

Приборы с широким динамическим диапазоном для измерения электрохимических шумов химических источников тока.

Е.А. Астафьев, Ю.А. Добровольский

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

Метод измерения и анализа электрохимических шумов является одним из наиболее перспективных и интересных для анализа состояния химических источников тока, таких, как топливные элементы и литиевые аккумуляторы [1].

Основной проблемой при измерении электрохимических шумов химических источников тока является то, что приходится измерять очень малые сигналы на уровне долей микровольт на фоне больших постоянных составляющих в единицы вольт. При этом, применение пассивной фильтрации с последующим усилением не всегда применимо, так как необходимо производить измерения до весьма низких частот в единицы миллигерц.

Второй особенностью является удаление дрейфа потенциала, который в случае постоянноточкового разряда аккумулятора может составлять сотни милливольт. По этой причине необходимо применять прямое измерение напряжения на электродах исследуемой батареи, а значит, необходим измерительный прибор с очень широким динамическим диапазоном.

Работниками лаборатории Ионики Твердого тела ИПХФ РАН совместно и при поддержке ООО Элинс была разработана серия специализированных приборов, предназначенных для измерения электрохимических шумов. Входной диапазон измеряемых напряжений для одноканального прибора NM3 составляет от минус 1 В до плюс 4.3 В, входной импеданс более 100 ГОм, динамический диапазон более 138 Дб, скорость регистрации данных до 200 точек в секунду. Прибор имеет собственную спектральную плотность шума менее 30 нВ/Гц^{1/2}. Он был успешно опробован в ряде экспериментальных работ по исследованию электрохимических шумов компонентов топливных элементов.

Прибор NM4 имеет два синхронных канала регистрации потенциала или тока. Диапазон измеряемого тока задается вручную. Максимальный измеряемый ток составляет 10 мА. Максимальный регистрируемый потенциал составляет 5 В. Для каналов регистрации потенциала можно выбрать коэффициент усиления от 1 до 1000. Скорость регистрации данных до 200 точек в секунду, динамический диапазон более 138 Дб.

Литература

[1] Е.А. 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).

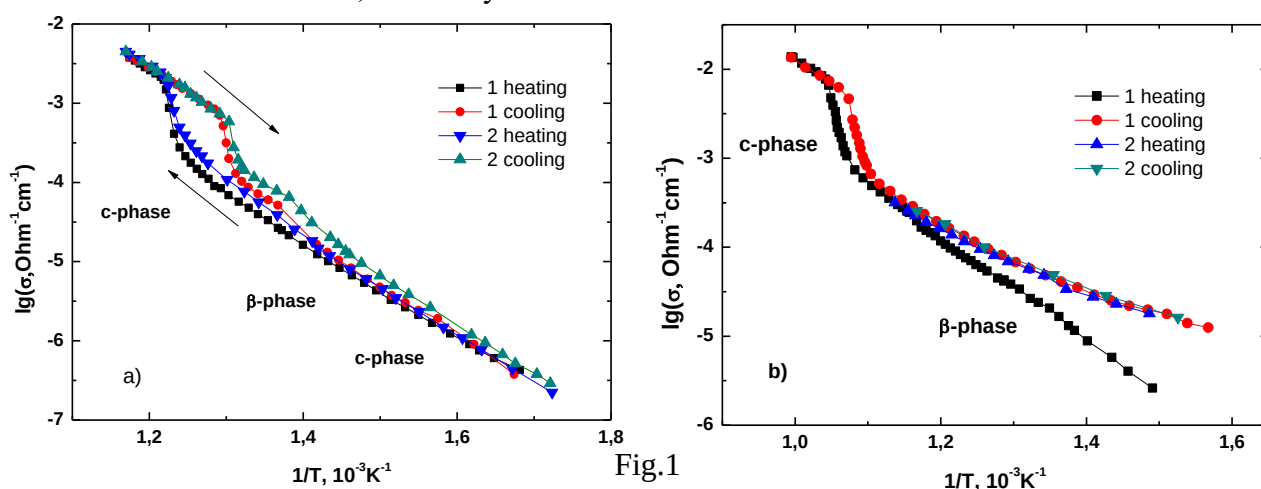
Особенность проводимости ScSZr в окрестности полиморфного перехода

В.И. Барбашов, Г.К. Волкова, Э.В. Чайка

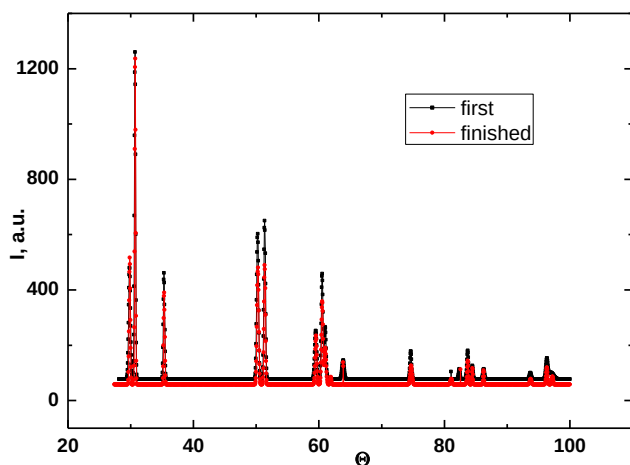
ГУ ДонФТИ, 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, д.72
mail: v.barbashov@mail.ru

Ранее было установлено, что низкотемпературная аномалия и анизотропия ионной проводимости керамики диоксида циркония, стабилизированного скандием, обязана присутствию ромбоэдрической фазы [1]. Переход в ромбоэдрическую фазу осуществлялся как при нагреве кубической модификации ScSZr, так путем уменьшения размера зерен керамики. В настоящей работе представлены результаты исследования ионной проводимости керамики составов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.08-0.30$), находящейся при комнатной температуре в кубической и ромбоэдрической (β , γ , δ) фазах.

Особенностью измерений является использование прижимных контактов из платиновых пластин, сжатых усилием 0.6-1.0 МПа.



На рис.1 приведены зависимости удельной проводимости керамики составов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ (a) и $(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.12}$ (b) от температуры, которые находились при комнатной температуре, соответственно, в кубической и ромбоэдрической (β) фазах. Как видно из представленных зависимостей после перехода керамики при нагреве из ромбоэдрической фазы в кубическую и последующем охлаждении (1-й цикл режима нагрев-охлаждение) (рис.1b) происходит формирование высокопроводящей ромбоэдрической фазы, проводимость которой, например, при 400 °C выше почти на порядок, чем в исходном состоянии. Последующие нагревы и охлаждения образца без



Вид спектров показывает, что в обоих случаях при комнатной температуре образец находится в ромбоэдрической фазе. Обращает на себя

внимание изменение относительной величины пиков интенсивности, что указывает на упорядочение кристаллитов при фазовом переходе под действием приложенного внешнего механического напряжения, которое в определенной степени можно сравнить с эффектом текстурирования поликристаллов. Тестовые испытания при $T=500^{\circ}\text{C}$ в течение примерно 100 час показали стабильность электрических характеристик образца, что делает перспективным использование данного материала в качестве λ -датчиков и других устройств, использующих в качестве рабочего элемента керамику данного состава.

Измерение проводимости образцов ромбоэдрической фазы в ортогональном исходному направлению показывает меньшую величину проводимости (при $T=400^{\circ}\text{C}$ удельная проводимость уменьшается более чем на порядок), что свидетельствует об анизотропии свойств поликристаллической керамики, которая индуцируется при полиморфном переходе под действием механической нагрузки.

Эксперименты по измерению проводимости в режимах нагрев-охлаждение в условиях нахождения однофазных образцов под механической нагрузкой без прохождения кривой фазового равновесия между кубической и ромбоэдрической фазами (концентрации Sc_2O_3 равнялись 8, 20, 30 мол.%) показали отсутствие гистерезиса на зависимостях $\lg\sigma-1/T$.

Литература

[1] Barbashov V., Nesova E., Akimov G. «Conduction anisotropy in the Laplace pressure-induced rhombohedral phase of ScSZr », *PSS (c)*, vol.10, N4, 628-630, (2013).

Исследование твердых растворов $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, как потенциальных анодных материалов ТОТЭ.

С.А.Беляков¹, С.Н.Шкерин¹, М.В.Кузнецов²

¹ ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

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

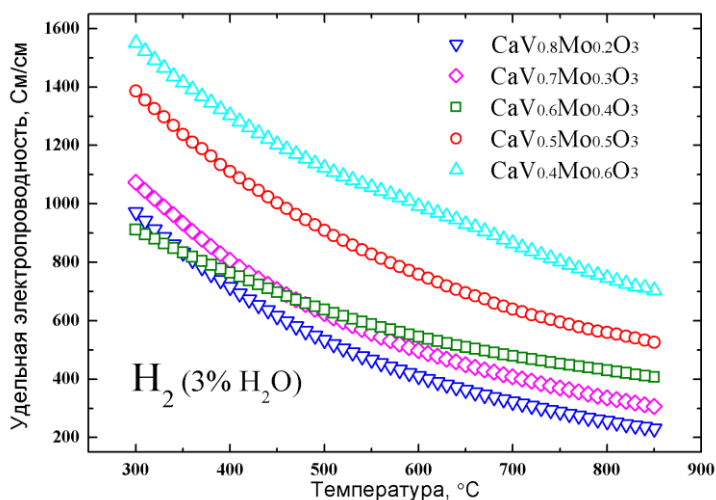
mail: bca2@mail.ru

Материалы со смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью являются привлекательными для применения их в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Ванадаты и молибдаты кальция со структурой перовскита проявляют высокую электропроводность, а также высокую каталитическую активность к реакциям окисления углеводородов. Смешанные ванадаты/молибдаты кальция имеют повышенную, по сравнению с чистыми ванадатом и молибдатом кальция, стабильность перовскитной структуры к изменению парциального давления кислорода. Кроме того, была показана химическая стабильность с некоторыми электролитными материалами, в частности, с замещенным галлатом лантана (LSGM). Все эти предпосылки делают молибден-замещенные ванадаты кальция перспективными материалами для создания эффективного анода ТОТЭ.

