail: gut57@mail.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) с протонообменной мембраной – важные энергопреобразующие устройства развивающейся альтернативной энергетики. Одной из причин, сдерживающих рост их коммерческого производства, является относительно невысокая скорость катодной реакции электровосстановления кислорода (РВК). На сегодняшний день платина, используемая в виде наночастиц, нанесенных на углеродный носитель, остается лучшим из всех известных электрокатализаторов РВК. Поиск способов повышения их каталитической активности и коррозионно-морфологической стабильности продолжает оставаться одним из ключевых направлений исследований в области электрокатализа и синтеза функциональных наноструктурных материалов [1].

Основными направлениями совершенствования платиносодержащих катализаторов остаются 1) оптимизация их состава и 2) управление разноразмерной, иерархически организованной структурой. Позитивное влияние легирующих компонентов на каталитическую активность платины в различных электрохимических реакциях известно довольно давно. В последнее время акценты в этом направлении исследований сместились в область оптимизации составов и методов получения сложно организованных двух- и многокомпонентных наночастиц с неоднородным распределением атомов разных компонентов. Во многом это обусловлено стремлением понизить селективное растворение легирующего компонента во время функционирования НТЭ, что важно для сохранения протонной проводимости полимерных мембран. Предпринимаются попытки использования регулируемых методов постобработки PtM/C материалов для получения более совершенных структур.

Значительное внимание уделяется поиску новых материалов-носителей, способных заменить микрочастицы углеродной сажи при производстве нанесенных платиновых катализаторов. Определенные успехи достигнуты и в оптимизации структуры монометаллических Pt/C катализаторов, резерв которых, по-видимому, еще не исчерпан.

В настоящей работе обсуждаются успехи, проблемы, направления развития и совершенствования платиносодержащих катализаторов. Анализ основан на литературных данных последнего времени, а также учитывает результаты экспериментальных исследований, выполненных в лаборатории «Новые материалы для электрохимической энергетики» (www.nanolab.sfedu.ru) Южного федерального университета.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 16-19-10115).

Литература

[1] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. B. Riffat and C. Liu «A comprehensive review of Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells», *J. Mater. Chem. A*, (2016), DOI: 10.1039/C6TA08580F.

High pressure valve technology with new aspects of security

Jan Andreas

Anleg GmbH, Am Schornacker 59, D-46485, Wesel, Germany

mail: ja@anleg.de

I.

Under the European funding project **COPERNIC** (<http://www.project-copernic.com>) the role of Anleg was to develop a more secure valve system for future usage in automotive applications. In doing so, the current relevant EC79 standard was also enhanced to the new standard "GT13".

The main focus was to optimize the overall design of a secure, leakage-proof and safety-orientated connection system between a high pressure tank (i.e. valve-block) and the hydrogen user, i.e. a fuel cell.

It is mandatory that the integration density of an OTV (On-Tank-Valve) needs to be designed to a maximum. Therefore, the complex valve system should be built in one block to reduce all external piping and wiring, as well as overall weight. This comes automatically with reduced assembly time and decisive cost reduction.

Thus the GT13 standard will lead to a new platform of valve technology for utmost integrated and complex solutions.

Objectives:

- To conduct material development and characterization to assess potential benefits in terms of cost reduction and/or performances improvement
- To develop and/or optimize new fully integrated on-tank valve with built-in pressure regulation and related pressure ancillary pressure equipment to demonstrate volume, weight and cost reduction and/or performance or functionality improvement
- To develop on/off board structural health monitoring to provide integrity level, ageing status, post incident residual performances related to on-board CGH2 storage system integrity.

Description of work

Significant effort will be allocated to the development of compact, robust and cost competitive pressure regulators with on/off function and safety valves enhanced for the targeted on-board applications in order to maintain the overall performance level while moving from the tank to the system.

An assessment of different metal forming processes (e.g. Forging) to decrease the cost of parts will be conducted (expected cost reduction is ~20% for 1, 50 to 100 units) along with an optimization of the design to significantly reduce number of parts and thus the cost. A complete new design of solenoid valve solution, combined with integration of several functions into one block, will be developed.

Particularly, the design, testing and homologation of an innovative cost-competitive all-in-one built-in pressure regulation on-tank valve will be conducted within the COPERNIC project duration. This device does currently not exist on the market and will be protected by appropriate patents. This will constitute a direct result of the project and **a major breakthrough compared to the state-of-the-art.**

II. IMPROVEMENT OF PRESSURE COMPONENTS

1. Pressure components definition

In order to reduce costs, space, weight and dimensions and at the same time increase the safety of the On-Tank-Valve solution, the following working conditions have been worked out, based on requirements coming from the automotive industry.

Working conditions for 700 bar OTV:

Working pressure: 700 bar

Filling Pressure: 825 / 875 bar

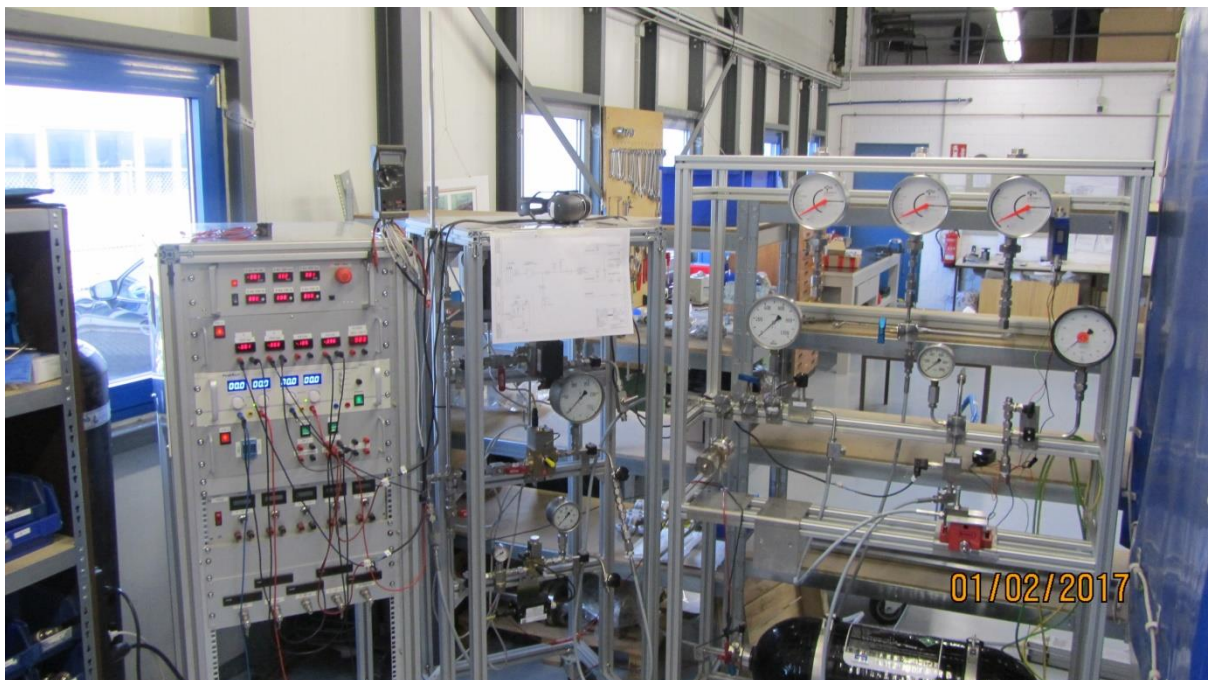
Temperature Range: +40° C ... +65° C

Flow rate: 0.. 3 g/sec.

2. During certification one of the major potential customers of the OTV-R executed a production optimisation program of the machined parts and asked Anleg to do some minor changes on the current design in order to further reduce the costs.

A new request asks for the execution of the EC79 certification and additionally also to adapt the OTV-R to “GT13” certification, which seems to become the world-wide standard certification for hydrogen components used in fuel cell driven vehicles.

3. In order to further optimize the company internal test possibilities and procedures, Anleg has also developed a new customized test bench enabling in-house testing to be executed faster and more efficiently. There is also already a very strong customer interest to make use of this test bench.



III. CONCLUSION

Anleg is convinced to be able to soon finalize EC79 certification and also obtain GT13 approval. Several key customers are already waiting for Anleg to deliver the certified OTV-R product. According to our knowledge, Anleg's OTV-R is still the only On-Tank-Valve in the world with integrated pressure reducer.

Anleg is pushing hard to be the first supplier to bring the OTV-R on the market. Although not yet having finished all 3rd party certification activities, various car manufacturers are already testing the OTV-R to implement it directly after the certification is completed.

Получение газоплотных твердых электролитов из нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 для электрохимических устройств

Е.А. Кораблева

АО «ОНИП «Технология» имени А.Г. Ромашина», 249031, г. Обнинск, Калужской обл., Киевское шоссе, 15, mail: info@technologiya.ru

Твердые электролиты для электрохимических устройств (ТОТЭ, датчиков кислорода, кислородных генераторов) должны обладать стабильностью химических, структурных, фазовых свойств, определяющих уровень проводимости и термомеханических свойств при длительном температурном применении (выше $700^{\circ}C$). Известно, что для получения газоплотной структуры из нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия, церия требуется температура окончательного спекания $1500-1550^{\circ}C$.

В качестве технологии позволяющей получать требуемую толщину твердого электролита в работе была применена планарная технология, включающая следующие технологические операции: пленочное литье, нанесение электродных покрытий трафаретной печатью, изостатическое прессование пленок для получения монолита и последующее удаление связующих с одновременным окончательным спеканием. Эта технология позволяет получать слоистые электрохимические элементы с катодом и анодом в том случае, если температура спекания твердого газоплотного электролита совпадает с температурой, при которой не будет взаимодействия электродных материалов с диоксидом циркония [1].

Целью данного исследования было получение газоплотных твердых электролитов из нанокристаллических порошков с пониженной температурой спекания.

Агломерация нанокристаллических порошков, высокая реакционная активность препятствует получению плотной керамики. Для понимания этих процессов необходимо проведение исследований с целью определения оптимального режима удаления воды (дегидратации) для перевода гидроксидов циркония и стабилизирующих добавок в оксиды. Процесс дегидратации определяет дальнейшую морфологию частиц ZrO_2 и фазовый состав. Частицы порошков в зависимости от условий дегидратации объединяются в агломераты, размеры которых и состояние (мягкие или твердые) определяются термической предисторией осажденных гелей гидроксидов. Получение частиц порошка с контролируемой степенью агломерации начинается с контролируемого процесса удаления физической и химической связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды.

В работе исследованы порошки состава ($ZrO_2 + 4\text{мол}\% Y_2O_3$), полученные химическим методом с дегидратацией гидроксидов, проведенной в условиях:

- при выпаривании в среде вакуума в роторном испарителе;
- при выпаривании при нормальном давлении.

Проведение дегидратации в условиях вакуума позволило получить неагломерированные порошки с оптимальным гранулометрическим и фазовым составом. Максимальную плотность керамики (γ каж=5,98г/см³, Поткр 0,0%) из этих порошков получили при спекании при 1380-1400°C. Эта температура на 150-170°C ниже, чем максимальная температура спекания газоплотной керамики (γ каж=5,72г/см³, Поткр 0,0%) из порошков, у которых дегидратация была проведена при нормальном давлении [2].

Для определения микроструктурных и атомно-кристаллических характеристик нанопорошков и спеченной керамики применялись рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования на электронном микроскопе EVO-40 с помощью приставки QUANTAX и дифрактометре ДРОН-6 с использованием программы GSAS.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры образцов (рисунок 1) на электронном микроскопе EVO- 40 фирмы Carl Zeiss (Германия) и сделан сравнительный анализ спеченной керамики, с различным химическим и фазовым составом при температуре, при которой образцы имели максимальное значение плотности и нулевую открытую пористость. Структура спеченной керамики из неагломерированных порошков более плотная и образована нанокристаллитами до 100нм, чем структура керамики из агломерированных порошков.

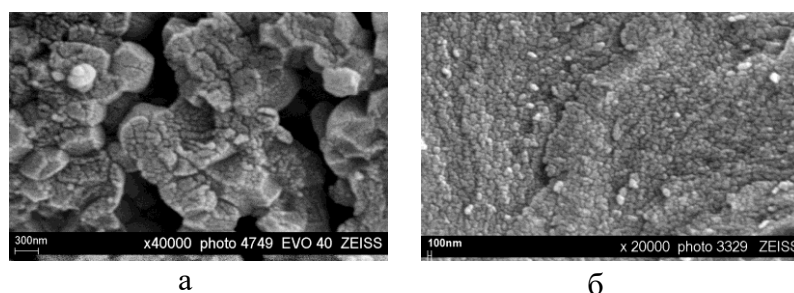


Рисунок 1 – Микроструктура спеченной керамики из нанокристаллических порошков: а) $ZrO_2 + 4\text{мол}\% Y_2O_3$ из агломерированных порошков Тсп1550°C;

б) $ZrO_2 + 4\text{мол}\% Y_2O_3$ Тсп1380°C.

Результаты исследования нашли практическое применение при разработке технологии планарных электрохимических элементов датчиков концентрации кислорода, применяемых в различных газовых средах [3].

Литература

- [1] Кораблева Е.А., Майзик М.А., Саванина Н.Н. Формирование пленочных структур твердых электролитов // Новые огнеупоры, №10.- 2014 с. 47-51
- [2] Е. А. Кораблева, Русин М.Ю., М.А. Майзик Получение нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония и наноструктурной керамики для различных применений// Сборник докладов 10-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы» - 2017. Минск-с.330-336
- [3] Кораблева Е.А. , Якушкина В.С., Некрасов Е.В., Саванина Н.Н., Русин М.Ю. Патент РФ на изобретение № 2379670 // Электрохимический элемент и способ его изготовления - 27.01.2010

Conductivity of Electrolytes with Fluorite Structure in Solid Oxide Fuel Cells in the Presence of Chromium.

Xiaomei Zhang, Gaimei Wu, Elena Konysheva

Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China

E-mail: elena.konysheva@xjtlu.edu.cn

Application of Cr-containing steels and alloys as interconnects in the fuel cell technology has the bilateral effect. On the one hand, it makes fuel cell systems cheaper. On the other hand, it causes a challenge named in the scientific literature as “Cr-poisoning”. Under oxidising conditions, chromium evaporates from the interconnects at the cathode side in Solid oxide fuel cells (SOFC) with the formation of $\text{CrO}_3(\text{g})$ and $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ molecules. These gaseous species move with an air stream and deposit within the cathodes, thereby inhibiting the oxygen reduction reaction. The effect of chromium poisoning was mainly considered for perovskite-based cathodes.

An unexpected result was reported for $\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{MnO}_3$ cathode tested with different electrolytes: yttria-stabilized zirconia (8YSZ), scandia-stabilized zirconia (ScSZ), samaria-doped-ceria (SDC) and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) [1]. In spite of the same alloy was used as a chromium source for the same cathode material, the overvoltage for combinations with SDC and LSGM electrolytes was about 3 times lower than for combinations with 8YSZ and 8ScSZ.

In the present study, the evolution of transport properties of electrolytes with fluorite and perovskite structures in the presence of chromium was explored in the wide temperature range of 520-900 °C for two types of samples:

1. Sintered ceramic electrolytes, which were exposed to chromium containing gas atmosphere.
2. Composites, containing electrolytes (8YSZ, Sc and Ce-stabilised ZrO_2 , and Gd-doped CeO_2) and up to 4 mol. % Cr_2O_3 .

The results obtained indicate that chemical origin of electrolytes influences the chromium deposition rate and make different impact on the value of their conductivity. XPS, Raman Spectroscopy, XRD, and SEM/EDX analyses were applied to giving detailed insight into surface chemical and structural state of chromium, bulk phase composition and thermal expansion of composites. The impact of chromium deposition within electrolytes has been discussed in SOFC life-time perspective.

Литература

[1] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, “Dependence of SOFC Cathode Degradation by Chromium-Containing Alloy on Compositions of Electrodes and Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, V. 148, pp. A126-A131 (2001).