В данной работе рассмотрен ряд твердых растворов $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита, как потенциальных материалов анодов ТОТЭ. Определено, что область гомогенности изучаемого твердого раствора расположена от $x = 0$ до $x = 0,6$. Дилатометрические исследования продемонстрировали близость коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) исследуемых материалов к КЛТР электролитов, что свидетельствует об их термической совместимости. При помощи измерений четырехзондовым методом на постоянном токе в атмосфере влажного (3%) водорода было показано, что материалы имеют высокую электропроводность с металлическим типом температурной зависимости. Исследования магнитной восприимчивости показали отсутствие локализованных валентных электронов ванадия и молибдена, что свидетельствует об их коллективном поведении и подтверждает высокую проводимость металлического типа. Фотоэлектронные спектры материалов демонстрируют широкие полосы V 2p и Mo 3d, таким образом, оба элемента находятся в нескольких зарядовых состояниях.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.



Решения инженерных задач в процессе изготовления ЭХГ на ТОТЭ малой мощности

Г.В.Бржезинский^{1,2}, К.Г.Бржезинский¹, Д.А.Лялин¹

¹ООО «ТОУ», 603104, Нижний Новгород, ул. Крылова, 5б-10

²ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950, пр-т Гагарина, д. 23

mail: nanoregc@list.ru

Нижегородская инновационная инжиниринговая компания «ТОУ» совместно с НРЦ «Наноиндустрия» на базе Института химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского разработали, изготовили и успешно запустили в работу стенд для исследования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), сборок на их основе, а также для отработки инженерных и технологических решений, которые будут использоваться при создании малогабаритных электрохимических генераторов на ТОТЭ.

Цель разработки и создания стенда – подтверждение работоспособности и целесообразности применения различных конструкционных, технологических и программных решений для проектирования и производства малогабаритных электрохимических генераторов на основе ТОТЭ различного назначения в соответствии с характеристиками, определенными техническим заданием. В первую очередь стенд предназначен для решения следующего ряда задач:

1. Испытания единичных ТОТЭ и их сборок, в том числе ресурсные испытания;
2. Отработка общей конструкции и отдельных структурных элементов ЭХГ в соответствии с заданными характеристиками и реальными условиями эксплуатации;
3. Отработка решений по теплообмену и рекуперации, испытание соответствующих конструкций;
4. Отработка конструкций конвертеров углеводородного топлива, их интеграции в состав электрохимического генератора на основе ТОТЭ;
5. Отработка и оптимизация режимов эксплуатации ЭХГ;
6. Разработка алгоритмов и программного обеспечения для управления, как отдельным ЭХГ, так и общими технологическими процессами. Разработка соответствующего оборудования и его испытания;
7. Обучение навыкам работы с высокотемпературными электрохимическими устройствами.

Основой стенда служит модуль ЭХГ со сборкой планарных ТОТЭ мощностью 500-700 Вт, заключенная в специально сконструированный термобокс со встроенными электрическими нагревателями. Подача газов осуществляется через газораспределительную панель, включающую в себя регуляторы массового расхода и счетчики газа. Управление осуществляется с помощью электронного блока на основе ПЛК с возможностью подключения компьютера для регистрации и обработки данных, их визуализации и архивации.

Конструкция стенда и, в частности, термобокса разработана так, что без каких-либо существенных доработок существующая сборка ТОТЭ может быть заменена на сборку другой мощности, других массогабаритных характеристик и даже другой конструкции, например, из трубчатых элементов.

В настоящее время стенд также задействован в проведении исследований трубчатого топливного элемента, изготовленного в лаборатории ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Нижегородская компания «ТОУ» в настоящее время располагает высококвалифицированными специалистами, которые ведут разработку различных конструкций и отдельных элементов для ЭХГ, конвертеров углеводородного топлива,

высокотемпературных электрохимических устройств других типов (например, электролизеров воды, диоксида углерода), программного обеспечения, блоков управления и силовой электроники.

Решаются прикладные задачи по улучшению энергоэффективности ЭХГ, повышению технологичности изготовления ЭХГ, снижению себестоимости, в том числе:

- снижение массогабаритных характеристик ЭХГ,
- повышение КПД,
- уменьшение времени выхода ЭХГ на рабочий режим,
- возможность осуществления автотермического режима работы ЭХГ, в том числе в единой конструкции с конвертером углеводородного топлива;
- снижение газодинамического сопротивления в каналах ЭХГ,
- обеспечение эффективной конверсии топлива (без использования катализаторов и воды);
- снижение требований к герметизации сборок;
- обеспечение масштабируемости конструкции ЭХГ,
- оптимизация контроля и управления ЭХГ.

Одним из вариантов решения задачи по улучшению энергоэффективности ЭХГ, специалистами «ТОУ» рассматривается объединение в единой камере зоны парциального окисления (топливного процессора) и зоны электрохимического процесса (батареи ТОТЭ). Патент № 2608749. Патентодержатель – фирма «ТОУ».

На сегодняшний день компания «ТОУ» готова к разработкам и изготовлению коммерческих ЭХГ различного назначения, в том числе с использованием собственных инновационных решений.

Это микро- и мини-ТЭЦ, ЭХГ малой мощности для газовых колонок с электронным управлением, котельных в качестве резервного электропитания от газа и любого углеводородного сырья, для обеспечения электроснабжения ответственных потребителей (объектов оборонной и добывающей промышленности, систем связи, потребителей магистральных газопроводов, метеостанций).

Большой рынок использования ЭХГ на ТОТЭ – сельское хозяйство. Использование биогаза, в том числе свалочного газа для получения электричества, особенно для удалённых хозяйств. Питание электроэнергией холодильников в местах производства сельхозпродукции (рыба, овощи, фрукты) и в процессе доставки её потребителям. Обеспечение электричеством теплиц, сушилок и других объектов сельского хозяйства.

ЭХГ на ТОТЭ используют для накопления электроэнергии от возобновляемых источников энергии, применяют на транспорте.

Востребованы экологически чистые технологии для выработки электричества и тепла в Арктике.

В настоящее время ведутся переговоры с потенциальными потребителями и производителями ЭХГ на ТОТЭ.

Тонкопленочный электролит на основе диоксида циркония для ТОТЭ

А.Н.Бузынин¹, В.Г.Артемов¹, Ю.Н. Бузынин², О.И. Хрыкин²

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

²Институт физики микроструктур РАН, ГСП-101, Нижний Новгород
buzynin@lst.gpi.ru

Основой твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газоплотный электролит (чаще всего на основе ZrO_2). Его свойства во многом определяют эксплуатационные характеристики самого ТОТЭ. Высокие ионная проводимость и газоплотность, механическая прочность и термическая стойкость электролита нужны для высоких электрических характеристик, стабильной и долговременной работы ТОТЭ и предотвращения потерь топлива. Важной проблемой, сдерживающей широкое применение ТОТЭ является малое количество циклов перезапусков, определяемое характеристиками электролитической мембраны [1,2]. Применяют 3 их основных вида: (1) *керамические* получают спеканием оксидного порошка при высоких температуре и давлении. Их неоднородность, газопроницаемость и низкая механическая прочность ограничивают число циклов перезапусков десятками, или сотнями, а сферу применения ТОТЭ непрерывно работающими стационарными установками [1,2]; (2) *монолитные*, вырезаемые из монокристаллов, обладают повышенной стабильностью свойств, определяемой лишь фазовой устойчивостью твердого раствора [3]. Типичная толщина керамической и монолитной мембран - от десятков до сотен мкм. (3) *Пленочные* (от нескольких мкм и менее) получают электронно-лучевым, магнетронным и лазерным напылением, атомно-слоевым осаждением и др. [4-7]. Они выдерживают большее количество циклов перезапусков, что позволяет снизить рабочую температуру ТОТЭ от 800–1000°C до 400–650°C, и ниже [1,2]. Это ослабляет химическое взаимодействие и деградацию элементов ТОТЭ, повышает срок службы и снижает стоимость.

Целью исследования была разработка тонких (200 – 1000 нм) пленок на основе ZrO_2 методами магнетронного, лазерного и электронно-лучевого напыления на керамических пористых подложках Ni-YSZ и монокристаллических подложках Si и GaAs. Пленки исследовали стандартными способами оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, вторичной ионной масс-спектропии.

Пленки фиаanita на монокристаллических подложках Si и GaAs. Все три использованных метода позволили получить оптически прозрачные зеркально гладкие однородные монокристаллические пленки фиаanita, имеющие хорошую адгезию с подложкой. Рентгеновские исследования говорят об их монокристаллической структуре. Эпитаксиальное соотношение пленка/подложка: (100) $[100]Si/100[ZrO_2-Y_2O_3]$. Высокое структурное совершенство пленок позволяет применять их в качестве буферных слоев при эпитаксии [8]. Электронно-микроскопические исследования показали отсутствие пор во всех исследованных образцах. Для сравнения, пористость плёнок SiO_2 в среднем равна 4-8 см⁻². Это говорит о качественном превосходстве пленки YSZ перед SiO_2 . Исследования затворных свойств тонких (10–15 нм) плёнок фиаanita, полученных методом лазерного напыления на подложках Si, проведенные на тестовых структурах с нанесенными контактами Al, показали, что они характеризуются низкими значениями токов утечки, минимальные величины которых составляют 10⁻¹² А/см² при напряжении 1 В, что на несколько порядков ниже, чем для традиционного диэлектрика SiO_2 . Это свидетельствует о полном отсутствии пор в пленках фиаanita таких малой толщин.

Для повышения адгезии и качества пленок фиаanita были исследованы возможности использования буферных слоев пористого материала. С этой целью на подложках Si и GaAs электрохимическим травлением в растворах на основе плавиковой кислоты

формировали пористые слои 1-10 мкм с последующим выращиванием пленки фианита. Было установлено, что применение пористого слоя улучшает адгезию.

Пленки фианита на керамических подложках Ni-YSZ. Пористость Ni-YSZ составляла порядка 40% при размерах пор от сотен нанометров до десяти микрометров. Кроме этого, наличие случайно ориентированных зерен практически исключает возможность выращивания на такой подложке монокристаллической пленки и сильно затрудняет возможность получения на ней сплошного газонепроницаемого слоя YSZ, что требует разработки специальных условий. Электронно-микроскопическое изображение поверхности подложки Ni-YSZ представлено на рис. 1,а

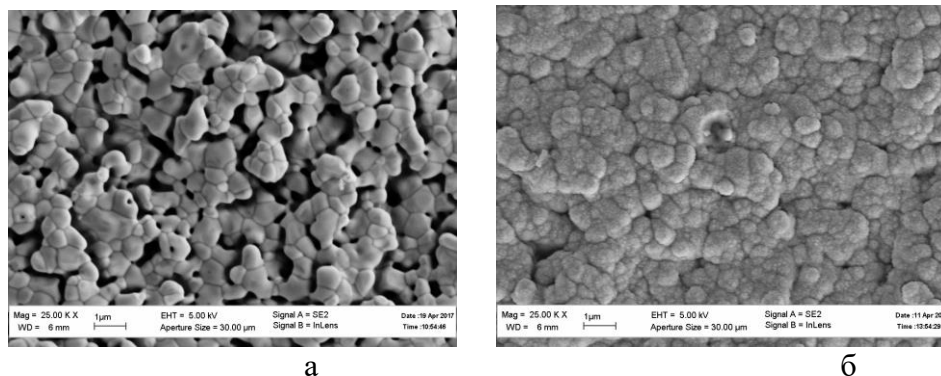


Рисунок 1. Поверхность анодной подложки из керамики NiO+YSZ (а) и полученной на ней методом электронно-лучевого напыления пленки электролита YSZ толщиной 100 нм (б).

Как видно из рис. 1,а поверхность керамической подложки Ni-YSZ неоднородна, шероховата и пронизана сетью пор, диаметр которых может превышать несколько мкм. Поверхность полученной на ней методом электронно-лучевого напыления пленки электролита YSZ толщиной 100 нм значительно однороднее (рис 1,б). Пористость последней также существенно ниже, однако присутствуют отдельные поры в местах выхода на поверхность подложки наиболее крупных пор.

Литература

- [1] Muneeb Irshad, Khurram Siraj, Rizwan Raza, Anwar Ali, Pankaj Tiwari, Bin Zhu, Asia Rafique, Amjad Ali, Muhammad Kaleem Ullah and Arslan Usman. «A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance» *Appl. Sci.* 2016, 6, 75, 23 pages.
- [2] E.D. Wachsman, K.T. Lee «Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells» *Science* 2011, v. 334, p.935-939
- [3] М.А. Борик, С.И. Бредихин, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова. «Изменение механизма проводимости в кристаллах на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 » *Письма в ЖТФ*, 2017, т. 43, в. 6, с. 23-29.
- [4] Darius Virbukas, Mantas Sriubas, Giedrius Laukaitis «Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation» *Solid State Ionics*, 2015, v.271, p. 98–102.
- [5] T. Hill and H. Huang «Fabricating Pinhole-Free YSZ Sub-Microthin Films by Magnetron Sputtering for Micro-SOFCs», *Intern. J. of Electrochem.*, v. 2011, Article ID 479203, 8 pages.
- [6] G. Nurk, P. Moller, M. Vestli, et al. «Mobility of Sr in Gadolinia Doped Ceria SOFC Chemical Barrier Layers Prepared Using Spray Pyrolysis, Pulsed Laser Deposition and Magnetron Sputtering Methods», *ECS Trans.*, 2015, 68, p. 1757–1763.
- [7] Joonho Park, Yeageun Lee, Ikwhang Chang, Gu Young Cho, Sanghoon Ji, Wonyoung Lee, Suk Won Cha. «Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia thin films for enhanced reactivity and stability of solid oxide fuel cells», *Energy*, 2016, v. 116, Part 1, p. 170–176.
- [8] A.N. Buzynin, Yu.N. Buzynin, and V.A. Panov «Applications of Fianite in Electronics» *Advances in OptoElectronics*, Vol. 2012, Article ID 907560, p. 1-23
<http://www.hindawi.com/journals/aoe/2012/907560/>

Силикатные пленки, допированные наночастицами Pt/Pd как альтернативный материал электродов ТЭ

**Н.Н.Губанова^{1,2}, О.А.Шилова², А.Г.Иванова², И.Ю.Кручинина²,
О.А.Загребельный²**

¹НИЦ КИ ПИЯФ, 188300, Гатчина, Ленинградской обл., Орлова роща, д.1

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

mail: gubnn@lns.pnpi.spb.ru

В последнее время топливные элементы (ТЭ) рассматриваются как реальная альтернатива источникам энергии, работающим на природных ископаемых видах топлива. Сегодня активный интерес вызывают низкотемпературные ТЭ на основе протонпроводящей мембраны, промышленное внедрение которой задерживается из-за высокой стоимости компонентов, таких как платиновый катализатор (платиновая чернь) и мембрана «Нафион» (фирма DuPont). Поэтому целью данной работы явилась разработка альтернативного материала электрода ТПТЭ, представляющего собой ионпроводящую силикатную матрицу, с пониженным содержанием наночастиц Pt/Pd.

В качестве прекурсоров использовали: ТЭОС для формирования кремнеземной матрицы/сетки, гексахлорплатиновую кислоту и хлорид палладия для получения легирующих компонентов. Силикатную матрицу, легированную наночастицами Pt/Pd в виде пленки формировали методом центрифугирования или «нанесением кистью» на углеродную бумагу с последующей фиксацией при температуре 130 и 250 С [1-2]. С помощью комплекса взаимодополняющих методов, таких как, рентгеновская рефлектометрия, обратное резерфордское рассеяние, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия была изучена структура полученных из них пленок. Каталитическую активность наночастиц платины/палладия оценивали с помощью вольтамперометрических характеристик.

Проведенное исследование показало, что с помощью направленного золь-гель синтеза силикатных пленок, содержащих наночастицы Pt/Pd, возможно создание новых материалов для ТЭ обладающих каталитическими свойствами. Также удалось оптимизировать состав и структуру активного слоя, уменьшить содержание металлов за счет его равномерного распределения в матрице в виде наночастиц.

Литература

- [1] О.А.Шилова, Н.Н.Губанова, В.А.Матвеев, В.Ю.Байрамуков, А.П.Кобзев «Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь» *Физика и химия стекла*, 42 (1) 112-122 (2016)
- [2] О.А. Шилова, Н.Н. Губанова, А.Г. Иванова, М.Ю. Арсентьев, В.А. Уклеев «Состав и структура тонких композиционных платиносодержащих пленок, полученных из кремнезоль» *Журнал неорганической химии*, 62 (5) 1-8 (2017)

Исследование низкотемпературного ТОТЭ с тонкопленочным $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ электролитом

**И.В.Ионов^{1,2}, А.А.Соловьев^{1,2}, А.В.Шипилова², В.А.Семенов², Е.А.Смолянский¹,
А.Л.Лаук¹, Г.Е.Ремнев¹**

¹ТПУ, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30

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

mail: ionovigor@gmail.com

В работе описаны особенности формирования низкотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с несущим анодом, в которых слои $\text{NiO}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (NiO/GDC) анодного функционального слоя и $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (GDC) электролита формируются методом магнетронного распыления. Под низкотемпературными традиционно подразумеваются ТОТЭ, работающие при температурах 400-600°C. Снижение рабочей температуры ниже 600°C имеет следующие достоинства [1]:

- расширяет выбор ферритных нержавеющей сталей для изготовления интерконнекторов и других металлических деталей, что удешевляет стоимость стеков и вспомогательного оборудования;
- ускоряет запуск и выключение стеков;
- снижает скорость коррозии и деградации элементов стека ТОТЭ.

Выбор оксида церия допированного гадолинием в качестве материала электролита обусловлен его относительно высокой проводимостью ($9,50 \cdot 10^{-3}$ См/см при 500°C) и совместимостью с такими материалами катода, как $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$.

Анодный функциональный слой NiO/GDC толщиной около 2 мкм формировался методом совместного реактивного магнетронного распыления Ni и Ce/Gd мишеней на несущих NiO/YSZ анодах (SOFCMAN, Китай) диаметром 20 мм и толщиной 0.4 мм. После осаждения NiO/GDC слой подвергался отжигу в воздушной атмосфере при 1200°C в течение 2 часов. Осаждение GDC электролита осуществлялось реактивным магнетронным распылением Ce-Gd мишени [2]. Функциональный (20 мкм) и контактный слои LSCF/GDC ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$) катода формировались методом трафаретной печати с использованием пасты производства CERA-FC Co., Корея. Функциональный слой катода спекался в воздухе при 1200°C в течение 2 часов. На рис. 1 представлено изображение скола изготовленной топливной ячейки, полученное после ее испытаний.