Особенности переноса заряда и процессов диффузии в токовых коллекторах ТОТЭ с поверхностно-модифицированным слоем.

Н.В. Деменева¹, О.В. Пикалов^{1,2}, Д.В. Матвеев¹, В.В.Хартон¹, С.И. Бредихин¹

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

² НИТУ «МИСиС» 119049 Москва Ленинский пр., 4

mail: ladyan@issp.ac.ru

Для успешной коммерциализации генераторов на ТОТЭ необходимо решить проблемы, связанные с деградацией батарей твердооксидных топливных элементов. Известно, что в батареях планарной конструкции значительный вклад в общую деградацию батареи вносит окисление токовых коллекторов. Биполярные пластины токовых коллекторов, изготавливаемые из нержавеющей хромистых сталей или хромистых сплавов, служат для разделения газовых пространств анодной и катодной камеры, обеспечения токосъема, а также несут конструкционную нагрузку. Окисление биполярной пластины с катодной стороны приводит к деградации сопротивления контакта токовый коллектор-катод, а испарение хрома с поверхности стали отравляет материал катода. Поэтому обычно токовые коллекторы используют только с защитными покрытиями.

В предыдущих работах было показано, что модификация приповерхностного слоя токового коллектора из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 APU предотвращает диффузию хрома к поверхности, а сопротивление контакта токовый коллектор – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ -катод фактически не деградирует >20000 часов [1]. Был предложен механизм процесса переноса зарядов и произведен расчет контактного сопротивления токовый коллектор – LSM катод в рамках модели барьера Шоттки для перехода «металл-полупроводник».

Для подтверждения предложенного механизма токопереноса проводили исследование в модельных условиях катодной камеры токовых коллекторов, изготовленных из 3 хромистых сталей - Crofer 22 APU, 08X18T1, 12X17. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, микрорамановской микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа были изучены микроструктура, химический и фазовый составы приповерхностного диффузионного слоя токовых коллекторов после токовых испытаний. Было показано, что вне зависимости от марки хромистой стали и содержания хрома сопротивление контакта токовый коллектор – LSM катод определяется диффузионными процессами, происходящими в приповерхностном диффузионном слое токового коллектора с поверхностно-модифицированным слоем. Следовательно, использование бюджетных отечественных хромистых сталей в качестве материалов для токовых коллекторов ТОТЭ вместе с предложенной методикой модификации приповерхностного слоя не только позволит решить проблему окисления токовых коллекторов, но и даст возможность значительно снизить стоимость батареи ТОТЭ планарной конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Литература

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. – 2016. – Т. 52. – № 7. – С. 759–766.

Транспортные, каталитические и электрохимические свойства $\text{SrFe}(\text{Mo}, \text{Al})\text{O}_{3-\delta}$

**В.А. Колотыгин¹, А.А. Марков,² М.В. Патракеев,² Е.В. Ципис,³ А.Л. Шаула,³
В.В.Хартон¹**

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

³*ИХТТ УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

³*Центр технологии механики и автоматизации, Университет Авейро, 3810-193,
Португалия*

mail: kolotygin@issp.ac.ru

Материалы на основе феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ представляют интерес для каталитических мембранных реакторов парциального окисления углеводородов и электродов ТОТЭ. Ограничения их применимости связаны с недостаточной фазовой и структурной стабильностью в восстановительных условиях, и высоким уровнем термического и химического расширения. Стабилизация перовскитной фазы на основе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ может быть достигнута путем замещения катионами с более высокой и/или более стабильной степенью окисления по сравнению с железом. В частности, допирование алюминием стабилизирует перовскитную фазу $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, снижает коэффициент термического расширения (КТР) и увеличивает ионную проводимость. Однако склонность катионов Al^{3+} к тетраэдрическому кислородному окружению может привести к образованию доменов с браунмиллеритной структурой, негативно влияющих на транспортные свойства. Поэтому данная работа посвящена исследованию Al- и Mo-замещенных материалов $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, в которых катионы молибдена предотвращают процессы упорядочения.

Результаты измерения транспортных свойств показали, что материалы $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ обладают ионной проводимостью, близкой к $\text{SrFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, при несколько более высокой электронной составляющей. Коэффициенты термического расширения (КТР) в высокотемпературной области хорошо коррелируют с изменением содержания кислорода при термическом или редокс-циклировании и, следовательно, с содержанием стабилизирующих катионов. В частности, для $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ КТР составляет $(25 - 27) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на воздухе при 600 - 950 °С, однако при термическом циклировании в инертной или восстановительной атмосфере данная величина снижается до $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Кислородопроницаемость мембран $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ слегка уменьшается при увеличении содержания молибдена. Для $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ наблюдаются более высокие и стабильные кислородные потоки по сравнению со $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ благодаря большей нестехиометрии в сочетании со структурной стабилизацией. Кислородная проницаемость определяется как объемной диффузией ионов, так и кинетикой поверхностных процессов. Ионная проводимость, рассчитанная из данных измерения кислородной проницаемости, а также из зависимостей проводимости от $p(\text{O}_2)$, составляет 0,1 - 0,2 См/см при 900 °С, и, в отличие от материала $\text{SrFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, не проявляет тенденции к увеличению энергии активации при низких температурах, что способствует более высокой ионной проводимости в низкотемпературном интервале.

Исследования методом термически программируемого восстановления в атмосфере метана и в смесях метан-воздух показали высокую каталитическую активность $\text{Sr}_{0.97}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ в процессах полного окисления CH_4 с образованием CO_2 и H_2O . Частичное разложение при температурах выше 900°C и выделение металлического железа на поверхности приводит к росту активности в реакции парциального окисления. Однако, такие изменения ведут также к росту тенденции к сравнительно быстрому зауглероживанию катализаторов. Хорошая каталитическая активность по отношению к полному сжиганию CH_4 при $700 - 800^\circ\text{C}$ обеспечивает важное преимущество для применения в качестве компонента анодов ТОТЭ.

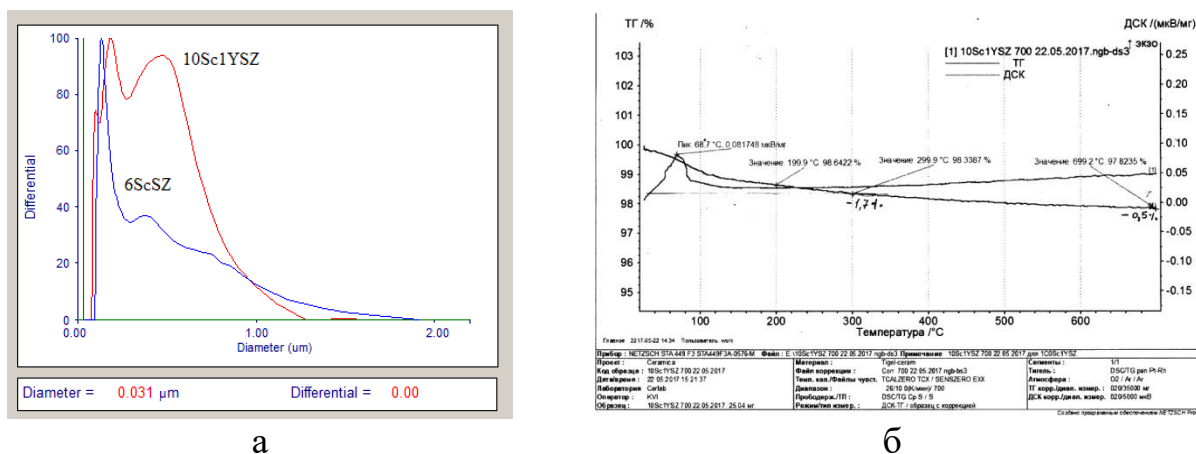
Электрохимические свойства были исследованы для пористых анодных слоев $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, нанесенного на твердый электролит $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ с защитным подслоем $(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$. Оптимальные электрохимические характеристики могут быть достигнуты путем предварительной обработки анодного материала в восстановительной среде, что позволяет увеличить концентрацию кислородных вакансий, а также способствует образованию каталитически-активных катионов $\text{Mo}^{5+/4+}$ на поверхности. В частности, перенапряжение на данном аноде составляет 200 мВ при плотности тока 250 мА/см^2 при 800°C , и может быть снижено путем импрегнирования раствором никеля. Стоит отметить, что данные результаты были достигнуты без использования металлических паст, зачастую применяемых при тестировании анодных материалов, что указывает на высокий потенциал применения материалов в качестве анодов ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.B25.31.0018) и РФФИ (грант 13-03-12409).

**О.Ю.Задорожная^{1,2}, Д.А.Агарков³, И.Н.Бурмистров³, Е.А.Степанова³, О.В.Тиунова¹,
Т.А.Хабас¹, С.И.Бредихин³, Ю.К.Непочатов²**

³ИФТТ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
mail: olgazador@mail.ru

Пластины твердого электролита изготавливались методом пленочного литья. В качестве исходного сырья использовались порошки стабилизированного оксида циркония 10ScYSZ и 6ScSZ, синтезированные ЗАО «Неохим» (Россия). Характеристики порошков отечественного производства приведены на рисунке 1.



Показано, что параметры процесса изготовления пластин существенно зависят от морфологии, дисперсности и состояния поверхности исходных порошков. Использование в качестве растворителей азеотропной смеси метилэтилкетона и изопропилового спирта, а также смеси пластификаторов (ПЭГ+ДБФ) и связующего (ПВБ)» в соотношении 1:1 позволяет получить содержание твердой фазы в шликере более 60 масс. %, а также изготовить бездефектную ленту при литье.

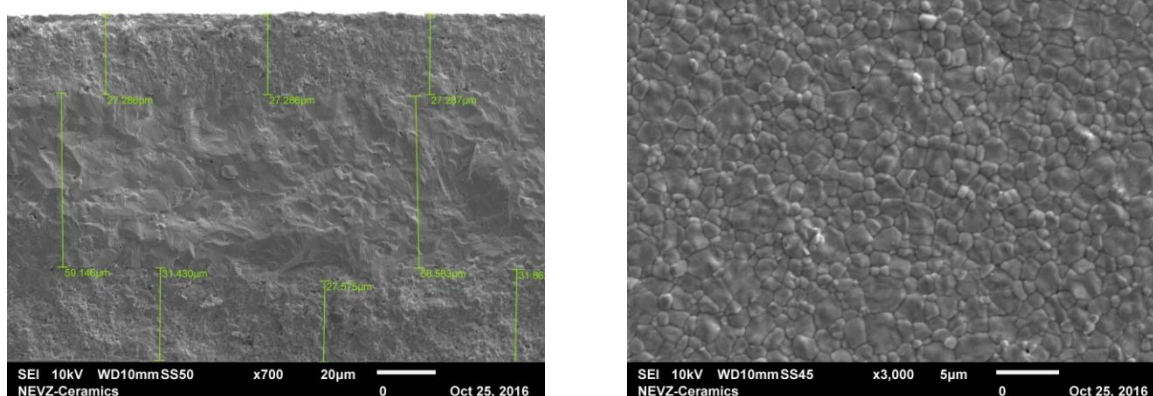


Рисунок 2. Микроструктура спеченных трехслойных пластин (СЭМ): а - поверхности излома; б - торцевой поверхности

В результате проведенных работ получены газоплотные трехслойные пластины твердого электролита размерами 50x50x0,15 мм и 100x100x0,15 мм с кажущейся плотностью 5,76 г/см³, открытой пористостью менее 0,02% (рисунок 2). Исследования транспортных и механических свойств показали, что при значительном улучшении прочностных характеристик, пластины обладают высокой и стабильной во времени анионной проводимостью (более 50 мСм/см при 850 °С).

Литература

- [1] M. Michalek, G. Blugan, T. Graule, J. Kuebler. Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO₂ suspensions. // Powder Technology 274 (2015), pp. 276–283.
- [2] Тиунова О. В., Хабас Т. А., Бредихин С. И., Курицына И. Е. Твердый электролит на основе диоксида циркония полученный методом пленочного литья// Перспективные материалы, 2015 № 7, с. 49-57.

Создание новых электролитных материалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с использованием альтернативных методов жидкофазного синтеза

**Т.Л. Егорова¹, М.В. Калинина¹, Е.П. Симоненко², Н.П. Симоненко²,
Г.П. Копица^{1,3}, О.А. Шилова^{1,4}**

¹ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

³ПИЯФ НИЦ «Курчатовский Институт», Россия, 188300, Гатчина, Орлова роща

⁴СПбГЭТУ(ЛЭТИ), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

E-mail: egorova.offver@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются одним из наиболее перспективных направлений в области топливных элементов, которое активно разрабатывается в последние годы. По прогнозам зарубежных экспертов к 2030 году энергоустановки на их основе будут производить около 20% потребляемой человечеством электроэнергии.

Высокий КПД использования газа, отсутствие необходимости в дорогостоящих катализаторах, возможность использования различных видов топлива и превосходные экологические характеристики делают их чрезвычайно гибкими для множества применений: распределенная выработка энергии, создание комбинированных автономных установок тепло- и электроснабжения для нужд промышленного и коммунального-бытового сектора, портативные источники питания, а также вспомогательные силовые установки для рынка перевозок.

Для повышения экономической конкурентоспособности ТОТЭ на рынке, необходимо преодолеть ряд технических и технологических проблем и, в первую очередь, снизить рабочую температуру ТОТЭ до 600–700°C, обеспечив при этой температуре высокую ионную проводимость используемых твердых электролитов. Перспективными с данной точки зрения являются электролитные наноматериалы на основе CeO_2 [1], не уступающие по своим электрическим характеристикам традиционно используемому ZrO_2 [2]; позволяющие повысить ресурс работы и упростить конструкционное исполнение топливной ячейки.

В связи с этим, целью данной работы является исследование и сравнительный физико-химический анализ влияния условий синтеза и концентрации оксида иттрия на микро- и мезоструктуру нанопорошков и электротранспортные свойства керамики на основе твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных с помощью методов совместного осаждения гидроксидов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей.

С использованием указанных методов были синтезированы высокодисперсные нанопорошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) со средним размером ОКР ~ 7-10 нм, $S_{\text{уд}} = 2,1\text{-}97,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и на их основе получены керамические наноматериалы, ОКР ~ 61-85 нм. Мезоструктура полученных нанопорошков, по данным МУРН, имеет двухуровневую иерархическую организацию, при этом первичные частицы нанопорошков, полученных методом совместного осаждения, обладают «диффузной» поверхностью, а при методе совместной кристаллизации – гладкой поверхностью. Второй структурный уровень состоит из поверхностно-фрактальных агрегатов размером $\geq 120 \text{ нм}$, плотность которых зависит от метода синтеза. Так, в случае метода соосаждения плотность фрактальных агрегатов выше по сравнению с методом кристаллизации.

Установлена зависимость фазового состава, микроструктуры и электротранспортных свойств полученных образцов от содержания Y_2O_3 в твердом растворе на основе CeO_2 и метода синтеза. Показано, что в ряду $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) твердый

раствор состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ обладает наибольшей ионной проводимостью с числом переноса ионов $t_i = 0,73$ (600°C). Увеличение концентрации оксида иттрия приводит к снижению ионной проводимости и увеличению энергии активации, что связано с образованием однократно заряженных квазихимических комплексов между ионом Y^{3+} и кислородной вакансией $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

Выявлено, что метод совместного осаждения гидроксидов позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки и более плотную, малопористую керамику на их основе, обладающую электропроводностью в два раза выше, чем в случае совместной кристаллизации (табл.).

Таблица. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0,10; 0,15; 0,20$)

X	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_{\text{откр}}, \%$	ОКР, нм	$\sigma_i \cdot 10^{-2}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1} (700^\circ\text{C})$	$E_a, \text{эВ}$
Совместное осаждение							
0,10	6,02	6,92	87	1,6	68	1,49	1,13
0,15	5,80	6,81	85	2,3	65	0,49	1,17
0,20	5,53	6,71	82	3,6	61	0,15	1,23
Совместная кристаллизация							
0,10	5,57	6,92	80	5,8	85	0,61	1,16
0,15	5,31	6,81	78	6,3	81	0,26	1,21
0,20	5,01	6,71	75	7,7	78	0,07	1,34

* $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; $P_{\text{откр}}$ – открытая пористость; σ_i – величина ионной проводимости; E_a – энергия активации.