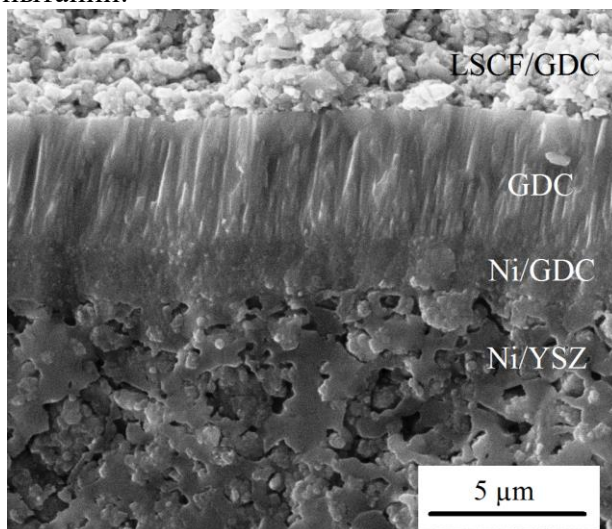


Рис. 1. Скол топливной ячейки с функциональным анодным слоем Ni/GDC и GDC электролитом после испытаний

Функциональный анодный слой после восстановления в водороде приобретают нанопористую структуру с размером гранул 50-150 нм. Содержание Ni в этом слое, как показали результаты энергодисперсионной спектроскопии, составляет 40 ат.%. Слой GDC электролита толщиной около 4 мкм имеет плотную структуру со столбчатыми кристаллитами.

На рис. 2 приведены вольтамперные характеристики ячейки, изображенной на рис. 1, измеренные в температурном диапазоне 450-600°C. Напряжение холостого хода ячейки равнялось 0,78-0,81 В. Максимальная плотность мощности составила 600, 500, 300, 140 мВт/см² при температурах 600, 550, 500, 450°C, соответственно.

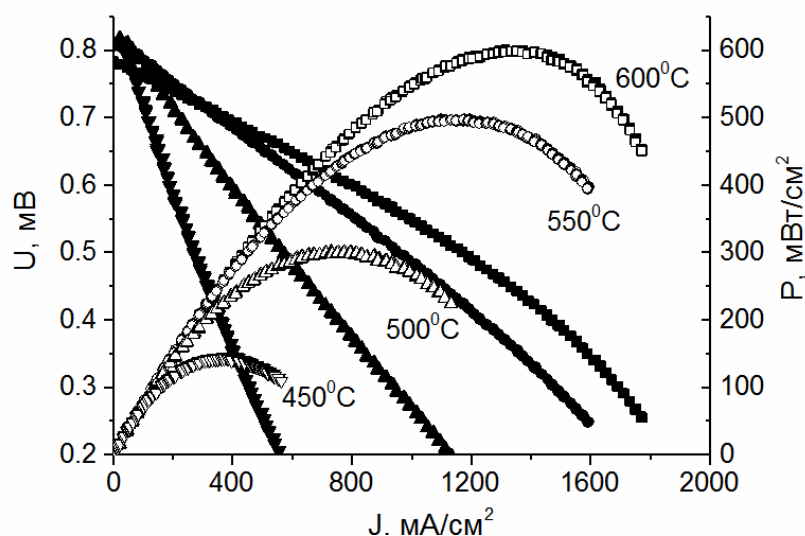


Рис. 2. Вольтамперные характеристики топливной ячейки с функциональным анодным слоем Ni/GDC и GDC электролитом при температурах 450-600°C (H₂ – 30 мл/мин, воздух – 300 мл/мин)

В работе [2] нами было показано, что аналогичная ячейка без анодного функционального слоя NiO/GDC имеет на 25% меньшую максимальную плотность мощности (450 мВт/см²) при температуре 600°C. Это подтверждает тот факт, что наноструктурированные электроды или функциональные слои имеют большую площадь поверхности катализатора, большую скорость электродной реакции, что уменьшает поляризационное сопротивление на электродах при низких температурах [3].

Топливная ячейка была испытана на устойчивость к окислительно-восстановительным циклам при температуре 600°C. После 10 циклов восстановления/окисления напряжение холостого хода ячейки не изменилось, а ее максимальная плотность мощности уменьшилось всего на 10%.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-19-00089).

Литература

- [1] Liu Q.L., Khor K.A., Chan S.H. “High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode”, *Journal of Power Sources*, 161 123-128 (2006)
- [2] Соловьев А.А., Шипилова А.В., Ковальчук А.Н., Ионов И.В., Работкин С.В. “Сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами YSZ и CGO, формируемыми методом магнетронного распыления”, *Электрохимия*, 52(7) 741-748 (2016)
- [3] Noh H.S., Yoon K.J., Kim B.K., Je H.J., Lee H.W., Lee J.H., Son J.W. “The potential and challenges of thin-film electrolyte and nanostructured electrode for yttria-stabilized zirconia-base anode-supported solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, 247 105-111 (2014)

Термическое расширение, электропроводность и электрохимические свойства перовскитов $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$

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

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

E-mail: aliv@issp.ac.ru

Разработка ТОТЭ, способных эффективно работать при средних температурах (600-800°C), является высокоактуальной задачей, поскольку переход к средним температурам приводит к увеличению ресурса работы ТОТЭ и удешевлению процесса приготовления устройств. При снижении температуры важным аспектом является создание эффективных катодных материалов с высокой электрохимической активностью. Наиболее хорошо изученными катодами являются перовскитоподобные кобальтиты и их замещенные производные. Однако применение кобальт-содержащих оксидов в составе катодов ТОТЭ ограничено вследствие значительного термического и химического расширения материалов. В качестве альтернативы кобальтитам рассматриваются материалы на основе двойных перовскитов $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R}=\text{Ln}, \text{Y}$), обладающие умеренными коэффициентами термического расширения (КТР) в сочетании с высокой подвижностью ионов кислорода и хорошей кинетикой межфазного кислородного обмена. Целью настоящей работы было исследование системы $\text{PrBa}(\text{Fe,Ni})_2\text{O}_{5+\delta}$.

Синтез $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-1.0$) был проведен глицин-нитратным методом. В процессе синтеза нитраты металлов и глицин растворялись в воде с последующим удалением воды и загустыванием. Затем при нагревании 200-300°C инициировалась экзотермическая окислительно-востановительная реакция, сопровождающаяся выделением пламени и твердого продукта. Полученные оксидные прекурсоры перетирались и затем отжигались при 900°C в течение 2 часов. Далее, после измельчения отожженного порошка, проводился финальный отжиг на воздухе в интервале температур 1200-1400°C.

На основе рентгенографических исследований было установлено, что предел растворимости никеля в кристаллической решетке $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ соответствует $x=0.8$. При $x=0-0.2$ материалы имеют структуру кубического перовскита с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, а дальнейшее увеличение концентрации никеля приводит к образованию тетрагональной фазы (пр. гр. $\text{P4}/\text{mmm}$).

Удельную электропроводность измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Проводимость увеличивается с увеличением содержания никеля и проявляет полупроводниковый характер при 100-500°C, но уменьшается с ростом температуры свыше 500°C. Такое поведение характерно для большинства перовскитоподобных ферритов-никелатов и связано с выходом кислорода из решетки.

Термическое расширение керамических образцов определяли дилатометрическим методом на установке Linseis L75VS1400 при 30-1100°C. Введение никеля в подрешетку железа сначала приводит к увеличению КТР от $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале $x=0-0.4$, а затем к его уменьшению до $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0.8$.

Электрохимическую активность катодов оценивали трех-электродным способом на ячейках с электролитом на основе $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. В качестве рабочего электрода использовался $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$, как материал с наименьшим КТР и высокой электропроводностью, и защитным подслоем из $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$. Поляризационное сопротивление катодной системы не превышало $0.9 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при плотности тока $120 \text{ mA} \times \text{см}^{-2}$ в воздушной атмосфере при 800°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-29-04042) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 14.B25.31.0018).

Никельорганические катализаторы в твердополимерных топливных элементах с протонообменной мембраной

**Т.И.Исмаев¹, Р.А.Сафиуллин², И.Д.Стрельник², Е.И.Мусина², М.К.Кадиров^{1,2},
А.А.Карасик², О.Г.Синяшин²**

¹ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 420015, Казань, Республика Татарстан, ул. Карла Маркса, д.68

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, Республика Татарстан, ул. Академика Арбузова, д. 8
mail: tismaev@yandex.ru

Эффективные катализаторы реакции восстановления кислорода (РВК) требуют внедрения и практического применения в реально действующих топливных элементах (ТЭ). Существующий прогресс в исследованиях по уменьшению или замене платины на катоде топливного элемента ведет к развитию новых катализаторов РВК, в том числе различных комплексов переходных металлов.¹

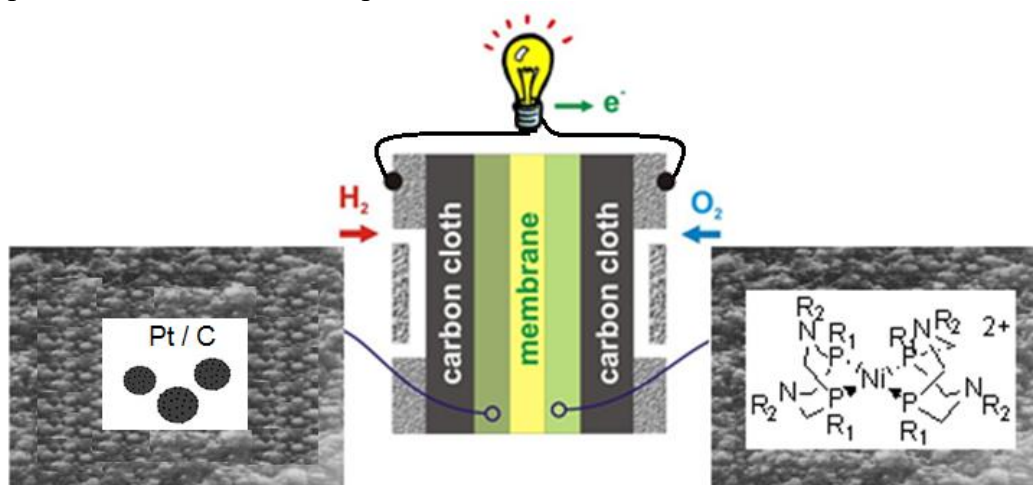


Рисунок 1 Строение мембранно-электродного блока топливного элемента с протонообменной мембраной с никельорганическим комплексом на катодной стороне

Биомиметический подход в создании новых каталитических материалов открыл широкий спектр возможностей для замены платины. Одним из наиболее успешных достижений данного подхода стала семья никелевых комплексов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с различными заместителями у атомов азота и у атомов фосфора, которые имитируют поведение фермента гидрогеназа. Схематическое изображение ТЭ и структуру комплекса можно увидеть на рисунке 1.

Каталитические чернила были приготовлены по следующей методике: к 0,5 мг катализатора $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{p-Tol}}_2)_2]^{2+}$ было добавлено 5 мг углеродной сажи Vulcan XC-72 и 375 мкл изопропилового спирта. Полученные чернила в течении 15 минут диспергировались в ультразвуковой бане, после чего к ним было добавлено 46 мкл 5% раствора Нафiona в изопропиловом спирте. После еще одной процедуры диспергирования, данные чернила были нанесены на углеродную бумагу, газодиффузионный слой Sigracet® 25CC. МЭБ был запрессован под горячим прессом при температуре 80°C с нагрузкой около 150 кг.

Поляризационные кривые были получены на механической тестовой станции ElecoChem (USA) с системой контроля потоков и давлений газов MTS-A-150 и электронной системы нагрузки ECL-150.

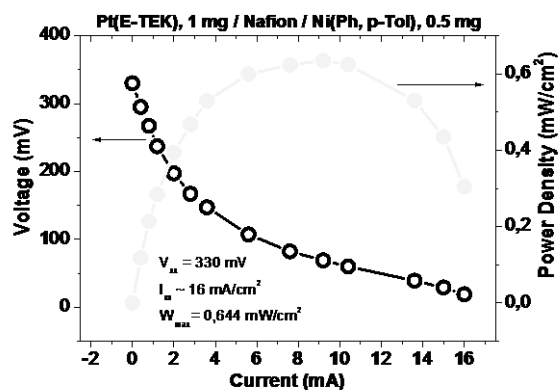


Рисунок 2. Диагностические кривые мембранно-электродного блока с Ni(Ph, p-Tol) катализатором на катодной стороне и платиновом катализаторе на аноде.

Несмотря на то, что полученные значения плотности мощности и плотности тока на три порядка ниже по сравнению с ТЭ на основе коммерчески доступных платиновых катализаторов, металлоорганические катализаторы имеют большой потенциал для увеличения своих рабочих характеристик с помощью варьирования структуры комплексов, поиска новых вариантов комбинации лигандов и противоионов.

Литература

- [1] A. Morozan, B. Josselme and S. Palacin «Bio-inspired noble metal-free nanomaterials approaching platinum performances for H₂ evolution and uptake» Energy & Environmental Science, 128, 358 (2006).

На рисунке 2 показаны поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока мембранно-электродного блока с катализатором Ni(Ph, p-Tol) на катодной стороне и платиновым катализаторе на аноде. Напряжение холостого хода составило 0.33 В, максимальная плотность тока = 16 мА/см², максимальная плотность мощности = 0.664 мВт/см².

Синтез новых катодных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ для висмутсодержащих твердых электролитов

О.С. Каймиева¹, Д.А. Кругжков¹, Е.С. Буянова¹, С.А. Петрова², А.А. Крылов¹

¹Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

²ИМЕТ УрО РАН, 620016, ул. Амундсена, д. 101

mail: kaimi-olga@mail.ru

Разработка новых материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является перспективным направлением альтернативной энергетики. Среди твердых электролитов можно выделить материалы на основе Bi_2O_3 , обладающих высокими значениями электропроводности в среднетемпературной области (300-800 °С), недостатком которых является высокая реакционная способность по отношению к другим компонентам ТОТЭ. В связи с этим возникает необходимость поиска и создания новых соединений, в первую очередь, электродов, инертных по отношению к данным электролитам в широком интервале температур. Сложные оксиды на основе манганита лантана LaMnO_3 со смешанным типом проводимости хорошо зарекомендовали себя как катодные материалы.

Поэтому целью настоящей работы является получение новых составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.0-1.0$), их всесторонняя аттестация и исследование электропроводности электрохимических ячеек с участием висмутсодержащих электролитов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$ и указанных катодов.

Поликристаллические образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($y=0.0-1.0$) получены твердофазным методом в интервале температур 600-1200 °С. По результатам РФА установлено, что при комнатной температуре при $y=0.0$ образуется ромбоэдрическая структура (пр. гр. $R\bar{3}c$), $y=0.1-0.3$ – смесь орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и ромбоэдрической модификаций. Выше указанного диапазона концентраций наблюдается формирование дополнительных фаз на основе $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$, NiO , La_2NiO_4 . Высокотемпературная рентгенография показала, что для двухфазных образцов при температуре выше 220 °С происходит полный переход в ромбоэдрическую структуру. Исследование спеченных в брикеты при 1200 °С образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии выявило, что наблюдается формирование зерен различных форм. Пористость керамических образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 23 %. Была изучена химическая совместимость электролитных и электродных материалов на примере образцов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$: $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$ (1:1, состав 1) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$: $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{6.8}$ (1:1, состав 2). По результатам РФА найдено, что компоненты смеси состава 1 инертны по отношению друг к другу до 600 °С, состава 2 – 700 °С. Методом импедансной спектроскопии изучена электропроводность композитных составов 1 и 2, материалов электролитов с использованием платиновых (тип I) и сложнооксидных (тип II) электродов. Для электрохимической ячейки типа II значения электропроводности при 600 °С варьируются от $1.83 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ до $3.63 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в зависимости от состава электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00390.

Получение и изучение свойств нановискеров состава $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$.

Н.И.Кириллова, Е.В. Сулейманов, А.В. Боряков

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, г.Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
mail: kirillova.n.i@list.ru*

Манганит лантана, допированный стронцием ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$), является одним из наиболее распространенных материалов для изготовления электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Использование армированной нановискерами керамики может позволить решить одну из актуальных проблем - создание гибких тонких, но в то же время прочных катодов.

Интерес к нановискерам обусловлен их выраженной кристаллографической анизотропией и почти бездислокационным строением, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближает их прочность к теоретически возможному пределу. Для такого типа одномерных материалов характерно более высокое значение ионной проводимости, чем для частиц традиционной морфологии того же состава.

Одним из основных способов получения нановискеров сложного химического состава является золь-гель технология. Разновидностью данного способа является метод Печини, основанный на способности α -гидроксикарбоновых кислот образовывать стабильные хелатные комплексы со многими катионами.

В ходе данной работы было изучено влияние на морфологию частиц условий синтеза $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ методом Печини.

Съемку поликристаллических продуктов для идентификации фазового состава проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре (Shimadzu LabX XRD-6100). Морфология полученных образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-IT300LV). Состав нановискеров определяли методом рентгеновского микроанализа (энергодисперсионный детектор для растрового электронного микроскопа X-MAX^N 20 Oxford Instruments).

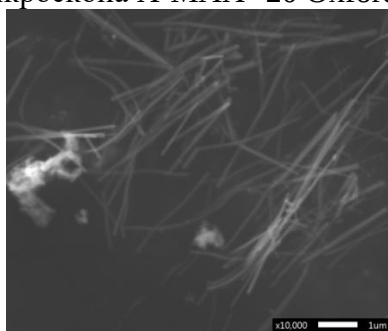


Рисунок 1. СЭМ-изображение нановискеров $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных методом Печини

Таким образом, в ходе работы были определены условия получения нановискеров состава $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ методом Печини.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Литература

[1] K.Shantha Shankar, A.K.Raychaudhuri «Fabrication of nonowires of multicomponent oxides: Review of recent advances», Materials Science and engineering C, N25, 738-751, (2002).

Исследование синтезированных в магнетроне защитных покрытий биполярных пластин топливных элементов с твердым полимерным электролитом.

Нефедкин С. И., Климова М.А., Фокин А.Н., Коломейцева Е.А., Галкина М.К., Андреев А.А.

НИИУ “Московский энергетический институт”, г. Москва, Красноказарменная ул., 17.

Водород-воздушные топливные элементы с твердым полимерным электролитом (РЕМ FC) активно выходят на рынок энергоустановок малой мощности. Биполярные пластины предназначены для коммутации отдельных топливных элементов в батарее с малыми потерями напряжения. Использование титана в качестве материала биполярных пластин позволяет существенно повысить удельные массовые характеристики топливных элементов РЕМ FC, что особенно важно для их мобильных приложений. Титан имеет прекрасные механические свойства, высокую коррозионную устойчивость, малый удельный вес. Тонкие (от 50 мкм) биполярные пластины, как правило, покрывают композитными защитными покрытиями на основе углерода (карбиды), азота (нитриды), также серебра. Основное назначение таких покрытий заключается в предотвращении нарастания пленки оксида титана при контакте с ГДС катода и как следствие рост электрического сопротивления. Современные технические требования к биполярным пластинам (US DOE technical targets) включают два основных показателя: ток коррозии ≤ 1 мкА/см² при $E=+0,6$ Ag/AgCl в 0.01 ppm растворе HF после контакта с воздухом и контактное сопротивление $\leq 0,02$ ом см² при фиксированном давлении сжатия.