Разработанные керамические наноматериалы могут быть использованы в качестве эффективных объемных электролитов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Таким образом, синтез методом совместного осаждения обеспечивает достижение улучшенных значений рабочих характеристик, удовлетворяющих критериям, предъявляемым к электролитным материалам для альтернативной энергетики: высокая ионная доля проводимости, плотность, низкая открытая пористость.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01201 а.

Литература

- [1] T. L. Egorova, M. V. Kalinina, E. P. Simonenko et. al “Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ System”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 61, No. 9, pp. 1061–1069 (2016)
- [2] M. V. Kalinina, L. V. Morozova, T. L. Egorova et. al “Synthesis and Physicochemical Properties of a Solid Oxide Nanocomposite Based on a $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ System”, Glass Physics and Chemistry, Vol. 42, No. 5, pp. 505–511 (2016)

Исследование электротранспортных характеристик кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

**И.Е.Курицына¹, С.И.Бредихин¹, А.В.Кулебякин², Ф.О.Милович.³, М.А.Борик²,
Е.Е.Ломонова², В.А.Мызина², Е.А.Степанова³, Н.Ю.Табачкова³**

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

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия
e-mail: koneva@issp.ac.ru*

Материалы на основе диоксида циркония, легированные оксидами скандия и иттрия, используются в качестве твердого электролита для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Одним из недостатков данных материалов является снижение ионной проводимости в условиях эксплуатации ТОТЭ. В основном, исследование процесса деградации электротранспортных свойств твердых электролитов осуществляется на керамических поликристаллических материалах, где снижение ионной проводимости может быть связано с фазовыми превращениями, происходящими в области высоких температур, и/или сегрегацией примесей на границах зерен. Однако в научной литературе практически отсутствуют сведения о деградации проводящих свойств монокристаллических образцов твердых электролитов на основе ZrO_2 . В связи с этим целью данной работы явилось выявление причин, ухудшающих электротранспортные свойства таких материалов в процессе длительной термической обработки в условиях рабочих температур ТОТЭ.

Однородные монокристаллические образцы $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ ($x = 0.07 - 0.11$; $y = 0.01 - 0.03$) были выращены методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Исследование полученных кристаллов методом рентгеновской дифракции показало, что образцы являются однофазными и имеют кубическую флюоритную структуру. Для изучения электротранспортных характеристик кристаллов был использован метод импедансной спектроскопии. Было показано, что наиболее высокой проводимостью в области рабочих температур ТОТЭ обладают твердые растворы на основе ZrO_2 , содержащие 8 мол.% Sc_2O_3 и 2 мол.% Y_2O_3 , 7 мол.% Sc_2O_3 и 3 мол.% Y_2O_3 , а также 10 мол.% Sc_2O_3 и 1 мол.% Y_2O_3 . Следует отметить, что данные составы расположены близко к границе тетрагонально-кубической области фазовой диаграммы системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Для исследования процесса деградации электротранспортных свойств твердых электролитов монокристаллы, обладающие максимальной ионной проводимостью, были подвергнуты длительному отжигу в условиях работы ТОТЭ. После проведения ресурсных испытаний была исследована микроструктура образцов. Согласно данным фазового анализа в исследованных образцах было обнаружено появление тетрагональной фазы, присутствие которой, вероятно, и приводит к ухудшению электротранспортных характеристик твердых электролитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-38-00521 мол_a

Водородные системы резервного электропитания и аккумулирования электроэнергии

Б.П.Тарасов¹, П.В.Фурсиков¹, А.А.Володин¹, А.А.Сивак², А.М.Кашин²

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

²ООО «Инэнерджи», Москва, ул. Электродная 12, стр.1

mail: tarasov@ipc.ac.ru

Предложен и реализован новый подход к созданию высокоэффективных систем автономного электропитания и аккумулирования электроэнергии с использованием водорода в качестве энергоносителя.

Разработаны новые водород-аккумулирующие материалы и технические решения для создания металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия. Изготовлены металлгидридные аккумуляторы водорода, заправляемые электролизным водородом и обеспечивающие питание топливный элемент.

Создан экспериментальный образец водородной системы резервного электроснабжения, состоящий из металлгидридного аккумулятора водорода и топливного элемента (рис.1, слева). Показано, что разработанные водородные системы могут быть использованы для резервного и бесперебойного электропитания вместо дизельных генераторов и электрохимических аккумуляторных батарей.

Изготовлен экспериментальный образец водородной системы аккумулирования электроэнергии, состоящий из электролизера, металлгидридного аккумулятора водорода и топливного элемента (рис.1, справа). Рассмотрены возможности использования такой системы для выравнивания суточного графика нагрузки в бытовых и промышленных электросетях, а также для повышения эффективности использования солнечных и ветровых электрогенераторов.

Работа выполнена в рамках ФЦП Минобрнауки РФ (соглашение № 14.604.21.0124).

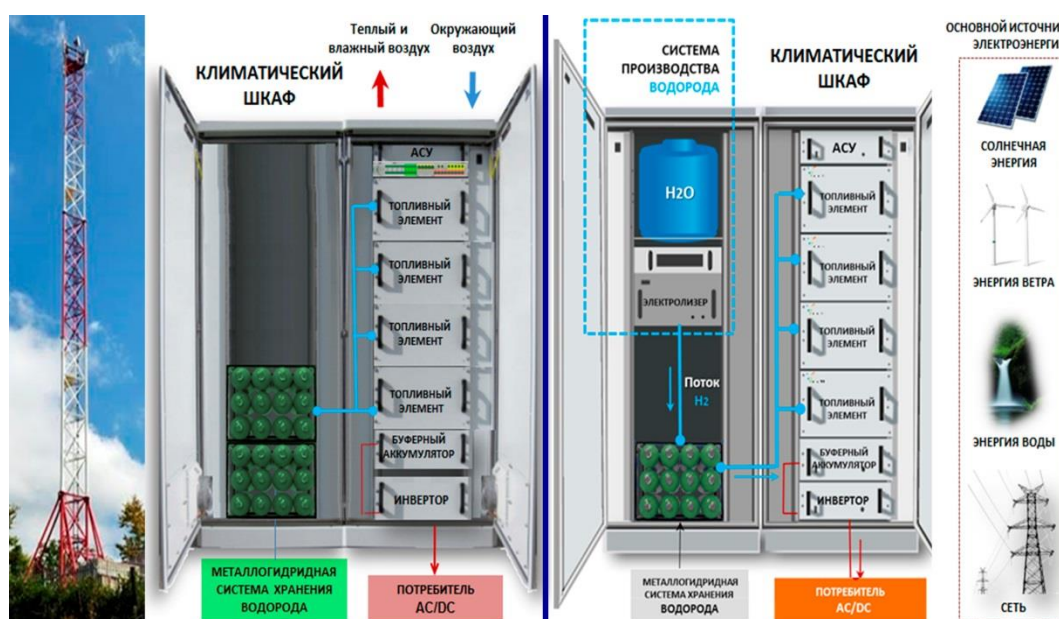


Рис.1. Водородные системы резервного электропитания (слева) и
аккумулирования энергии (справа).

Polyacrylonitrile and polyheteroarylene based electrospun composite nanofiber cathodes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell on polybenzimidazole membrane.

K. M. Skupov¹, D. Y. Razorenov¹, I. I. Ponomarev¹, Iv. I. Ponomarev¹, O. M. Zhigalina², V. G. Zhigalina^{2,3}, Y. A. Volkova¹, Y. M. Volfkovich⁴, V. E. Sosenkin⁴

¹ Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991, Vavilova St., 28, Moscow, Russia.

² Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Leninsky Av. 59, Moscow, 119333, Russia.

³ National Research Center "Kurchatov Institute", Akademika Kurchatova Sq. 1, Moscow, 123182, Russia.

⁴ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Science, Leninsky Av. 31, Moscow 119071, Russia.
mail: kskupov@gmail.com

High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (HT-PEMFC) possess numerous advantages, the main of which is the possibility to operate using hydrogen contaminated with CO. In spite of their commercialization, they still require further improvement. For the HT-PEMFC, the main determined problems are cost and durability, particularly, instability of electrocatalyst support (carbon black) under high temperature acidic conditions with further detachment and loss of Pt nanoparticles under operating conditions [1]. So that, for further development of HT-PEMFC, it is necessary to change carbon black by more stable materials. Our approach is based on the usage of carbon nanofiber paper (CNFP) as electrocatalyst support for the HT-PEMFC cathodes, produced by the electrospinning of polyacrylonitrile or different polyheteroarylenes with further pyrolysis and platination.

On the first step, different polymers such as polyacrylonitrile and polyheteroarylenes: *m*-polybenzimidazole, polyphenylene oxide, polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) [2] and poly(N-phenylene-benzimidazole) were electrospun, producing polymer nanofiber mat. After stabilization in air (300 – 350 °C) and pyrolysis under vacuum (900-1200 °C), the carbon nanofiber paper was obtained. The obtained materials were characterized by elemental analysis, electrical conductivity measurements and by the method of standard contact porosimetry which provides porosity and specific surface area data. Visualization of nanofibers and metal nanoparticles on them was performed by scanning and transmission electron microscopy. After platinum deposition on the carbon nanofiber paper in hexachloroplatinic acid solution, the material is ready to be used as cathode for HT-PEMFC [3]. Depending on the thickness, the cathodes may require preliminary impregnation by phosphoric acid before introducing them into fuel cell. For membrane-electrode assemblies (MEA) with the nanofiber pyropolymer cathodes, a membrane, which is also prepared in our group, PBI-O-Pht, [4] was used. Fuel cells were tested and polarization curves were obtained at 160 and 180 °C.

In order to increase a fuel cell performance, Ni and Zr salts were added to the electrospinning polymer solutions before obtaining polymer nanofiber mats. As expected after pyrolysis, nickel forms metal nanoparticles which play a role of seeds for platinum deposition.

Also, nickel is known to enhance platinum electrocatalytic activity. The most probably, after pyrolysis, the zirconium salt is in a form of zirconium oxide, which may produce an acidic center by reacting with phosphoric acid. It may significantly improve proton conductivity. It was found that introducing of Zr and Ni into the cathodes significantly improves MEA performance.

The study was supported by RFBR grant ofi-m 14-29-04011 and RAS Presidium program OKhNM-7.

Литература

- [1] S. S. Araya, F. Zhou, V. Liso, S. L. Sahlin, J. R. Vang, S. Thomas, X. Gao, C. Jeppesen, S. K. Kaer, “A comprehensive review of PBI-based high temeperature PEM fuel cell”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 21310-21344 (2016).
- [2] I. I. Ponomarev, I. V. Blagodatskikh, A. V. Muranov, Yu A. Volkova, D. Yu Razorenov, Iv I. Ponomarev, K. M. Skupov. Dimethyl sulfoxide as a green solvent for successful precipitative polyheterocyclization based on nucleophilic aromatic substitution, resulting in high molecular weight PIM-1. *Mendeleev Commun.*, 26 (4) 362–364 (2016).
- [3] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, D. Yu Razorenov, V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, Iv I. Ponomarev, Yu A. Volkova, M. S. Kondratenko, S. S. Bukalov, E. S. Davydova. Electrospun nanofiber pyropolymer electrodes for fuel cells on polybenzimidazole membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 52 (8) 735–739 (2016).
- [4] M. S. Kondratenko, I. I. Ponomarev, M. O. Gallyamov, D. Y. Razorenov, Y. A. Volkova, E. P. Kharitonova, A. R. Khokhlov. Novel composite Zr/PBI-O-PhT membranes for HT-PEFC applications. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4, 481-492 (2013).

Механические, калориметрические и транспортные характеристики протонпроводящих поливных мембран на основе перфторированного полимера с короткой боковой цепью

Мельников А.П.^{1,2}, Мугтасимова К.Р.^{2,3}, Галицкая Е.А.⁴, Кашин А.М.², Дон Г.М.²,
Полушкин В.М.⁵, Сивак А.В.², Сеницын В.В.^{2,4}

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, лаборатория инженерного материаловедения, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.73

²ООО «Инэнерджи», 111524, Москва, ул. Электродная 12, стр.1, Россия

³МФТИ, факультет аэрофизики и космических исследований, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

⁴Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Россия.

⁵Филиал ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России

Интерес к протонпроводящим полимерам в настоящее время в значительной мере обусловлен их практическим использованием в качестве разделительных мембран в низкотемпературных топливных элементах. Для этих целей наиболее широкое распространение получила мембрана на основе перфторированного сульфополимера Nafion, разработанного в середине 60-х годов фирмой DuPont. Для промышленного производства этих мембран используют два основных метода: экструзии и поливной метод. Мембраны, получаемые экструзионным методом, имеют лучшие механические свойства, чем «поливные» мембраны, однако одноосное механическое воздействие приводит к анизотропии основных характеристик (протонная проводимость, неравномерное изменение линейных размеров при набухании, водопроницаемость) и к более высокой газопроницаемости таких мембран.

В этой связи представляют интерес исследования направленные на улучшение механических свойств поливных мембран при сохранении их высоких транспортных характеристик. Одним из простых и эффективных способов воздействия на эти и другие характеристики полимера является термический отжиг в процессе изготовления мембраны.

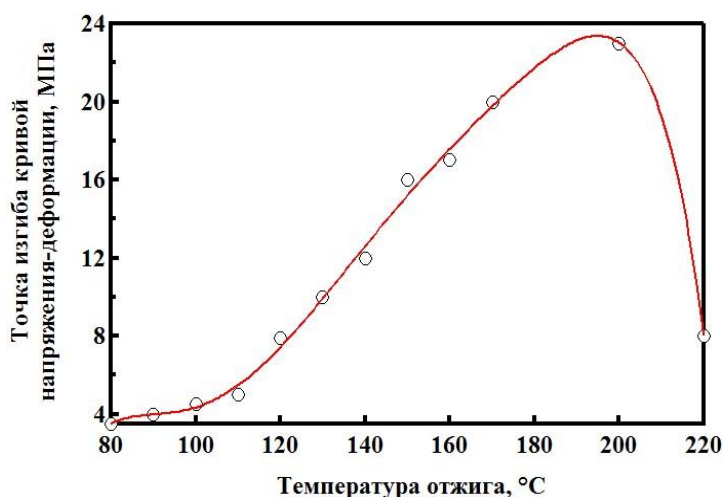


Рис.1. Зависимость величины прочности на разрыв поливных мембран от температуры отжига

Целью настоящей работы было получение мембран на основе перфторированного полимера с короткой боковой цепью (полимер типа Aquivion) поливным методом, исследование их механической прочности на разрыв, калориметрических и транспортных характеристик в зависимости от температуры отжига. Полученные мембраны с оптимальными свойствами мехпрочность-проводимость были использованы для создания мембранно-электродных

блоков (МЭБ) и исследования электрохимических свойств модельных топливных элементов.

Для иономера с заданной концентрацией были подобраны оптимальные режимы полива мембран с использованием стеклянных и тефлоновых подложек с нанесенными трафаретами 4x4 см. С целью получения равномерного распределения материала по поверхности подложки брался разбавленный раствор с низкой концентрацией полимера. Толщину изготавливаемой мембраны регулировали путем последовательного нанесения нескольких слоев раствора с последующей сушкой в течение 1 часа при комнатной температуре. Финальный отжиг мембран производился в течение 20 часов в интервале температур от 80 до 220 °C. Исследования механических свойств полученных мембран были проведены в соответствии со стандартом по определению механических свойств при растяжении тонких пленок [1].

Исследования показали, что мехпрочность полученных мембран зависит нелинейным образом от температуры отжига ($T_{отж}$) и проходит через максимум при $T_{отж} \approx 190$ °C (рис.1). Подобное поведение также демонстрирует зависимость величины температуры стеклования от $T_{отж}$, причем зависимость протонной проводимости от T слабо меняется при $T_{отж} \leq 210$ °C. Испытания МЭБ показали, что лучшие мощностные характеристики имеют ячейки, изготовленные из мембран прошедших термическую обработку вблизи $T_{отж} \approx 190$ °C.