Магнетронное напыления защитных покрытий на титан в вакууме, является высокотехнологичным методом, т.к. позволяет в одном технологическом процессе ионным травлением очистить поверхность от окислов, а затем нанести защитное покрытие с высокой адгезией к титану.

В данной работе изучены защитные покрытия на титане на основе неблагородных покрытий (нитрида титана, карбида титана, ниобий-титана). Кроме того, исследованы покрытия с малым содержанием платины металлов, полученные магнетронным распылением смешанных мишеней на основе титана, графита, никеля, циркония с вставками из платины.

Композитные покрытия на титане, имеют, как правило низкий ток коррозии. Более существенный показатель данном случае - это контактное сопротивление биполярной пластины, соединяющей соседние топливные ячейки. Оно определялось на специализированном стенде 4-х зондовым методом с использованием золотых электродов при фиксированном давлении сжатия элементов. Результаты исследований показали, что лучшие результаты получены на покрытиях, полученных с использованием смешанных мишеней с вставками платины. Однако, требованиям DOE удовлетворяют и титановые биполярные пластины с композитными покрытиями без использования платины. В работе исследовано влияние режимов магнетронного напыления, состава композитных покрытий на значение контактного сопротивления. Кроме того, для определения стойкости покрытия определено влияние длительного воздействия, имитирующего работу поверхности катод-биполярная пластина в полуэлементе с тыльной подачей воздуха и фиксированном значении потенциала катода.

Сравнение транспортных свойств высокоплотной керамики
 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) с протонной проводимостью

А.С. Косых^{1,2}, А.Ю. Строева^{1,2}, В.П. Горелов¹, Ю.В. Новикова^{1,2},
А.С. Фарленков^{1,2}, А.В. Ходимчук^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

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

²Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
mail: a.s.kosykh@mail.ru

Создание твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для пониженных температур – одно из наиболее активно развиваемых направлений электрохимической энергетики. Для решения этой задачи неоспоримыми преимуществами, по сравнению с кислородными электролитами, обладают протонпроводящие оксиды, т.к. протонный транспорт имеет существенно меньшие энергии активации, обеспечивая более высокие проводимости при пониженных температурах. Наиболее перспективным классом оксидных протонных проводников являются материалы со структурой типа перовскита ABO_3 , в том числе и твердые растворы на основе LaMO_3 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$). Несомненное достоинство этих материалов, важное для практических приложений, – повышенная химическая стойкость по сравнению с хорошо известными цератами и цирконатами щелочноземельных элементов. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию транспортных свойств высокоплотных керамических материалов $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (LSS5) и $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\delta}$ (LSY5).

Синтез высокоплотных керамических образцов LSS5 и LSY5 проводили методом сжигания с этиленгликолем. В качестве исходных веществ использовали реактивы: оксид лантана, оксид скандия, оксид иттрия и карбонат стронция с квалификациями ос.ч. Для получения высокоплотных материалов на основе LaScO_3 методом сжигания без использования нитратных солей была разработана уникальная методика, позволяющая «обходить» плохую растворимость оксида скандия. По данным рентгенофазового анализа полученные образцы аттестованы как однофазные со структурой типа перовскита с орторомбическими искажениями. Методом растровой электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом подтверждена высокая плотность полученных образцов (более 95% относительно теоретической) и их соответствие заданному катионному составу.

Измерения электропроводности LSS5 и LSY5 выполнены методом импеданса (электрохимический комплекс Parstat 2273) в частотном диапазоне 1 Гц ÷ 1 МГц при амплитуде переменного напряжения 10-30 мВ. Показано, что проводимость LSS5 выше, чем у LSY5, при этом вклад сопротивления границ зерен оказывает определяющее значение в общем сопротивлении данных электролитов во всем интервале температур. Сравнительные измерения общей проводимости образцов LSS5 в сухом ($p\text{H}_2\text{O} = 0.04$ кПа) и влажном ($p\text{H}_2\text{O} = 2.65$ кПа) воздухе показали, что повышение влажности увеличивает проводимость материалов на основе скандата лантана более чем на порядок величины (рис. 1). Для материалов LSY5 показаны слабые различия значений проводимости, при этом наблюдается небольшое повышение в области низких температур при большей влажности, что объясняется увеличением

вклада протонной проводимости. Энергия активации процессов переноса заряда во влажной атмосфере ниже (67.6 и 70.4 кДж/моль для LSY5 и LSS5 соответственно), чем в атмосфере осушенного воздуха (88.4 и 89.0 кДж/моль), что явно связано с появлением протонной проводимости в присутствии водяных паров.

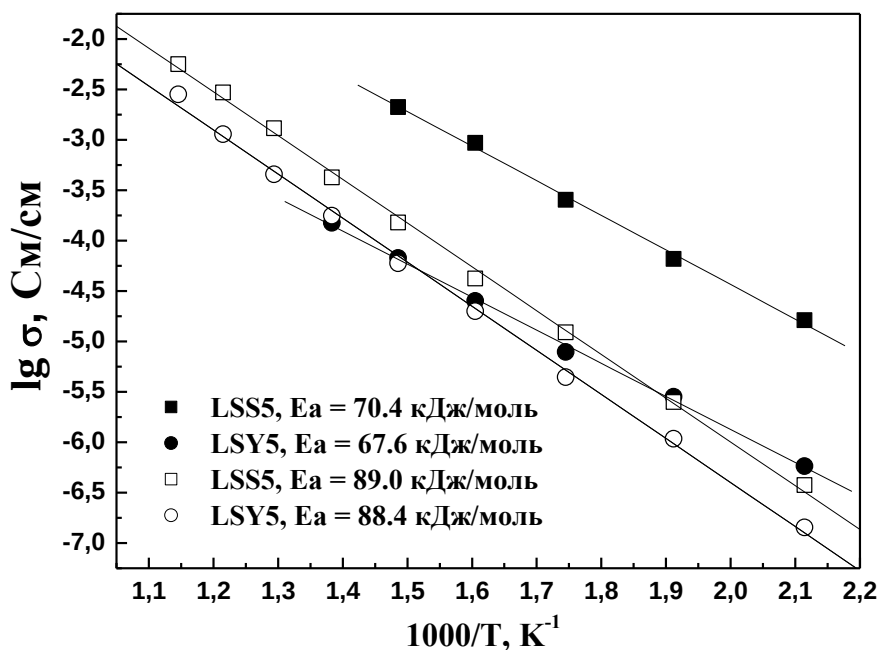


Рис.1. Температурные зависимости общей проводимости образцов $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\delta}$ при $p\text{H}_2\text{O}=2.65$ кПа (темные фигуры) и при $p\text{H}_2\text{O}=0.04$ кПа (светлые фигуры)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Характеристики единичных ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом,
двухслойным пленочным YSZ/GDC электролитом и La_2NiO_4 катодом.

**А.Н. Ковальчук¹, А.В. Кузьмин^{2,3}, Д.А. Осинкин^{2,3}, А.С. Фарленков^{2,3},
А.А. Соловьев^{1,4}, А.В. Шипилова⁴, И.В. Ионов^{1,4}, Н.М. Богданович², С.М. Береснев²**

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 30,

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

³Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

⁴Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический 2/3
mail: kovalyuchka@gmail.com

Одним из перспективных направлений решения проблем обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях, являются энергоустановки на твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В качестве электролита ТОТЭ, как правило, используется стабилизированный оксид циркония, электрическая проводимость которого становится приемлемой при температурах выше 800°C , поэтому в настоящее время перспективы создания эффективных ТОТЭ, работающих при пониженных температурах, связывают с переходом к тонкопленочным материалам и технологиям [1]. С уменьшением рабочих температур ТОТЭ резко возрастают поляризационные потери на электродах, что увеличивает важность выбора эффективных электродных материалов и способов их формирования. В качестве анодов ТОТЭ с YSZ электролитом, как правило, рассматривается композиционный материал на основе Ni-YSZ [2]. Наиболее перспективными катодными материалами являются сложные оксиды с перовскитоподобными структурами типа $\text{ABO}_{3-\delta}$ и $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$ [3] и композитные материалы на их основе. Для предотвращения взаимодействия катодных материалов с YSZ электролитом и улучшения электрохимических характеристик наилучший эффект дает формирование промежуточных слоев из допированного оксида церия (GDC) [4].

В целом, для создания ТОТЭ с высокими удельными характеристиками необходимо найти оптимальное сочетание химического состава и микроструктуры каждого из указанных компонентов. Настоящая работа посвящена изучению характеристик единичных ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC электролитом, сформированным методом магнетронного напыления, и La_2NiO_4 катодом с целью выявления факторов, лимитирующих электрохимические характеристики элемента.

Полуэлементы “несущий анод/двухслойный пленочный электролит” получены методом реактивного магнетронного распыления $\text{Zr}_{0.86}\text{Y}_{0.14}$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$ мишеней в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ на коммерческие NiO-YSZ подложки производства SOFCMAN (Китай), толщиной 0.4 мм. Данный метод позволяет получать однородные газоплотные пленки как однослойных YSZ- и GDC-электролитов, так и двухслойной YSZ/GDC структуры (рис. 1). Пористые La_2NiO_4 катоды формировали из суспензии методом окрашивания с последующим припеканием при 1050°C . Электрохимические характеристики изучали

в интервале температур 600 - 900° С на исходных ячейках и ячейках, в которых в катод и анод были введены высокодисперсный оксид празеодима и церия, соответственно.