Найденная процедура оптимизации свойств поливных мембран на основе протон-проводящего полимера типа Aquivion имеет важное прикладное значение при создании технологии изготовления более дешевых протон-проводящих полимерных электролитов, обладающих необходимыми прочностными и транспортными характеристиками для их использования в водород-воздушных топливных элементах.

Литература

[1] ASTM International, "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting", D882-02.

Транспорт зарядов в электроде водородного топливного элемента, содержащем углеродные нановолокна

Краснова А.О.^{1,2}, Глебова Н.В.², Нечитайлов А.А.², Томасов А.А.²

¹*СПбГТИ(ТУ), 1900132, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26*

²*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26*

mail: annkrasnova.ak@gmail.com

Как известно эффективность работы пористого электрода определяют его электродная активность и транспортные свойства (массовый и зарядовый транспорт). В конечном счете, какой-то вид потерь лимитирует работу электрода. При относительно больших поляризациях это транспортные потери. Очевидно при конструировании новых электродных структур, содержащих новые функциональные материалы необходимо иметь знания об их транспортных характеристиках и стремиться свести к минимуму транспортные потери. Таким образом, для эффективной работы водородного топливного элемента (ВТЭ) необходимо обеспечить высокую скорость процессов зарядового транспорта в его электродах. За перенос электронов в таком материале отвечают углеродные материалы и платина. За ионный транспорт отвечает полимерный материал Nafion. Как известно, ионная проводимость материала электрода обычно на несколько порядков ниже электронной проводимости. При этом увеличение содержания Nafion может привести к блокированию поверхности платиновых наночастиц, а соответствующее уменьшение доли электронпроводящей компоненты может привести к разрыву цепи внутри электрода и неэффективной работе из-за недостаточной увлажненности. Для предотвращения блокирования поверхности платины авторы используют углеродные нановолокна (УНВ) с высокой пористостью (>80%) [1] и островковую структуру Nafion взамен пленочной структуры, которая образуется путем изменения состава растворителя. Вместе с тем, такая структура обладает меньшей сплошностью протонпроводящей среды иономера, что сказывается на зарядовом транспорте в электроде.

Настоящая работа посвящена исследованию транспорта зарядов в работающем МЭБ с электродами, содержащими Pt/C, УНВ и островковый Nafion, различными, независимыми методами – методом электрохимического импеданса [2] и методом вольтамперных характеристик (ВАХ) [3]. Двухэлектродным методом измерялось электронное сопротивление воздушносухих электродов. На рисунке приведены результаты исследования, где каждой точке на графике соответствует один мембранно-электродный блок (для $R_{уд}$ по ВАХ) или один электрод (для $R_{уд. Imp}$ и $R_{уд. e^-}$).

Получена экспериментальная зависимость удельного ионного сопротивления пористых электродов от содержания Nafion, имеющего островковую структуру. Экспериментальные данные соответствуют расчетной зависимости, построенной на основании закона аддитивности, для диапазона объемных содержаний Nafion 3-15 об.%, что соответствует массовому содержанию Nafion 10-40%. Значения удельного ионного сопротивления, полученные с помощью разных методов сопоставимы. Отклонение значений, полученных методом ВАХ, от теоретической зависимости объясняется недостаточным увлажнением электрода. Удельное электронное сопротивление электродов варьируется от 0.549 до 5.603 Ом*см. Удельное электронное сопротивление мембраны (чистого Nafion), измеренное двухэлектродным методом, равно 2887.5 Ом*см. Такое относительно невысокое значение удельного электронного сопротивления можно объяснить протеканием процессов ионного

транспорта из-за увлажнения мембраны в воздушной среде. Даже при содержании Nafion 74% разрыва цепи не происходит. Этот факт указывает на то, что увеличение сопротивления, измеренного методом ВАХ, не связано с нехваткой электронпроводящей компоненты.

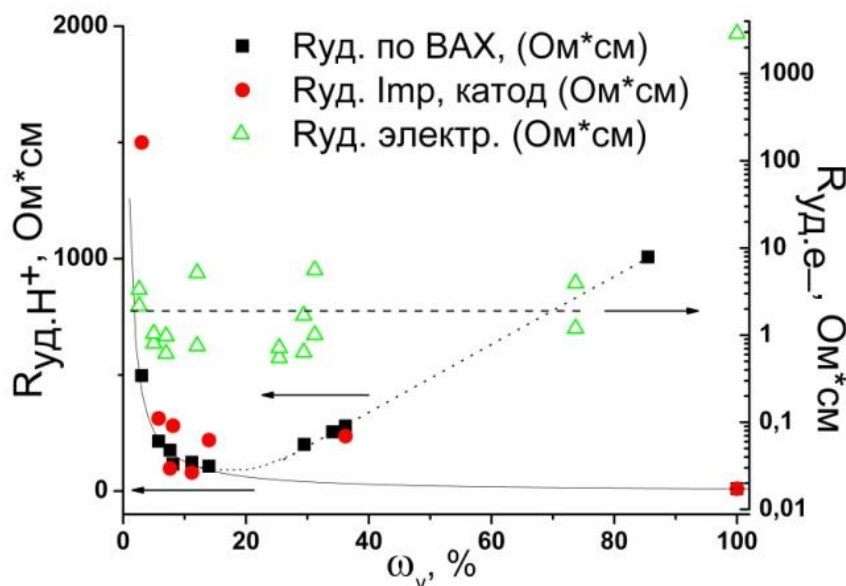


Рисунок – Зависимость удельного ионного сопротивления ($R_{уд. H^+}$) и удельного электронного сопротивления электродов ($R_{уд. e^-}$) от объемной доли Nafion (ω_v)

Увеличение удельного сопротивления, измеренного методом ВАХ, при больших содержаниях Nafion (см. рисунок), кажущееся парадоксальным, связано с неполным его использованием вследствие недостаточного увлажнения. Относительно небольшая доля платины в электроде, содержащем большую концентрацию Nafion, не обеспечивает необходимое количество воды для удержания всего слоя во влажном состоянии.

В результате проведенной работы была получена и описана экспериментальная зависимость удельного ионного и электронного сопротивления новых структур электродов состава Pt/C - УНВ - островковый Nafion. Зависимость удельного ионного сопротивления, полученного методом ВАХ имеет минимум в районе 15-20 об.% Nafion, что может соответствовать оптимальному содержанию иономера в данной системе, а также оптимальным условиям снятия ВАХ.

Экспериментальные исследования выполнены при частичной финансовой поддержке программ: РФФИ № 16-08-00797 и «УМНИК» №108542у/2016.

Литература

- [1] Краснова А.О., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. «Технология и структурные характеристики электродного материала системы Pt/C-Таунит МД-Nafion», ЖПХ, Т. 89, вып. 6, С. 756-761, (2016).
- [2] Massimiliano Cimentia, Dmitri Bessarabova, Mickey Tamb and Jürgen Stumperc «Investigation of Proton Transport in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy», The Electrochemical Society, vol. 28 (23), P. 147-157, (2010).
- [3] Глебова Н.В., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Нечитайлов А.А. «Ионный транспорт в пористых электродах со смешанной проводимостью», ЖТФ, Т. 87, вып. 6, С. 880-883, (2017).

Синтез носителей и платиносодержащих катализаторов на их основе методом нестационарного электролиза

**Н.В.Смирнова¹, А.Б.Куриганова¹, Д.В.Леонтьева¹, А.А.Ульянкина¹, Н.А.Фаддеев¹,
Е.А. Попова¹, И.Н.Леонтьев²**

1 – ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, д.132

2 – Южный федеральный университет, 344000, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д.5

mail: smirnova_nv@mail.ru

Применение электрохимических процессов является перспективным направлением в области синтеза наночастиц металлов и композиционных материалов на их основе с точки зрения чистоты получаемых продуктов, их дисперсности. Понимание механизма электрохимической реакции позволяет эффективно управлять этим процессом и получать продукты с заданными структурными характеристиками. Одним из направлений в области электрохимических методов получения наноструктур является использование нестационарных условий электролиза, в частности переменного импульсного тока. Действие переменного тока, в зависимости от природы металла и условий может приводить к разрыхлению, окислению поверхности металлических электродов и образованию высокодисперсных структур в объеме электролита.

Электрохимическое диспергирование благородных металлов (Pt, Rh, Pd) в растворах, содержащих катионы щелочных металлов, приводит к образованию наноразмерных частиц Pt, Pd, Rh размером 5-10 нм. Композиционные материалы на основе перечисленных наночастиц металлов осажденных на углеродную сажу находят применение в электрокатализе, в частности в качестве анодных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов [1].

p- и *d*-металлы в условиях нестационарного электролиза окисляются с образованием нанодисперсных оксидов MO_x ($M = Sn, Ti, Ni, Cu$), состав и структура которых определяется условиями синтеза. Важной особенностью получения перечисленных оксидных материалов путем окисления и диспергирования металлических электродов под действием переменного импульсного тока является отсутствие необходимости последующей термической обработки свежеприготовленного материала. Все перечисленные оксиды металлов представляют собой негидратированные кристаллические продукты, что позволяет использовать предлагаемый подход для синтеза гибридных носителей MO_x -C для платиновых катализаторов. Pt/ MO_x -C катализаторы показали высокую активность в реакциях окисления спиртов и толерантность к CO [2-4].

Помимо получения дисперсных металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе, метод нестационарного электролиза позволяет получать углеродные структуры графенового типа. Установлено, что продукт диспергирования электродов, выполненных из терморасширенного графита (ТРГ) в водных растворах, представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 3-50 зависит характера используемого тока. Латеральные размеры образовавшихся

структур, оцененные с помощью ПЭМ, составили 0,5 – 2 мкм. Кроме того, одновременное электрохимическое диспергирование ТРГ и платины приводит к образованию Pt/графен материала с узким распределением частиц платины по размерам и хорошими электрокаталитическими свойствами в реакции окисления метанола.

В докладе будут рассмотрены основные параметры синтеза всех вышеперечисленных материалов, механизмы их образования, возможности регулирования микроструктурных характеристик этих материалов, путем изменения параметров электролиза и связь микроструктурных характеристик с электрокаталитическими свойствами полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00078).

Литература

- [1]. I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova. “New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells” *Applied Catalysis A: General* , vol. 431–432, 120-125 (2012).
- [2]. Shmatko V., Yalovega G., Barbashova A., Kuriganova A., Bogoslavskaya E., Smirnova N. “Investigation of the Morphological, Atomic and Electronic Structural Changes CuOx Nanoparticles and CNT in a Nanocomposite CuOx/CNT: SEM and X-ray Spectroscopic Studies” *Key Engineering Materials*, vol. 683, 215-220 (2016).
- [3]. A. B. Kuriganova, D. V. Leontyeva, S. Ivanov, A. Bund, N. V. Smirnova “Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MOx–C supports and Pt/MOx–C electrocatalysts for lowtemperature fuel cells” *J Appl Electrochem* , vol. 46, 1245–1260 (2016).
- [4] Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullin A.I., Smirnova N.V “Electrochemically Synthesized Pt/TiO2-C Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell” *Mendeleev Commun.* vol.24, 67-69 (2017).

Стратегия создания микробиологического топливного элемента с нанокompозитными функциональными материалами и *Geobacter sulfurreducens* в качестве биокатализатора.

**А.Г. Иванова¹, М.С. Масалович¹, О.А. Загребельный¹, А.С. Галушко^{1,2,3},
Г.Г. Панова², О.А. Шилова¹, И.Ю. Кручинина¹**

¹ИХС РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

²ФГБНУ АФИ, 195220, Санкт-Петербург, Гражданский пр.14

³Тюменский Государственный Университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6

e-mail: agp-13@inbox.ru

На сегодняшний момент биоэнергетика как междисциплинарная наука, которая в том числе, рассматривает получение электроэнергии за счет процессов, происходящих в биологических структурах, вызывает повышенный интерес и активно развивается. В связи с этим разработкой биоэлектрохимических систем, а именно микробиологических топливных элементов (МТЭ), занимаются многие отечественные и зарубежные научные группы [1-4].

В целом по принципу работы стандартный МТЭ можно отнести к химическому топливному элементу (например, твердополимерному топливному элементу), за исключением микроорганизмов – биокатализаторов, с помощью которых происходит превращение химической энергии вещества в электрическую [5]. Необходимо отметить, что принцип и механизм взаимодействия микроорганизмов, в том числе *Geobacter sulfurreducens*, используемых для генерации электроэнергии в МТЭ, с различными композитными материалами (электроды и мембраны) в настоящее время недостаточно изучен. Помимо этого, основные методы и подходы для выбора необходимых нанокompозитных материалов электродов и электролитной мембраны МТЭ отсутствуют, не выявлено влияние природы материала на биологическую активность микроорганизмов. В связи с этим, актуальной, практически значимой задачей является разработка новых функциональных материалов (для нанокompозитных электродов и электролитной мембраны), которые будут способствовать повышению производительности МТЭ в присутствии экзогенных микроорганизмов, в том числе *Geobacter sulfurreducens*.

В настоящей работе рассматривается стратегия создания МТЭ, представляющая собой:

- 1) Анализ и обоснование выбора различных нанокompозитных материалов (оксидных, металл-оксидных и гибридных), пригодных для изготовления анода и катода МТЭ и использования в качестве электролита для обеспечения высокоэффективной генерации потока электронов от *Geobacter sulfurreducens* в анаэробных условиях;
- 2) Исследование и моделирование процессов транспорта электронов, генерируемых с помощью *Geobacter sulfurreducens*, на нанокompозитный оксидный, металл-оксидный анод МТЭ;

- 3) Исследование и моделирование процессов, протекающих на интерфейсе нанокompозитного гибридного катода МТЭ;
- 4) Анализ и моделирование процессов транспорта ионов через гибридный органо-неорганический электролит в присутствии микроорганизмов в анодном пространстве МТЭ;
- 5) Обоснование и выбор наиболее эффективных жидкофазных методов синтеза для изготовления нанокompозитных (оксидных, металл-оксидных, гибридных) материалов анода, катода и электролита;
- 6) Синтез материалов анода, катода и электролита. Выявление зависимостей: условия синтеза – состав – структура – свойства материалов анода, катода и электролита.
- 7) Апробация эффективности разработанных материалов в экспериментальной ячейке МТЭ с погруженными композитными электродами, разделенными гибридной органо-неорганической электролитной мембраной.

Таким образом, ожидаемым результатом проведенной научно-исследовательской работы будет являться разработка МТЭ с нанокompозитными электродами и мембраной, которые будут способствовать увеличению генерации биотока от бактериальной клетки (*Geobacter sulfurreducens*) к поверхности электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, проект 17-03-01201 (код конкурса «а») по теме: «Разработка фундаментальных основ создания новых функциональных нанокompозитных материалов для микробиологических топливных элементов»

Литература

- [1] Е. В. Кузьмичева, В. А. Решетов, И. А. Казаринов, О. В. Игнатов «Разрядные характеристики микробного топливного элемента на основе микроорганизма *Escherichia Coli*» *Электрохимическая энергетика*, т.7., №1, с. 33-37 (2007)
- [2] С. А. Кусачева, С. И. Черняев, И. И. Сащенко, В. В. Гришакова, Ю. М. Жукова, Д. Н. Морозенко «Обоснование выбора конструкций и материалов системы биогенерации электроэнергии» *Современные наукоемкие технологии*, №6, с. 51-54 (2016).
- [3] G. Reguera, K. P. Nevin, J. S. Nicoll, S. F. Covalla, T. L. Woodard, D. R. Lovley «Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells» *Appl Environ Microbiol*, vol.72, p. 7345-7348 (2006).
- [4] Jonathan Winfielda, Iwona Gajdaa, John Greenmana, Ioannis Ieropoulosa “A review into the use of ceramics in microbial fuel cells” *Technol.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.135>
- [5] В. В. Федорович, Т. О. Мажитов, С. В. Калужный «Биотопливные элементы- новые возможности для энергетики» *Катализ в промышленности* №1, С. 29-34 (2004).

Bromate electroreduction process and its implications for electrochemical energy sources.

M.A.Vorotyntsev^{1,4}, Y.V.Tolmachev^{1,5}, D.V.Konev^{1,3}, A.E.Antipov^{1,2}

¹*D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

²*M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

³*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

⁴*ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France*

⁵*Ftorion, Inc., Boston, MA 02120 USA*

mail: M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Redox flow batteries (RFB) represent a prospective direction in electrochemical energetics owing to their functioning without precious, deficient or hazardous elements [1]. Being mostly based on dilute reversible redox systems, they provide relatively low power densities [1,2]. Significantly higher power densities (about 1 W/cm²) have recently been achieved [3,4] for H₂-Br₂ RFBs. But their energy density still remains insufficient for mobile applications.

Much higher energy densities have been predicted [5] for RFBs based on H₂-BrO₃⁻ chemistry, owing to a very high solubility of LiBrO₃ and the multi-electron character of its reduction. However, the bromate anion is non-electroactive within the proper potential range.

In the actual study we have analyzed on whether the reversible Br₂/Br⁻ couple may serve as a catalytic redox mediator. As a result, a ***novel autocatalytic redox-mediator mechanism of electrochemical processes*** has been discovered [6] where a trace amount of bromine in the bulk solution is able to ensure extremely high current densities due to the bromate reduction, without any heterogeneous catalyst. This current is based on the redox cycle involving the Br₂/Br⁻ electroreduction and the rapid comproportionation reaction between BrO₃⁻ and Br⁻ in solution.

For the 1D transport corresponding to the RDE experiment the dependence of the maximal current density on the electrode rotation rate, f (Fig. 1 left) has a complicated shape, with an ***abnormal*** behavior in the medium range where the current increases ***by several orders of magnitude*** if the rate, f , ***diminishes***. The current reaches very high values near the maximum of this plot, being formally comparable to the BrO₃⁻ diffusion-limited current (despite the non-electroactivity of this species at the electrode!) and even exceeds this current (Fig. 1 left).

This astonishing feature is a direct consequence of the ***autocatalytic*** character of the process since BrO₃⁻ is transformed into components of the mediating redox couple, Br₂/Br⁻, with their enormous accumulation inside the kinetic layer near the electrode surface.

Fig. 1 right presents comparison of such unusual predictions with experimental data for two bromate solutions. The latter confirm both the existence of the anomalous behavior inside the expected range of rotation frequencies and a high intensity of the current near the maximum of each curve where it can even exceed the diffusion-limited current for BrO₃⁻ ion.

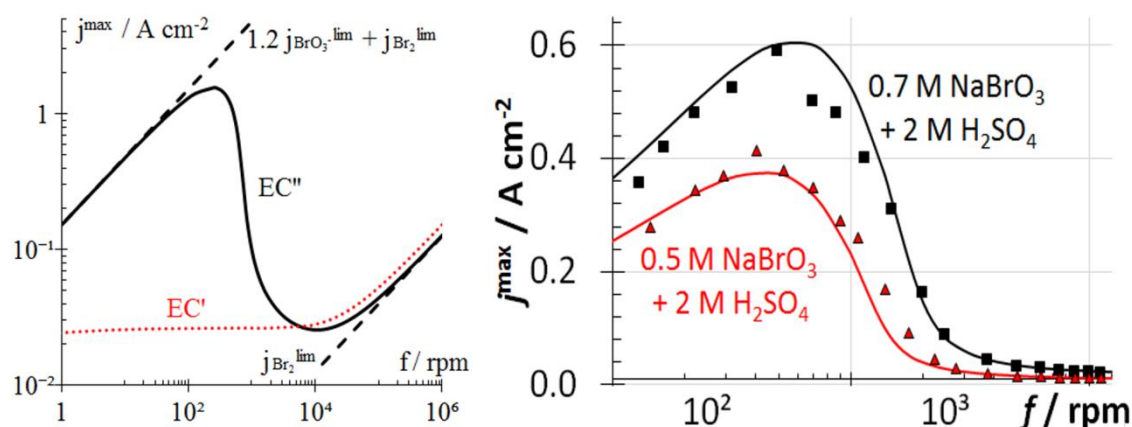


Fig. 1 left. Predictions for the dependence of the maximal current density, $j^{\max}$, on the rotation rate, f , in bi-logarithmic coordinates (to show these theoretical predictions within the maximum large range of f values). Bulk solution: 1 M BrO_3^- + 0.001 M Br_2 + excess of protons (from acid).

Fig. 1 right: Comparison of these theoretical predictions (lines) with experimental data (points). Linear scale for current density. Compositions of solutions are given at each line.

These results make this system prospective as oxidant for electric energy sources in the form of RFBs.

Financial support of the Russian Science Foundation (grant 15-13-20038) is acknowledged.

References:

- [1] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, "Redox flow batteries: a review", *J. Appl. Electrochem.*, vol.41, 1137–1164 (2011).
- [2] Y. V. Tolmachev, M. A. Vorotyntsev, "Fuel Cells with Chemically Regenerative Redox Cathodes", *Russ. J. Electrochem.*, vol.50, 403–411 (2014).
- [3] W. A. Braff, [M. Z. Bazant](#), [C. R. Buie](#), "[Membrane-less hydrogen bromine flow battery](#)", *Nature Comm.*, vol.4, Article number: 2346, (2013). doi:10.1038/ncomms3346
- [4] K. T. Cho, [P. Albertus](#), [V. Battaglia](#), [A. Kojic](#), V. Srinivasan, A. Z. Weber, "Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage", *Energy Technology*, vol.1, 596–608 (2013).
- [5] Y. V. Tolmachev, "Flow battery and regeneration system with improved safety", *USA Pat. Appl.*, 14/184,702 (2014).
- [6] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. V. Tolmachev, "Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime", *Electrochim. Acta*, vol.173, 779–795 (2015).

ТОТЭ в ИВТЭ: материалы, процессы и особенности технологии производства

М.В. Ананьев, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 620990, г. Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д. 20

mail: m.ananyev@mail.ru

Создание эффективных источников энергоснабжения – одна из важнейших задач, стоящих перед нашей наукой и промышленностью. Автономные энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – это надежный, экономичный, экологически чистый источник электроэнергии и тепла, который является альтернативой для распространенных бензиновых и дизель генераторов. Первичным топливом для ТОТЭ могут быть любые виды топлива, которые путем конверсии или газификации преобразуются в синтез-газ – смесь водорода и монооксида углерода. Это и традиционные природные и искусственные виды топлива (природный и техногенный газ, нефтепродукты, диметиловый эфир) и местные виды топлива, в частности, древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства, биогаз.

В докладе представлены результаты разработки материалов для автономных энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов: несущая основа, электродные материалы, защитные покрытия для сталей-интерконнекторов, стеклокерамические герметики. Показаны электрофизические и электрохимические характеристики разрабатываемых материалов и электрохимических ячеек на их основе. Приведены результаты ресурсных испытаний функциональных материалов. Представлены результаты моделирования процессов массо- и электропереноса в электрохимических ячейках на основе твердооксидных электрохимических материалов.

В докладе обсуждаются характеристики макета модуля электрохимического генератора на основе ТОТЭ. Обсуждаются перспективы применения разрабатываемых генераторов в области распределенной энергетики.

Литература

- [1] M. V. Ananyev, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, V. A. Eremin, R. Steinberger-Wilckens, L. G. J. de Haart, J. Mertens “Characterization of Ni-cermet degradation phenomena I. Long term resistivity monitoring, image processing and X-ray fluorescence analysis”, *Journal of Power Sources*, vol. 286, 414–426, (2015).
- [2] S. Farlenkov, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin. “Particle Coarsening Influence on Oxygen Reduction in LSM–YSZ Composite Materials”, *Fuel Cells*, vol. 15, N1, 131–139, (2015).
- [3] S. Qi, N. M. Porotnikova, M. V. Ananyev, A. V. Kuzmin, V. A. Eremin, A. A. Pankratov, N. G. Molchanova, O. G. Reznitskikh, A. S. Farlenkov, E. G. Vovkotrub, Yu. P. Zaikov “High-temperature glassy-ceramic sealants $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-MgO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ for solid oxide electrochemical devices”, *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, 2916–2924, (2016).
- [4] Заявка на патент «Способ соединения трубчатых топливных элементов» № 2016141636 от 25.10.2016
- [5] Заявка на патент «Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора» № 2016139988 от 12.10.2016

Stability of carbon materials: approaches to improvement and corrosion mechanism studies

V.A. Golovin^{1,2,3}, N.V. Maltseva¹, E.N. Gribov^{1,2} and A.G. Okunev^{1,2}

¹ Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

² Novosibirsk State University, str. Pirogova 2, Novosibirsk, 630090 Russia

³ Research and Education Center for Energy-Efficient Catalysis, str. Pirogova 2, Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

In the present study the effect of the modification of commercial carbon black KetjenBlack DJ-600 (KB) with nitrogen-containing compounds and pyrocarbon for improving their corrosion stability has been investigated. The modification with nitrogen-containing compounds has been carried out by decomposition of acetonitrile (AKB) and pyridine (PKB) vapors over the support surface. The modification with pyrocarbon has been carried out by decomposition of methane (MKB).

Electrochemical measurements were carried out in a glass three-electrode cell at 25 °C in 0.1 M HClO₄ (suprapure, Fluka) solution under argon atmosphere. “Start-stop” cycling experiments were conducted at 25 °C by triangular signal polarization in the range of 1.0 - 1.5 V RHE with sweep rate of 500 mV/s. Cyclic voltammetry (CVA) curves were obtained after 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 cycles and then after every 1000 cycles.

Figure 1 shows the evolution of CVA curves of KetjenBlask DJ-600 during degradation. The change of the CVA curves upon cycling can be divided into two stages. In the initial phase (A) the peaks emerge at about 0.6 V in the anode and 0.55 V in the cathode branches of CVA. Their intensities grow upon cycling, with the potentials being constant. The peaks were associated with the electron transfer in the surface quinone-hydroquinone (QH) transitions [1, 2]. In a second cycling stage (B) the anodic and cathodic potentials of QH peaks are shifted to higher and lower values, respectively, and then the peaks disappear.

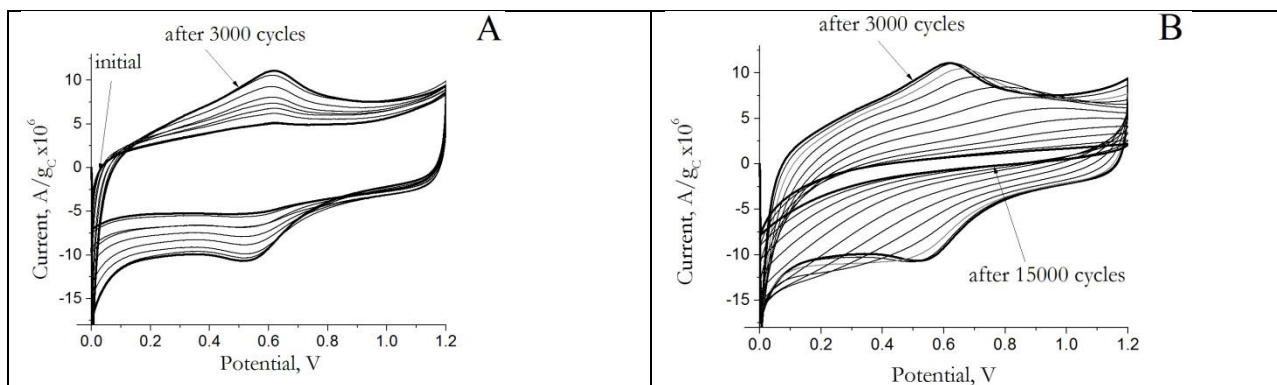


Figure 1. The evolution of CVA curves of KetjenBlask DJ-600 during “Start-stop” cycling.

In order to explain such a behavior of the QH peaks we have assumed that the shift of the anodic and cathodic QH peaks is due to the increase in the effective sample resistance R_{eff} [3], with the equilibrium potential of the QH peak and the number of electrons transferred being practically

constant. Then, the following equations can be written for the potentials of anode and cathode QH peaks:

$$E_{an}=E_{(0,an)}+i_{an} R_{eff} \quad (1)$$

$$E_{cat}=E_{(0,cat)}+i_{cat} R_{eff} \quad (2)$$

wherein E_{an} and E_{cat} – actual potentials of anode and cathode QH peaks, $E_{(0,an)}$ and $E_{(0,cat)}$ – the equilibrium potentials of anode and cathode QH peaks, i_{an} and i_{cat} – anode and cathode currents appropriate to the E_{an} and E_{cat} potentials, R_{eff} – effective resistance of the sample. For reversible reactions at 298 K one can obtain R_{eff} as

$$R_{eff}=(E_{an}-E_{cat}-0.0282)/(i_{an}-i_{cat}) \quad (3)$$

Carbon support resistance can be written as

$$R_{eff}=R_{cont}+R_{gr}+R_{QH} \quad (4)$$

wherein R_{cont} - the contact resistance between the grains of carbon, R_{gr} - resistance inside the granules, R_{QH} - resistance of the electron transfer in QH groups. We assume that the oxidation of the sample during cycling occurs mainly by increasing the number of surface QH groups, and by the disappearance of the contacts between the grains, while the conductivity inside the grain (R_{gr}) hardly changes and can be neglected. R_{QH} can be represented as the sum of the parallel resistances. On the other hand, the contact resistance R_{cont} through the carbon sample can also be considered as the sum of the parallel resistances.

$$R_{eff} = R_{cont} + R_{QH} = \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{R_{1j}} \right)^{-1} + \left(\sum_{j=1}^m \frac{1}{R_{2j}} \right)^{-1} = \frac{R_1}{m} + \frac{R_2}{n} \quad (5)$$

wherein n is amount of QH groups, m is amount of contacts between the grains of carbon.

With the beginning of the cycling the surface of the carbon support oxidizes primarily, resulting in increased amount of the QH groups (n), while quantity of grain contacts (m) is practically unchanged. Increasing n reduces the effective resistance R_{eff} , which reaches a minimum value. Upon further cycling destruction of the contacts between the carbon particles begins to play a decisive role, leading to a reduction in their numbers (m). This is accompanied by the destruction of the porous structure of the support due to its oxidation and a sharp increase in the overall resistance of the sample. Start of complete oxidation is well observed in Figure 2 by the sharp increase in the R_{eff} .

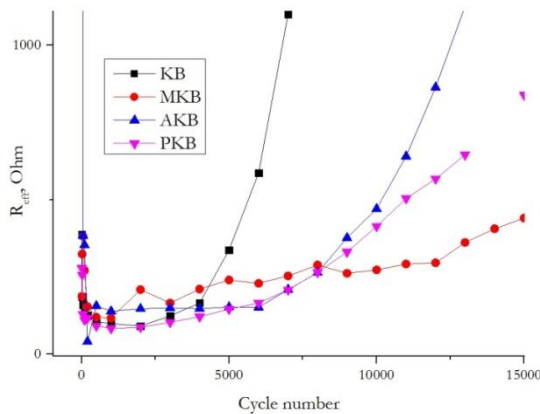


Figure 2. The dependence of the R_{eff} of supports on the cycle number.

Thus, one can obtain the relative stability of samples by comparing the cycle number, at which a sharp increase in the R_{eff} is observed.

Initial and modified KetjenBlack DJ-600 were investigated by the complex of physical and chemical methods, including XPS, element analysis, low temperature adsorption of nitrogen, CVA etc. All the results will be discussed in presentation. As for the electrochemical stability, the data obtained allow placing the samples in the following order of the corrosion resistance: MKB > AKB ~ PKB > KB.

Acknowledgments

This work was performed within the framework of the joint Research and Education Center for Energy-Efficient Catalysis of the Novosibirsk State University and the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. The work was also partially supported by RFBR grant № 16-33-00276, and Russian Academy of Sciences and Federal Agency of Scientific Organizations (project V.44.2.2).