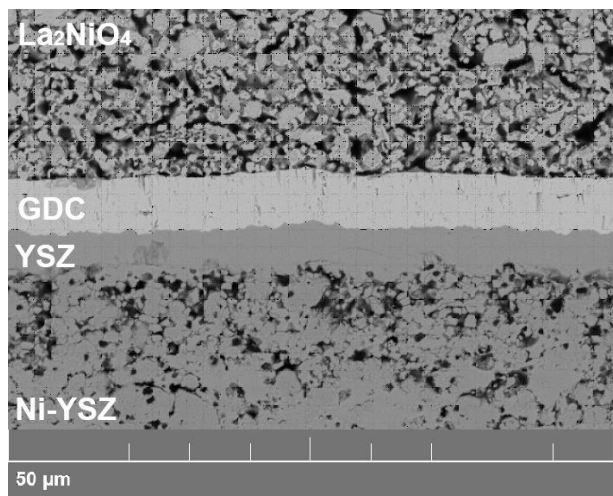


Рис. 1. Микрофотография шлифа поперечного сечения топливной ячейки

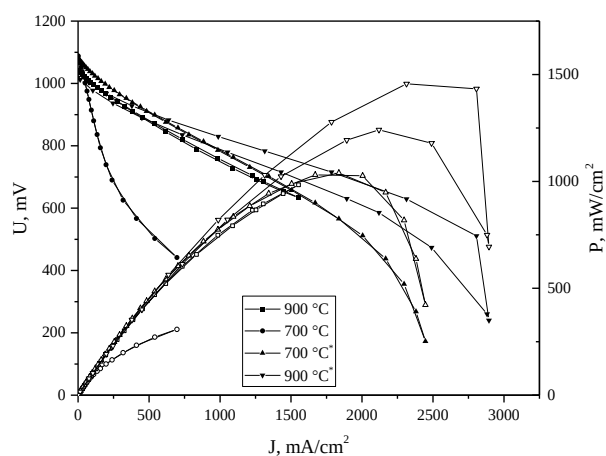


Рис. 2. Вольт-амперные и мощностные кривые единичного ТОТЭ до и после* введения в электроды высокоактивных добавок.

При подаче на анод влажного водорода, а на катод воздуха, максимальные значения мощности исходной ячейки при 900° С и 800° С составили около 1.05 и 0.75 Вт/см², соответственно. После пропитки катода мощность заметно возросла и составила около 1 Вт/см² при 700° С, однако, с ростом температуры мощность возрастала слабо, достигнув значения около 1.4 Вт/см² при 900° С. По всей видимости, такое поведение связано с выходом на предельный ток из-за газодиффузионного сопротивления анода ТОТЭ. Причиной этого является высокая скорость потребления топлива на аноде и его низкая пористость (Рис. 1), что затрудняет доставку водорода к зоне реакции.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 17-08-01227. При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Литература

- [1] Solovyev A. A., Rabotkin S. V., Ionov I. V., Shipilova A. V., Kovalchuk A. N., Borduleva A. O. «Bias-assisted magnetron sputtering of yttria-stabilised zirconia thin films», Journal of Physics: Conference Series, V. 552, Issue 1, Article number 012010 (2014).
- [2] Osinkin D. A., Bronin D. I., Beresnev S. M., Bogdanovich N. M., Zhuravlev V. D., Vdovin G. K., Demyanenko T. A. «Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni-YSZ anodes produced by different techniques», J. Solid State Electrochemistry, V. 18, Issue 1, P. 149-156 (2014).
- [3] Истомин С. Я., Антипов Е. В. «Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов», Успехи химии, Т. 82. С. 686 (2013).
- [4] Solovyev A. A. , Shipilova A. V., Ionov I. V., Kovalchuk A. N., Rabotkin S. V., Oskirko V. O. «Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC», Journal of Electronic Materials, V. 45, Issue 8, P. 3921-3928 (2016).

Исследование транспорта протонов в ванадиевосурьмяной кислоте методом диэлектрической спектроскопии

Л.Ю. Коваленко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров

*ЧелГУ, 454001, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129
mail: LKovalenko90@mail.ru*

Гетерополикислоты – перспективные компоненты гибридных мембран топливных элементов, протонпроводящие свойства которых обусловлены структурными особенностями [1]. К таким соединениям относится полисурьмяная кислота (ПСК), имеющая структуру типа пирохлора и обладающая протонной проводимостью в широком интервале температур [2, 3]. Допирование ПСК ионами ванадия изменяет степень взаимодействия протонов с анионным каркасом структуры типа пирохлора. Однако исследования протонной проводимости таких соединений не проводились.

В связи с этим целью работы являлось исследование протонной проводимости образцов ванадиевосурьмяной кислоты (ВСК) с различным соотношением V/Sb.

Синтез ПСК был осуществлён по известной методике [2]. Образцы ВСК были получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом. Полученные осадки отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора и высушили на воздухе.

Состав ПСК и ВСК исследовали методом рентгенофазового анализа на ДРОН-3М (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции $10 < 2\theta < 70$ град. Элементный анализ полученных соединений проводили на EDXRF спектрометре, детектор – Al.

Протонпроводящие свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью Elins-Z1500J в диапазоне частот 1Гц-2МГц при температуре 20°C и влажности 60%. Для этого образец помещали в специально изготовленную стеклянную ячейку (материал электрода – графит, диаметр электрода – 2,82 мм).

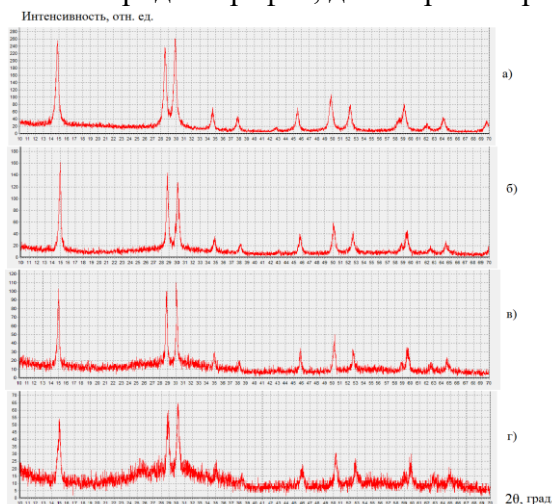


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПСК (а), ВСК: $x=0,38$ (б), $x=0,48$ (в), $x=0,7$ (г)

На рентгенограммах образцов ВСК (рис. 1) не наблюдается существенного перераспределения интенсивностей рефлексов с чётными и нечётными индексами, присутствует набор дифракционных максимумов, который свидетельствует о том, что эти соединения имеют структуру типа пирохлора.

По экспериментальным данным элементного анализа образцов был уточнён состав соединений (табл.).

Данные элементного анализа образцов ПСК и ВСК

Соединение	V, %	Sb, %
$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	99,7
$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,7	81,2
$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1,52}\text{V}_{0,48}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23,0	76,9
$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1,3}\text{V}_{0,7}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36,4	63,5

Синтезированные образцы имели состав: ПСК - $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ВСК - $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $x=0,38; 0,48; 0,7$.

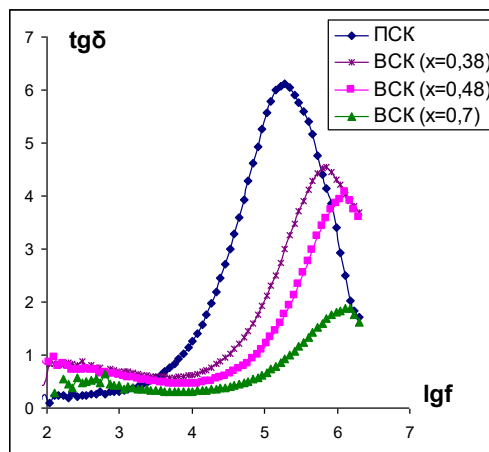


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля в образцах ПСК и ВСК

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от частоты наблюдаются максимумы (рис. 2), которые свидетельствуют о реализации в образцах ПСК и ВСК релаксационных процессов. При увеличении значения V/Sb в образце ВСК наблюдается смещение максимумов в область больших частот, что, вероятно, обусловлено увеличением подвижности протонов. Из годографов импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений была найдена величина проводимости соединений: $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ПСК); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ВСК, $x=0,38$); $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ВСК, $x=0,48$); $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ВСК, $x=0,7$).

Согласно данным РФА, синтезированные образцы имеют структуру типа пирохлора (пр. гр. симм. $\text{Fd}3\text{m}$). Известно, что элементарная ячейка ПСК состоит из отрицательно заряженных октаэдров SbO_3^- , заряд которых компенсируется протонсодержащими группировками. По-видимому, при допировании ПСК ионами ванадия происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров. При этом ионы ванадия занимают 16с позиции структуры типа пирохлора пр. гр. симм. $\text{Fd}3\text{m}$. В следствие разной электроотрицательности ионов сурьмы (V) и ванадия (V) изменяется степень взаимодействия протонов с анионной подрешеткой. В докладе обсуждаются возможные механизмы транспорта протонов в ВСК.