References

- [1] H. Shi. *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1633-1639.
- [2] M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, N.M. Zagudaeva. *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 161-169.
- [3] S.W. Feldberg. *J. Electroanal. Chem.*, 624 (2008) 54-51.

Брутто-КПД энергоустановки на ТОТЭ

Ю.С.Федотов¹, С.И.Бредихин¹

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

mail: urfed@issp.ac.ru

КПД, бесспорно, является чрезвычайно важным параметром топливных элементов (ТЭ) и энергоустановок (ЭУ) на их основе для практического применения. Высокие показатели КПД, достигаемые ТЭ, общеизвестны, служат одним из главных мотиваторов для исследования и разработок в области ТЭ, неизменно указываются во вступительных разделах текстов по тематике ТЭ, сравниваются с КПД других устройств для выработки электроэнергии. При этом во многих случаях метод подсчёта КПД не конкретизируется вовсе, либо конкретизируется частично, что создаёт довольно широкое поле для недомолвок и путаницы. В первой части доклада будут выявлены факторы, определяющие КПД, рассмотрены различные методы подсчёта КПД и показано, насколько сильно может измениться цифра, подвергающаяся оценке, в случае системы ТОТЭ.

Вторая часть доклада будет посвящена расчёту вольт-амперной характеристики ТОТЭ и вытекающих из неё зависимостей на основе одномерной модели ТЭ с координатой, направленной вдоль топливного канала. Будет показано, что характерная нелинейная вольт-амперная характеристика (ВАХ) ТЭ может быть получена на основе только термодинамики и линейного омического сопротивления ТЭ, причём её основные особенности при конечной скорости подачи топлива сохраняются даже в случае идеальной кинетики всех процессов в ТЭ. В случае электролит-поддерживающих ТОТЭ с качественными электродами такой подход даёт результаты, близкие к экспериментальным, даже без учёта нелинейности электродных характеристик и позволяет получить достаточно точные расчётные ВАХ и основанные на них зависимости. Будет рассмотрена система координат, более удобная для характеристики режима работы ТЭ, нежели классическая «напряжение-ток» и проведено сравнение удобства их использования в разных случаях. Будет проведён краткий анализ влияния параметров работы ТЭ на КПД энергоустановки и сделаны выводы о достижимости тех или иных значений КПД в различных режимах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Литература

[1] R. Bove and S. Ubertini (eds.), Modeling Solid Oxide Fuel Cells, 13–50. © Springer Science+Business Media B.V. 2008.

Создание генераторов кислородных смесей на основе высокотемпературных электрохимических устройств.

**Е.И. Чернов¹, М.Е. Чернов¹, Д.А. Лялин¹, А.С. Липилин², А.В. Никонов², А.В. Спирин²,
С.Н. Паранин², А.В. Валенцев²**

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

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

mail: econ@econobninsk.ru

Смеси кислорода жизненно необходимы для дыхания человека, как в повседневной деятельности, так и для оздоровительных и профилактических процедур, однако их получение в бытовых условиях затруднительно. В настоящее время для получения смесей с повышенным содержанием кислорода используются кислородные подушки или концентраторы на основе технологии короткоциклового адсорбции.

ЗАО "ЭКОН" совместно с ИЭФ УрО РАН создан прототип генератора кислородных смесей производительностью 1 л/ч по кислороду на основе высокотемпературных электрохимических элементов для бытового применения, различные модификации которого позволяют производить как высокочистый кислород, так и обедненные по кислороду смеси типа "горный воздух". Высокая рабочая температура (до 900 °С) обеспечивает полную стерильность вырабатываемых газов.

В прототипе применена сборка планарных элементов на основе YSZ-электролита, соединенных таким образом, что в ней отсутствуют биполярные пластины. Электродные материалы не содержат благородных металлов, что позволяет снизить стоимость устройства до приемлемого в бытовом секторе применения. Объем рабочей зоны позволяет существенно увеличить производительность изделия (до 1-3 л/мин) без изменения массогабаритных характеристик.

Технико-экономические и показатели и потребительские свойства генератора позволяют ему конкурировать с присутствующими на рынке изделиями на основе мембранных технологий и коротко-циклового адсорбции. В настоящий момент проводится формирование портфеля заказов для организации опытного производства. В зависимости от требований потенциальных заказчиков будет определена целесообразность прохождения лицензирования изделия для внедрения на рынок медицинских товаров.

Разработка была выполнена за счет собственных средств ЗАО "ЭКОН" менее чем за полгода. Применяемые материалы электрохимической группы аналогичны традиционно используемым в твердооксидных топливных элементах, поэтому компания готова предложить услуги по созданию прототипов и выпуску энергоустановок на основе ТОТЭ малой мощности.

Изменение химического потенциала кислорода на границе электролит-анод ТОТЭ под токовой нагрузкой.

**Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, А.В.Герасименко, И.И.Тартаковский,
Ф.М.Цыбров, С.И.Бредихин**

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2
mail: agarkov@issp.ac.ru*

Эффективность топливных элементов во многом определяется кинетикой протекания токогенерирующих реакций в композиционных электродах. Понимание механизма реакции смены типа носителей заряда необходимо для оптимизации поляризационного компонента полного внутреннего сопротивления. Традиционные электрохимические методы исследования не дают информации о микро-механизмах процессов, поскольку, во-первых, являются кумулятивными, т.е. дают информацию обо всем образце в целом, а во-вторых – требуют привлечения дополнительных модельных представлений для интерпретации результатов.

В предыдущих работах были доложены результаты разработки комбинированной методики, объединяющей возможности электрохимических методов и дистанционного неинвазивного молекулярно-чувствительного метода спектроскопии комбинационного рассеяния света [1]. Для получения информации непосредственно с интерфейса мембраны твердого электролита и композиционного электрода была разработана специальная геометрия модельных образцов на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника с противоэлектродом торообразной формы [2].

С помощью разработанной методики и новой геометрии ранее были исследованы кинетика восстановления оксида никеля и морфологические изменения, происходящие в композиционных анодах [3]. Также были проведены исследования механизма восстановления оксида никеля в условиях топливной камеры ТОТЭ и было показано, что в широком температурном диапазоне процесс описывается моделью Аврами [4].

В данной работе были проведены исследования зависимости спектра комбинационного рассеяния света в области интерфейса «электролит | анод» от токовой нагрузки. Результаты исследований позволяют определить зависимость изменения химического потенциала кислорода, индуцированного протеканием реакции смены типа носителя заряды в аноде ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Литература

- [1] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, V.V. Kveder “Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy”, *ECS Transactions*, vol.68, iss.1, 2093-2103, (2015).
- [2] Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин «Устройство для исследования электрохимических и оптических характеристик ТОТЭ», *Патент на полезную модель*, 165785, дата приоритета 17.09.2015, (2016).
- [3] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin “Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel

cells: estimate using Raman scattering technique”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.52, N7, 600-605, (2016).

[4] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin “In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte”, *Solid State Ionics*, vol.302, 133-137, (2017).

Наноструктурированные порошки на основе стабилизированного ZrO_2 для твердооксидных топливных элементов

**П.С.Соколов¹, Е.В.Гришечкина¹, П.В.Карпюк¹, Г.А.Досовицкий¹, И.В.Слюсарь²,
А.Е.Досовицкий²**

¹НИИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 107076, Москва, ул.Богородский Вал, д.3

²ЗАО НеоХим, 117647, Москва, ул.Профсоюзная, д.115

mail: sokolov_ps@irea.org.ru

Поиск рациональных методов получения высокодисперсных порошков оксида циркония остается востребованной и актуальной задачей [1-5]. Такие порошки необходимы для изготовления плотной керамики и твердого электролита в составе высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В настоящее время ТОТЭ, в основном, выполняются на основе трубчатых или планарных топливных ячеек. Планарные ТОТЭ более перспективны из-за простоты изготовления [1].

Существует множество различных физико-химических способов получения высокодисперсных порошков оксида циркония и стабилизированного оксида циркония. Например, широкое распространение получили золь-гель метод [2] и гидротермальный способ [3]. Менее распространен подход плазмохимического синтеза [4]. Однако большинство из вышеперечисленных методов не позволяют получать порошки для электрохимической керамики с высоким выходом, их себестоимость высокая. Золь-гель технология часто предполагает использование дорогостоящих и токсичных исходных реагентов. В тоже время гидротермальный метод и плазмохимических синтез требуют использования сложного специального оборудования. Всех этих недостатков лишен метод соосаждения. Он предполагает использование высококонцентрированных растворов исходных реагентов, не требует дорогостоящих реагентов и сложного аппаратного оформления.

В настоящей работе порошки составов $Zr_{0,92}Y_{0,16}O_{2,08}$, $Zr_{0,889}Sc_{0,12}O_{2,06}$, $Zr_{0,889}Sc_{0,2}Y_{0,02}O_{2,108}$ были получены методом соосаждения водных растворов оксихлорида циркония и нитратов иттрия и скандия, последующей термообработкой и измельчением в шаровой и бисерной мельнице в среде изопропилового спирта. Преимущество настоящего метода, по сравнению с ранее описанными подходами [5], заключается в большом выходе целевого продукта на единицу объема.

Проведен комплексный анализ характеристик полученных порошков методами РФА, РЭМ, ПЭМ, лазерной дифракции и ТГ/ДСК. Методом рентгенофазового анализа показано, что порошки имеют кубическую структуру типа флюорита. Рассчитанный параметр решетки $a = 5,1389(8) \text{ \AA}$ для состава $Zr_{0,92}Y_{0,16}O_{2,08}$ отлично соотносится с литературными данными [6] для стабилизированных порошков оксида циркония аналогичного состава. Средний размер областей когерентного рассеяния по методу Вильямсона-Холла составил 12 нм. По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии размер первичных частиц менее 20 нм. Методом лазерной дифракции показано, что первичные частицы собраны в агрегаты с медианным размером 0,8-1,0 мкм. Зависимость распределения частиц по размерам для порошков стабилизированного оксида циркония

представлена на Рис. 1. Согласно результатам термического анализа в диапазоне температур от комнатной до 800 °С после помола наблюдали потерю массы до 9-10 вес.% и два экзотермических пика в районе 200-400 градусов. Такое поведение можно связать с удалением из порошков абсорбированной и химической связанной воды.

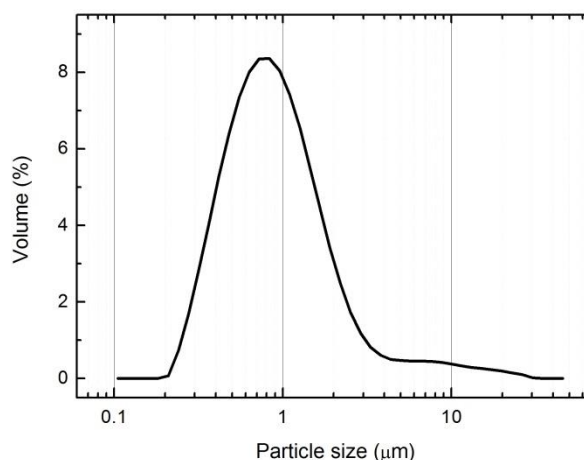


Рис. 1. Распределения частиц по размерам для порошка $Zr_{0,889}Sc_{0,12}O_{2,06}$ ($d_{50} = 0,9$ мкм).

Предложенный метод производства высокодисперсных порошков оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия (скандия, а так же их сочетанием) характеризуется крайней простотой исполнения, высокой эффективностью, приемлемой стоимостью конечного продукта и хорошей масштабируемостью.

Показано, что из полученных порошков можно получать методом шликерного литья на ленту газоплотные керамические мембраны (анионные проводники), подходящие для использования в ТОТЭ планарной конструкции.

Авторы благодарны Великодному Ю.А. за проведенный рентгенофазовый анализ.

Для исследования использовалось оборудование ЦКП ФГУП "ИРЕА". Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0040 от 29 сентября 2016 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0040.

Литература

- [1] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, Yu.K. Nepochatov, O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ -ceramics membrane, *ECS Transactions*, vol. 57, № 1, 917-923 (2013).
- [2] Н.П. Симоненко, Золь-гель синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов: ZrO_2 , 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 , 15% Y_2O_3 -60% ZrO_2 -25%HfO₂, $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, Диссертация кандидата химических наук. Москва, 2013.
- [3] Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников, В.А. Муханов, Синтез нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO_2 и TiO_2 гидротермальным методом, *Ж. Неорг. Хим.*, т. 47, № 11, 1755-1762 (2002).
- [4] А.В. Канаки, Структура и свойства порошков ZrO_2 -MgO, синтезированных в плазме высокочастотного разряда, и керамики на их основе, Диссертация кандидата физико-математических наук. Томск, 2015.
- [5] Е.А. Кораблева, В.С. Якушкина, Н.Н. Саванина, М.Ю. Русин, В.В. Викулин, Способ изготовления плотной керамики для твердого электролита, Патент РФ 2382750 (2010).
- [6] R.P. Ingel, D. Lewis III, Lattice parameter and density for Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, № 4, 325-332 (1986).

Механизм упрочнения трехслойной пластины твердого электролита на основе стабилизированного диоксида циркония

Тиунова О.В.¹, Хабас Т.А.¹, Задорожная О.Ю.^{1,2}, Непочатов Ю.К.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ОАО «НЭВЗ-Керамикс»²

Кубический твердый раствор диоксида циркония, обладающий наивысшей анионной проводимостью среди всех полиморфных фаз, может быть стабилизирован разными примесями оксидов металлов. Первое место занимают оксиды трехвалентных редкоземельных металлов, потому что кроме стабилизирующего действия они создают в кристаллической решетке диоксида циркония анионные вакансии, количество которых влияет на диффузную подвижность ионов кислорода [24]. В качестве стабилизирующей добавки чаще всего используются Y_2O_3 и Sc_2O_3 , при этом последний демонстрирует самую высокую ионную проводимость.

Применение многослойных структур в части производства пластин твердого электролита, позволяет увеличить прочность при изгибе, сохраняя при этом высокие значения ионной проводимости (рис. 1).

Для изготовления пластин твердого электролита использовался метод литья на движущуюся ленту с применением органических растворителей. В качестве исходного сырья использовались: порошок стабилизированного оксида циркония 10% Sc_2O_3 -1% Y_2O_3 -94% ZrO_2 (10ScYSZ) для внутреннего слоя и порошок 6% Sc_2O_3 -94% ZrO_2 (6ScSZ) для внешнего слоя.

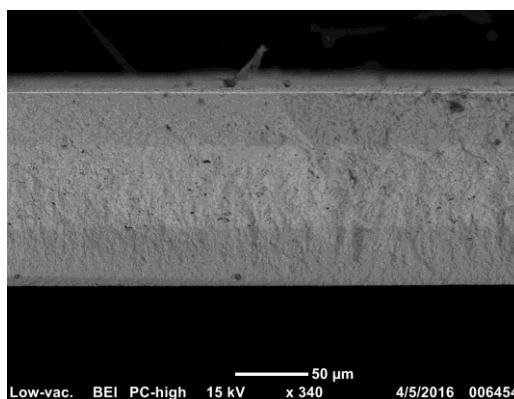


Рис. 1. Микроструктура трехслойной спеченной керамики

Для исследования механизма упрочнения было проведено исследование распределения химических элементов в пластине методом сканирующей электронной микроскопии с замером энергодисперсионного спектра в точках. На каждой из пластин хорошо видно, что в центральной части Sc больше чем в поверхностных слоях (как и в исходных порошках), что значит, что диффузия Sc не влияет на прочностные характеристики.

В ходе проведенных исследований было обнаружено, что с внутреннего слоя диффундирует в наружные слои иттрий, который возможно и придает механическую прочность пластине, стабилизируя внешние слои.

Возможность диффузии элементов во время спекания трехслойной композиции было исследовано также с применением для внутреннего слоя порошка, содержащего иттербий (таблица 1).



Рис. 2. Изучение элементного состава образца 6ScSZ/10ScYSZ/6ScSZ
Таблица 1. Распределение химических элементов в каждой точке образца
6ScSZ/20Yb8Y2ScSZ /6ScSZ

Точка образца	Sc ₂ O ₃ , мас %	Yb ₂ O ₃ , мас %	Y ₂ O ₃ , мас %	ZrO ₂ , мас %
Внешний слой исходного состава 6% Sc ₂ O ₃ -94% ZrO ₂				
003	5,60	2,20	6,06	86,15
Внутренний слой исходного состава 2%Sc ₂ O ₃ -8%Y ₂ O ₃ -20%Yb ₂ O ₃ -70%ZrO ₂				
002	1,87	28,22	4,66	65,25
001	2,14	28,35	4,35	65,16
Внешний слой исходного состава 6% Sc ₂ O ₃ -94% ZrO ₂				
004	4,98	1,51	6,82	86,69

Как видно из проведенных исследований, происходит диффузия иттрия и иттербия из внутреннего во внешний слой, поскольку они имеют наиболее близкие по значению ионные радиусы с ионом Zr⁴⁺, поэтому, вероятно, увеличивает механическую прочность образца диффузия иттрия и иттербия.

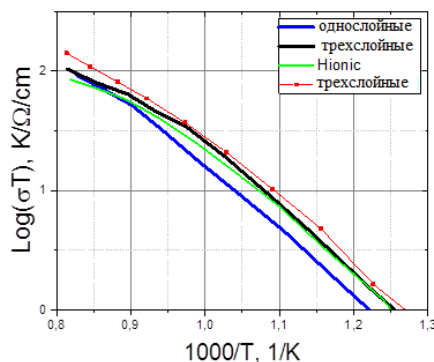


Рис.3. Ионная проводимость пластин твердых электролитов

После проведенных исследований можно сделать вывод, что эффект упрочнения пластины является следствием двух факторов. Во-первых, трехслойный пакет является более прочным, чем однослойная пластина. Во-вторых, происходит диффузия иттрия и иттербия из внутреннего слоя во внешний во время спекания, при это не происходит диффузия скандия на границу зерен и не снижаются значения ионной проводимости (рис 3). В результате достигнуты значения предела прочности при изгибе более 650 МПа.

Литература

1. Day M. J., Sabolsky K., Seabaugh M. Ceramic laminate structures. Пат. WO 2006050071 МПК B05D5/12 – Оpubл. 11.05.2006.
2. Тиунова О. В., Хабас Т. А., Бредихин С. И., Курицына И. Е. Твердый электролит на основе диоксида циркония полученный методом пленочного литья// Перспективные материалы, 2015 № 7, с. 49-57.

Физико-химические свойства твердых растворов $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$) для электродных систем ТОТЭ

А.И. Иванов¹, В.А. Колотыгин¹, А.А. Марков², М.В. Патракеев², С.И. Бредихин¹, В.В. Хартон¹

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

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

E-mail: aliv@issp.ac.ru

Одним из главных источников деградации ТОТЭ является химическое взаимодействие между электролитом и электродами в условиях функционирования. Это делает необходимым использование защитных подслоев между материалами, позволяющих блокировать взаимную диффузию компонентов и расширить зону электрохимической реакции. Предыдущие исследования показали, что потенциалом для применения в качестве электрохимически активных защитных слоев для ТОТЭ с электролитом на основе галлата лантана обладают флюоритоподобные системы $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr})\text{O}_{2-\delta}$ [1]. Настоящая работа посвящена анализу физико-химических и термомеханических свойств этих материалов.

Флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$) были синтезированы с использованием глицин-нитратного метода и исследованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа. С помощью кулонометрического титрования получены диаграммы δ - $p(\text{O}_2)$ -Т и рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции кислорода. В широком диапазоне парциальных давлений кислорода, 10^{-19} -0.35 атм при 700-950°C, исследованы удельная электропроводность и коэффициент Зеебека. Показано, что твердые растворы $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ обладают смешанной ионно-электронной проводимостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Установлено, что Pr-содержащие составы обладают преимущественно ионной проводимостью с числами ионного переноса 80-98%, а $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ характеризуется преимущественно ионной проводимостью с числом ионного переноса свыше 99% во всем температурном интервале.

Термическое и химически индуцированное расширение керамики определяли dilatометрическим методом на установке Linseis L75VS1400 в атмосферах кислорода, воздуха, аргона и смесей CO-CO₂ с контролем $p(\text{O}_2)$. Коэффициенты термического расширения находятся в интервале $(11-20) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Уровень химического расширения $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ при переходе от воздуха к аргону не превышает ~0.01%. Однако при переходе в область $p(\text{O}_2)$ 10^{-12} - 10^{-18} атм объёмные изменения образцов могут достигать ~0.40%, что ограничивает использование материалов при циклировании химического потенциала кислорода, характерном для смены режима типа «ТОТЭ-электролизер».

Авторы выражают благодарность Н.Б. Кострецовой за помощь в проведении dilatометрических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-12409) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Литература

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

Деградационные процессы в твердооксидных топливных элементах

Д.И. Бронин

*ИБТЭ УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
e-mail: bronin@ihte.uran.ru*

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

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

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

Катализаторы паровой и автотермической конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания энергоустановок на основе ТОТЭ

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

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - ООО «УНИКАТ», Новосибирск

*3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск
pvsnyt@catalysis.ru*

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

Одним из известных разновидностей топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), функционирующие при достаточно высоких температурах (800...950⁰С) и благодаря этому обладающие достаточно высокой стойкостью к содержанию примесных компонентов (в основном соединений серы) в топливе. По сравнению с другими типами топливных элементов, энергоустановки на основе ТОТЭ характеризуются высоким КПД и при этом выставляют минимальные требования к составу топливной водородсодержащей смеси: они могут функционировать непосредственно на синтез газе, не требуя проведения очистки от монооксида углерода из топливной смеси, а также позволяют проводить внутреннюю конверсию природного газа, тем самым конструкция топливного процессора может быть существенно упрощена.

Отсутствие, ограничительные меры по розничной продаже или недостаточная разветвленность необходимой инфраструктуры снабжения топливом (для большинства типов сырья, таких как спирты, эфиры, легкие углеводороды) для существующих разработок и образцов энергоустановок на топливных элементах является одним из основных сдерживающих факторов для широкого коммерческого внедрения. В этой связи представляется крайне важным для начального, «переходного» периода и реализации наиболее востребованных задач по обеспечению электроэнергией автономных или удаленных объектов в России иметь коммерчески доступный продукт, позволяющий работать на дизельном топливе, логистика которого уже отлажена, и оно широко распространено.

Принципиально конверсию дизельного топлива в синтез-газ возможно осуществить несколькими способами: парциальным окислением, паровым риформингом, автотермическим риформингом. Принимая во внимание возможность быстрого зауглероживания при парциальном окислении дизельного топлива и низкий выход водорода, наиболее востребованными способами конверсии дизельного топлива являются паровая и автотермическая конверсия. При этом даже в случае осуществления паровой конверсии существует довольно узкий диапазон температур и отношений вода–дизельное топливо, где можно проводить реакцию без осложнений, связанных со смоло- и коксообразованием. Наиболее типичные условия такого процесса $H_2O/C = 4-6$ и температура 800–850⁰С. Такой вариант проведения паровой конверсии является достаточно

энергозатратным. Поэтому в последние годы активно развивается технология автотермической конверсии дизельного топлива при температурах 550–800°C и соотношении $H_2O/C = 2.5-3.0$ и $O/C = 0.05-1.5$. Использование такой технологии позволяет снизить количество воды, подаваемой на конверсию, контролировать температуру риформинга за счет изменения количества кислорода, подаваемого в реактор при более низких временах контакта и при этом снизить вероятность коксообразования.

Данная работа направлена на разработку и исследование структурированных катализаторов, которые рассматриваются не как отдельные компоненты, а как конструктивные элементы реактора (топливного процессора). За счет этого могут достигаться требуемые характеристики по тепло- и массо-обмену, создаваться каталитические блоки различной геометрии и достигаться необходимые параметры по давлению и температуре в реакторе, достигаться коммерчески приемлемые массо-габаритные характеристики. В работе представлены результаты по разработке методик синтеза сложных каталитических систем, включающих в качестве активного компонента металлы платиновой группы, в комбинации с кислородпроводящими флюоритоподобными оксидами, а также новых типов теплопроводных металлопористых катализаторов как сотовой, так и микроканальной структуры. Осуществлены физико-химические исследования таких сложных систем, в том числе *in situ* в ходе протекания каталитической реакции. Особое внимание уделено проработке и выбору возможного типа каталитической конверсии топлива (паровому, паро-воздушному) и возможности осуществления «водонезависимого» режима работы энергоустановки, в ходе которого анодные газы топливного элемента являются источником воды, используемой при осуществлении конверсии исходного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, уникальный идентификационный номер RFMEFI60716X0149

Гибридные энергоустановки на основе возобновляемых источников энергии и твердополимерных электрохимических систем для автономного энергоснабжения

С.А. Григорьев¹, А.С. Григорьев², В.Н. Фатеев²

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

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия
e-mail: sergey.grigoriev@outlook.com*

В последние годы активно прорабатываются вопросы децентрализованного энергоснабжения различных объектов, расположенных, в том числе, в Арктической зоне и на Дальнем Востоке. В частности, ведутся работы по замене РИТЭГов [1], обеспечивающих электропитание морских и речных маяков, на энергоустановки на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ), а также вводятся в эксплуатацию различные автономные метеорологические и телекоммуникационные станции с энергоснабжением от ВИЭ. При этом, для покрытия дефицита поступления энергии от ВИЭ (например, в периоды арктической полярной ночи) целесообразно применение низкотемпературных электрохимических систем на основе твердого полимерного электролита (ТПЭ) [2-3]. Электрохимические системы с ТПЭ (топливные элементы, электролизеры воды и пр.) характеризует быстрый старт и останов, возможность динамического варьирования нагрузки в широком интервале, высокий уровень безопасности. Предварительные испытания гибридных энергоустановок на основе фотоэлектрических модулей, ветрогенераторов и электрохимических систем показали возможность генерировать необходимые количества электроэнергии и сглаживать дневную, месячную и сезонную неравномерность поступления энергии от ВИЭ. Важным преимуществом таких систем генерирования энергии является возможность наращивания энергоёмкости путем подсоединения дополнительных емкостей для водорода. Применение гибридных энергоустановок на основе ВИЭ и электрохимических систем с ТПЭ позволит создать экологически безопасную и эффективную распределенную систему энергоснабжения, обеспечивающую постоянным стабильным энергопитанием различные объекты без использования традиционных углеводородных топлив и радионуклидов.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания № 16.7113.2017/ВУ Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

- [1] Yu.B. Flekel', B.S. Sukov, A.I. Ragozinskii "Self-contained radioisotope power units for navigation equipment systems", *Soviet Atomic Energy*, vol. 39, N7, 661-662 (1975).
- [2] А.С. Григорьев, С.А. Григорьев, Д.В. Павлов «Аккумуляция энергии с использованием электролизёров и топливных элементов в установках на основе возобновляемых источников энергии», *Альтернативная энергетика и экология*, том 115, №11, 55-64 (2012).
- [3] С.А. Григорьев, А.С. Григорьев, Н.В. Кулешов, В.Н. Фатеев, В.Н. Кулешов «Энергоустановка с когенерацией электричества и тепла на основе возобновляемых источников энергии и электрохимических водородных систем», *Теплоэнергетика*, № 2, 3-9 (2015).

Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе $\text{Pt/Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$

А.А.Бельмесов¹, Н.В.Карташова^{1,2}, Е.В.Герасимова¹

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., пр-т. Академика Семенова, д.1*
²*ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, с.51*

mail: belmesovaa@mail.ru

Активное расширение сферы применения твердополимерных низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) предъявляет требование по снижению стоимости используемого топлива. Самым распространенным топливом является водород, а стандартным электрокатализатором его окисления является платина на углеродном носителе. Основным препятствием для использования дешевого водорода, полученного конверсией углеводородов, является отравление платины присутствующим СО. Альтернативой водороду является использование спиртов, в частности, метанола в качестве топлива. Их использование перспективно из-за простоты хранения и транспортировки такого топлива, но мощностные характеристики спиртовых топливных элементов ниже относительно водородо-воздушных топливных элементов. Лимитирующей стадией электроокисления метанола на платиновом катализаторе также является окисление СО. По литературным данным, основными вариантами решения проблемы отравления платинового катализатора монооксидом углерода являются: сплавы платины с другими металлами, например, рутением и применение оксидных носителей для катализатора, например, диоксида титана.

Целями данной работы являлись: Создание новых электрокаталитически активных материалов на основе платинированных оксидов для топливных элементов. И определение связи между составом электрокатализаторов и их электрокаталитическими свойствами в процессах окисления монооксида углерода и метанола.

Для решения поставленных задач были синтезированы оксидные носители состава $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$, где $0 \leq x \leq 0,09$, с удельной поверхностью 40-100 м²/г. На них была нанесена платина со средним размером частиц 5-7 нм. Для увеличения электропроводности каталитического слоя добавляли 5 масс.% углеродных нанотрубок $d = 5 - 10$ нм, $S_{\text{уд}} = 280$ м²/г.

Электрокатализаторы $\text{Pt/Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ более толерантны к СО, что подтверждается смещением пика окисления СО в катодную область на 80-250 мВ по сравнению с Pt/C катализатором. Полученные материалы были исследованы в макетах ТЭ. Чтобы уменьшить влияние катода во всех исследованных ТЭ в качестве катодного катализатора использовали коммерческий материал 20%Pt/C E-Тес с загрузкой 0.5 мг Pt/см². Загрузка анодного катализатора - 0.4 мг Pt/см². Измерения вели в потенциостатическом режиме при потенциале 0.5В, 25 °С. Полученный материал работает в качестве анодного материала в чистом водороде также, как и коммерческие материалы. Наилучшие риформинговые системы органических соединений с разделением получаемых газов производят водород с содержанием СО на уровне 30 ppm, поэтому исследования устойчивости катализаторов к СО проводили на смеси такого состава. ТЭ с полученными материалами могут работать на риформинговом водороде: ток ТЭ при работе на смеси $\text{H}_2 + 30\text{ppm CO}$, с анодным катализатором 10% Pt/Ti_{0,91}Ru_{0,09}O₂ – 240 мА/см², 20%Pt/C – 24 мА/см², 20%PtRu/C – 32 мА/см². Электроокисление метанола на Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ начинается при тех же потенциалах, что и на Pt/C и PtRu/C, но протекает в 1.5 раз более интенсивно.

Молибдаты щелочноземельных металлов как перспективные катализаторы для обеспечения работы электрохимического генератора, использующего в качестве топлива метан

Л.С. Скутина^{1,2}, А.И.Вылков^{1,2}, А.Ю.Чуйкин^{1,2} А.В.Хрустов^{1,2}

¹*ИБТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20*

²*Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул.Мира, д.19
mail: aleksey.vylkov@urfu.ru*

Обнаруженное в последнее время наличие каталитических свойств в двойных перовскитах с общей формулой A_2MMoO_6 открывает широкие возможности потенциального применения данных материалов в качестве катализаторов в твёрдоокисдных топливных элементах (ТОТЭ) как для риформирования исходного топлива – природного газа в синтез-газ, так и для дожигания остатков топливных компонентов в выхлопных газах. Поскольку указанные соединения препятствуют осаждению углерода и не подвержены отравлению серой, они могут полностью или частично заменить дорогостоящие платино-родиевые катализаторы, применяемые в электрохимических генераторах.

В связи с тем, что данные соединения являются перспективными для изучения, в настоящей работе была поставлена цель по изучению каталитических свойств сложных оксидов A_2MMoO_6 ($A = Sr, Ba$; $M = Mg, Ni, Fe$) с дальнейшим применением их в качестве катализаторов в ТОТЭ.

Все материалы были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Предварительные измерения каталитической активности выборочных образцов проводили в проточно-циркуляционной каталитической установке Bi-CATrEXP с внешним хроматографическим анализатором «Хромос ГХ-1000» в интервале температур 200 – 550 °С. Исходную газовую смесь, содержащую 1 об% метана и 4 об % кислорода (остальное азот, в качестве инертного компонента) задавали с помощью дозаторов газа. Для исследований образцы сложных оксидов готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с размером ячеек 2.4 – 2.6 мм. Гранулированные образцы помещали в реактор, после чего подавали исходную газовую смесь. Поступающий на слой катализатора поток исходной реакционной смеси нагревается до температуры реакции, а выходящий из слоя катализатора поток конечной реакционной смеси охлаждается до рабочей температуры циркуляционного насоса в холодильнике и затем поступает в хроматограф, где происходит разделение компонентов. В качестве ключевого компонента реакции, по изменению концентрации которого рассчитывается скорость реакции, выбрали метан.

Было обнаружено, что изучаемые соединения начинают катализировать реакцию окисления метана уже при 200 °С, а при $T=550$ °С максимальная степень превращения для некоторых составов достигает 30%.

Помимо этого, были проведены испытания образца состава $Sr_2Ni_{0.75}Fe_{0.25}MoO_6$ в качестве катализатора риформера для преобразования природного газа в синтез-газ непосредственно в электрохимическом генераторе (ЭХГ). Основой катализатора служил пористый шамотный материал, который пропитывали сложным оксидом с последующим спеканием при 1100 °С. Отсутствие химического взаимодействия между данными компонентами было доказано при помощи рентгенофазового анализа. В результате данного испытания было обнаружено, что при использовании этого материала наблюдалась мощность ЭХГ равная 200 Вт, тогда как при использовании платино-родиевого катализатора мощность была равна 190 Вт в тех условиях работы ЭХГ.

Автотермальный низкотемпературный водно-паровой реформинг этанола на никелевом катализаторе

В.В. Гринько, Н.В. Лапин, В.С. Бежок

*ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов (ИПТМ РАН), 142432, Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна, д.6
mail: grinko@iptm.ru*

Окислительный водно-паровой реформинг этанола представляет комбинацию эндотермического водно-парового реформинга и экзотермического парциального окисления этанола и включает преимущества обоих процессов: высокую селективность первого и энергетическую выгодность второго. Кроме того, в окислительном процессе уменьшается скорость отложения углерода на катализаторе, потому что включение кислорода в реакционную смесь подавляет формирование углерода на частицах катализатора, что является одной из главных причин деактивации катализатора в процессе реформинга. Как частный случай, при соответствующем соотношении спирт – кислород, тепловой эффект реакции становится близким к нулю, процесс называется автотермальным.

В данной работе исследован процесс автотермального низкотемпературного водно-парового реформинга этанола на катализаторе Ni/ZnO, разработанным ранее для водно-парового реформинга этанола. Исследования проводились в интервале температур 250-450⁰С в проточном трубчатом кварцевом реакторе, который помещался в трубчатую печь. В реактор подавались водно-этанольные смеси (молярное отношение этанол-вода 1:3 и 1:5, поток смеси 0,6-0,7 г/час) и воздух с таким расчетом, чтобы молярное соотношение этанол-кислород составлял 1:0,5. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500». Детектор – катарометр. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Установлено, что основными продуктами автотермального водно-парового реформинга этанола являются водород, метан и двуокись углерода. Содержание водорода в продуктах реформинга во всех исследованных случаях находится в интервале 40-50 об. %. Недостатком окислительного водно-парового реформинга этанола является, то что поток водорода на 20 – 25 % меньше, чем в водно-паровом реформинге этанола и молярное соотношение этанол : водород равно 1,65 , в отличии от второго, где оно равно 2-2,5. Относительное содержание метана в продуктах реакции в 2-2,5 раз меньше содержания водорода в исследованном интервале температур. Количество углекислого газа в данном процессе достигает 30-35 об.%, что также выше, чем в процессе водно-парового реформинга (20-25 об.%). Отмечено, что во всей исследованной области температур моноокись углерода не обнаружена, что отличает этот процесс от водно-парового реформинга этанола, где она отсутствует только при повышенных температурах (350-400⁰С).

Отсутствие моноокси углерода и высокое содержание водорода в газовой фазе позволяют применять автотермальный водно-паровой реформинг этанола для получения газовой смеси, пригодной для питания топливных элементов на протонопроводящих полимерных мембранах.

Импульсная активация водород-воздушного топливного элемента

**Е.А.Галицкая¹, Е.В.Герасимова², Ю.А.Добровольский², Г.М.Дон³,
А.С.Афанасьев⁴, А.В.Левченко², А.В.Сивак³, В.В.Синицын^{1,3}**

¹Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Россия.

²Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия.

³ООО «Инэнерджи», 111524, Москва, ул. Электродная 12, стр.1, Россия

⁴Филиал ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России

При создании водород-воздушных топливных элементов (ВВТЭ) на основе протонпроводящих полимерных мембран, в целях достижения их наилучшей производительности и стабильной работы, необходимо проводить процедуры активации вновь созданных ВВТЭ [1-4]. Наибольшее распространение среди исследователей и производителей ВВТЭ получил потенциостатический тип активации мембранно-электродного блока (МЭБ) при постоянном напряжении топливного элемента $U_n=0.5-0.6В$ [1]. В этом случае, при корректной сборке МЭБ, наблюдается монотонный рост тока с выходом на стационарные значения и это время выхода принимается за время активации (в англоязычной литературе эта процедура носит название «break-in»), необходимой для получения требуемой производительности нового ВВТЭ.

Целью данной работы была разработка более эффективного метода активации, основанная на импульсном воздействии на МЭБ токами большой плотности в области малых напряжений топливного элемента ($U_n \leq 0.1В$).

С этой целью нами были исследованы следующие импульсные режимы активации (τ_1 - период релаксации при напряжении разомкнутой цепи $U=OCV$ и τ_2 - период нагрузки при напряжении ячейки $0.1В$):

1. $\tau_1=20$ сек; $\tau_2= 5, 20, 40, 60$ и 80 сек. (меняется время нагрузки, время релаксации постоянное);
2. $\tau_1=40$ сек и $\tau_2= 5, 20, 40, 60$ и 80 сек.

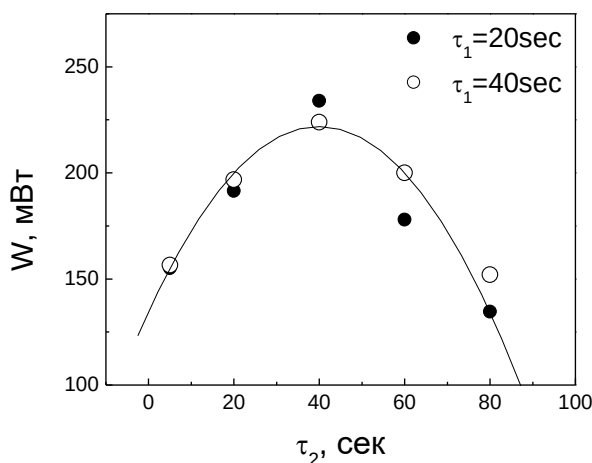


Рис.1 Значения максимума снимаемой мощности W , образцов после импульсного воздействия, в зависимости от периода нагрузки τ_2 при периодах релаксации $\tau_1=20$ сек и 40 сек.

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что наиболее активно процесс активации ВВТЭ протекает в первые 2-3 часа [1-3], поэтому полным временем импульсного воздействия для обоих режимов (1) и (2) было выбрано 3 часа.

Исследования проводили на идентичных МЭБ на основе мембраны - Nafion 212 (DuPont) и газодиффузионных слоев (ГДС) Freudenberg I2C8 (Freudenberg FCCT SE&Co KG).

В качестве электродов использовался композит *иономер Nafion – Pt/C катализатор*, который напылялся на поверхность ГДС площадью 1 см^2 с загрузкой по платине $0,4\text{ мг/см}^2$ на установке Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc.).

На рис.1 показаны зависимости максимального значения снимаемой мощности от времени нагрузки для обоих режимов. Видно, что максимальное значение мощности отвечает времени нагрузки 40 сек. В этом случае, по сравнению с исходным образцом мощность увеличилась почти в полтора раза и составила $W \approx 240\text{ мВт/см}^2$. Для сравнения, наряду с импульсной активацией, нами в данной работе была также проведена стандартная активация в потенциостатическом режиме при $U_n = 0.5\text{ В}$. Максимальное значение снимаемой мощности в этом случае после 3 часов воздействия составило $\sim 140\text{ мВт/см}^2$, что существенно ниже, чем для лучшего результата при импульсном воздействии. Причем при значительном увеличении времени воздействия ~ 7 часов в данном потенциостатическом режиме значения снимаемой мощности приближались к характеристикам лучшего образца при импульсном воздействии.

Таким образом, данные исследования позволяют сделать важный вывод: импульсное воздействие при высоких значениях поляризации ячейки (низких значениях напряжения самой ячейки) существенно более эффективно, чем при стационарных режимах активации в области поляризации ячейки ниже максимума снимаемой мощности и использованный нами тип импульсного воздействия (меандр) при напряжении ячейки $U_n = 0.1\text{ В}$ имеет оптимальный период нагрузки равный 40 сек.

Литература

- [1] Z. Xu, Z. Qi, C. He, A. Kaufman, J. Power Sources 156 (2006) 315–320.
- [2] X.-Z. Yuan, Sh. Zhang, J. C. Sun, H. Wang J. Power Sources 196 (2011) 9097–9106.
- [3] X-Zi Yuan, J. C. Sun, H. Wang, Hui Li J. Power Sources 205 (2012) 340–344.
- [4] M. Murthy, N.T. Sisofo III, C.A. Baczowski, Method and device to improve operation of a fuel cell, US 2006/0166051 A1.

Проблемы синтеза мономера ФС-81
(перфтор-3-оксапентен-сульфонил фторида)
для протонпроводящих мембран.

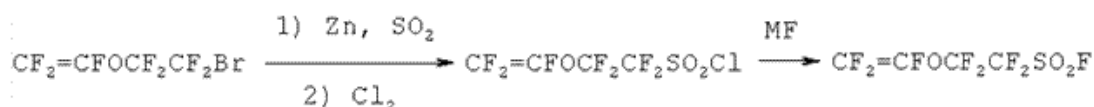
Е.И. Лихманова¹

¹ООО АЦ «ДЦМ-АНАЛИТИКА», 603074, г. Нижний Новгород, ул. Народная, д.2А
mail: kaarme@yandex.ru

Протонпроводящие мембраны широко используются в водородных топливных элементах. На сегодняшний день в мире производятся различные мембраны (Nafion (DuPont), Aquivion (Solvay), Fumapem (Fumatech)). Однако для потребителей в нашей стране они не доступны в виду их высокой стоимости. Перфторированные фторсульфонильные виниловые эфиры и, в частности, перфтор-3-окса-пентен-сульфонилфторид применяются в качестве сомономеров для получения полимеров, использующихся для производства протонпроводящих ионообменных мембран, топливных элементов и установок электролиза.

Рассматриваемый нами мономер ФС-81 (перфтор-3-оксапентен-сульфонил фторид) является основой при производстве протонпроводящих мембран типа Aquivion.

На сегодняшний день в открытых источниках имеется информация как минимум о трех способах синтеза мономера ФС-81, имеющих свои сильные и слабые стороны.



1. Способ ЗАО НПО «Пим-Инвест»[1]

Данный способ хоть и выглядит просто по исполнению, но на начальной стадии используется дорогостоящее соединение. Данное соединение по заявлению авторов патента является коммерчески доступным, однако, поиск поставщиков показал, что в РФ это только сам владелец патента. Стоимость «полупродукта» варьируется от 1449 до 2500 Евро за 1 кг. При этом в соответствии с методикой описанной в патенте для получения 1 кг ФС-81 понадобится 2083 г «полупродукта», что уже составит минимум 3018 Евро себестоимости, без учета затрат на оборудование и другие реактивы.

ЗАО НПО «Пим-Инвест» также предлагает готовый мономер ФС-81 по цене в каталоге размещенном на их сайте 4100 Евро за 1 кг.

Предлагаемый способ получения мономера, а также сам мономер по данному способу являются дорогими.

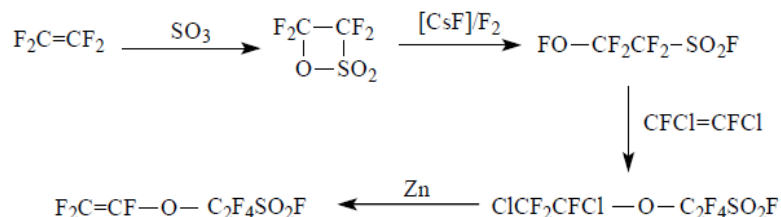
2. Способ ФГУП «НИИСК» [2]

Данный способ подробно описан в патенте в 3-х вариациях, использует простое оборудование и выход мономера ФС-81 составляет более 75%. Но на сегодняшний день, не удалось выяснить доступность и стоимость исходного перфтор-3-окса-пентен-сульфонамида. Также в данном патенте используют токсичные хлорирующие агенты (пятихлористый фосфор, хлорокись фосфора).

При обращении в ФГУП «НИИСК» стоимость мономера ФС-81 составила 270 тыс. руб. за 1 кг, что тоже экономически невыгодно.

3. Способ Solvay-Solexis [3,4]

Данный способ представлен в литературе только схемой без подробного описания необходимого оборудования и степени конверсии реагентов по стадиям.



Из представленной схемы можно сделать выводы, что основной вклад в себестоимость вносят оборудование на стадии с использованием газообразного фтора и реактив 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтен (стоимость около 425 долларов США за 1 кг.).

Скорее всего в данной схеме необходимо использовать морозильное оборудование с возможностью охлаждения до -80°C , такое же используется и в первом способе.

На данный момент этот способ выглядит наиболее перспективным с экономической точки зрения, но требует подбора условий и уточнения выхода по стадиям.

Цель данной работы подобрать экономически выгодный способ проведения синтеза мономера ФС-81, опираясь на схему синтеза, предложенную Solvay-Solexis. Нами подробно прорабатываются каждая стадия синтеза мономера ФС-81. На основании литературных данных разработан синтез мономера ФС-81, который прорабатывается в лабораторных условиях с соответствующими изменениями и дополнениями. Совершенствуется способ получения одного из основных полупродуктов синтеза (тетрафторэтан-β-сультона) с целью увеличения его выхода путем создания установки, позволяющей вести процесс в газо-жидкостной фазе. Также ищутся пути стабилизации нестабильных полупродуктов синтеза с целью повышения выходов на соответствующих стадиях синтеза. На основе патентов [5-10] планируется усовершенствовать технологию и сделать ее более безопасной путем использования растворителей и комплексов для сульфирования.

Литература:

- [1] Игумнов С.М., Тютюнов А.А., «Новый способ получения 2-фторсульфонилтетрафторэтилтрифторвинилового эфира», RU 2475477, (2011).
- [2] Емельянов Г.А., Родин В.М., Пурцеладзе В.И., Кулаченков С.А., Чернявский Г.Г., Григорян Г.В., Иванчев С.С., Блинов Д.П., «Способ получения перфтор-3-окса-пентен-сульфонилфторида», RU 2546109, (2013).
- [3] R. Souzy, B. Ameduri, «Functional fluoropolymers for fuel cell membranes», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, 644–687, (2005).
- [4] V. Arcella, A. Chiemi, G. Tommas, «High Performance Perfluoropolymer Films and Membranes», *Ann. N.Y.Sci.Acad.*, vol. 984, 226-244, (2003).
- [5] Guglielmo et al., «Process for the preparation of fluoroxy-halo-compounds», US 4827024, (1989).
- [6] Guglielmo et al., «Process for the preparation of fluorohalogenated ethers starting from fluoroxy-compounds and halogenated olefins», US 4900872, (1990).
- [7] Tortelli et al., «Process for preparing (per) fluorohalogenethers», US 2004/0199009A1, (2004).
- [8] Marraccini A., Guglielmo G., Malacrida A., Roberti L., «Hypofluorites and bis-hypofluorites, and process for preparing same», EP 0259817A2, (1987)
- [9] Тортелли В., Калини П., «Способ получения фторгалогенэфиров», RU 2329247C2, (2003).
- [10] Тортелли В., Калини П., Зомпатори А., Антенуччи Э., «Способ получения простых фторгалогенированных эфиров», RU 2425022C2, (2006).