Литература

- [1] I.A. Stenina, E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev, A.V. Levchenko, Y.A. Dobrovolsky "Low-temperature fuel cells: Outlook for application in energy storage systems and materials for their development", *Thermal Engineering*, Vol. 63, №6, P. 385-398 (2016).
- [2] F.A. Belinskaya, E.A. Militsina "Inorganic ion-exchange materials based on insoluble antimony (V) compounds, Russian chemical reviews, Vol. 49, № 10, P. 1904 (1980).
- [3] A.B. Yaroslavtsev "Composite materials with ionic conductivity: From inorganic composites to hybrid membranes", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 78, № 11, P. 1013-1029 (2009).

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.

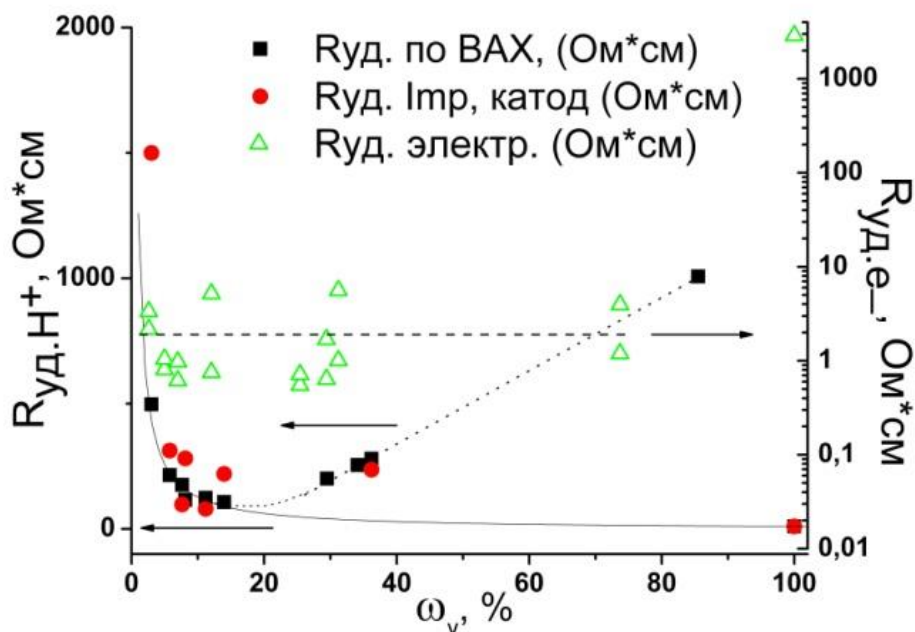


Рисунок 1– Зависимость удельного ионного сопротивления ($R_{уд. H^+}$) и удельного электронного сопротивления электродов ($R_{уд. e-}$) от объемной доли Nafion (ω_v)

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» №10854гу/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).

Катод водородного топливного элемента с углеродными нановолокнами и островковой структурой Nafion

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

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

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
mail: annkrasnova.ak@gmail.com

Как известно, структура пористого электрода является одним из определяющих факторов его эффективности. Как показано в ряде работ [1-4] различная морфология пор в сочетании с управляемой гидрофильностью электрода позволяют влиять на его массотранспортные электрохимические характеристики. Кроме того в [5, 6] показано, что использование таких наноструктурированных углеродных материалов как углеродные нанотрубки приводит к защите поверхности платины от покрытия Nafion, что приводит к более эффективному использованию платины.

Эффективность использования поверхности платины в электроде – важная характеристика электрода, определяющая не только его электрохимические характеристики, но и себестоимость. Современные исследования в большой мере направлены на увеличение этого параметра.

Авторы располагают уникальной разработкой, позволяющей структурировать Nafion в составе пористого электрода преимущественно в виде отдельных островков. Это в основном достигается посредством введения в структуру электрода углеродных нановолокон (УНВ), которые содержат большое количество пустот, размером сотни нм, ограниченных углеродным каркасом [7]. Nafion при формировании электрода осаждается на углеродном каркасе (рис. 1).

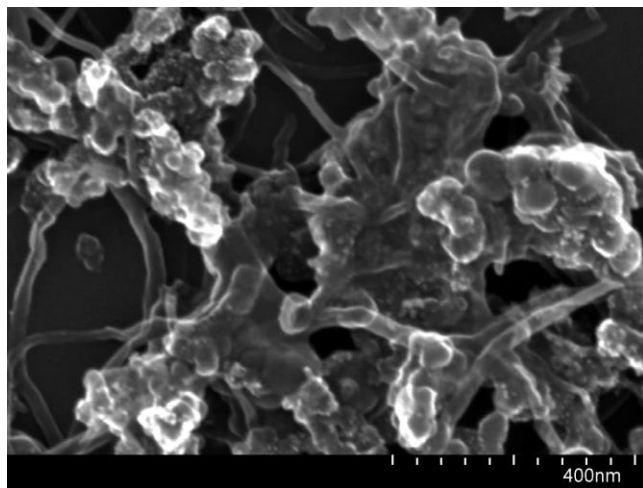


Рисунок 1 – СЭМ изображение электродного материала состава: Pt/C 30%; Таунит МД 30%; Nafion 40%

Эти структуры авторами получены впервые. В таких структурах поверхность платины по большей части удалена от кластеров Nafion и значение удельной площади доступной поверхности платины существенно выше, чем в обычных (традиционных) электродах. Это обстоятельство имеет, по крайней мере, два положительных эффекта: во-первых, в работе электрода

принимает участие большая поверхность платины и увеличивается его электродная активность, во-вторых, уменьшаются локальные диффузионные сопротивления реагентам при подходе к поверхности платины. Вместе с тем в таких структурах имеет место некоторое увеличение сопротивления переносу протонов от поверхности платины к протонпроводящей мембране в пределах анода и далее на катоде. Очевидно, что в рассматриваемых структурах существует некоторый интервал составов, в котором влияние противоположно направленных факторов таково, что удастся получить некий компромисс между транспортными потерями переноса гидратированных протонов и пространственной удаленностью поверхности платины и Nafion, что приведет к максимальным значениям электрохимических характеристик: плотности тока и мощности.

В нашей работе исследованы зависимости плотностей тока и мощности от содержания Nafion в широком диапазоне (рис. 2). При этом обращает на себя внимание, что максимум плотности мощности приходится на интервал минимальных значений ионного сопротивления мембранно-электродного блока, найденных методом снятия вольтамперных характеристик [1].

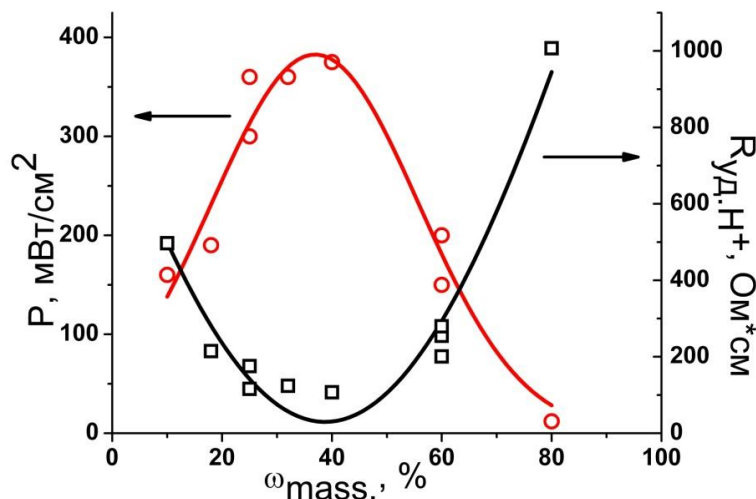


Рисунок 2 – Зависимость плотности мощности (P) и удельного ионного сопротивления ($R_{уд. H^+}$) от содержания Nafion (ω_{mass})

Экспериментальные исследования выполнены при частичной финансовой поддержке программ: РФФИ № 16-08-00797 и «УМНИК» №10854гу/2016.

Литература

- [1] Глебова Н.В., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Нечитайлов А.А. Ионный транспорт в пористых электродах со смешанной проводимостью // ЖТФ. 2017. Т. 87, вып. 6. С. 880-883;
- [2] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К. Особенности структурообразования и электрохимические характеристики катода водородного топливного элемента в присутствии гидрофобизатора и углеродных нанотрубок // Электрохимия. 2017. Т.53, вып. 2. С. 227-232;
- [3] Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К. Особенности массового транспорта на катоде водородного топливного элемента в присутствии УНТ // ЖТФ. 2015. Т. 85, вып. 11. С. 97-103;
- [4] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О., Томасов А.А., Зеленина Н.К. Катод водородного топливного элемента с модифицированной структурой и гидрофобностью // ЖПХ. 2015. Т. 88, вып. 5 С. 726-731
- [5] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Кукушкина Ю.А., Филиппов А.К., Углеродные наноструктурированные материалы для активных слоев электрохимических преобразователей энергии, // Альтернативная энергетика и экология, 2011, № 9 (101), с. 83-91;
- [6] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А. А., Терукова Е.Е., Филиппов А.К., СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА, Патент на изобретение № 2456717, приоритет от 19.04.2011
- [7] Краснова А.О., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Технология и структурные характеристики электродного материала системы Pt/C-Таунит МД-Nafion // ЖПХ. 2016. Т. 89, вып. 6. С. 756-761

Синтез и аттестация композитной керамики на основе замещенных ванадатов висмута

А.А. Крылов, О.В. Чалов, Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, Е.С. Буянова

УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловской обл., пр.Мира, д.19
mail: a020294@mail.ru

Перспективным направлением исследований твердых электролитных материалов, связанным с повышением величины ионного транспорта, является создание композитов на их основе, что позволяет улучшить функциональные характеристики индивидуальных составов. Семейство замещенных ванадатов висмута (*BIMEVOX*) является хорошим выбором в качестве основы для исследований.

В настоящей работе в качестве матрицы композита взят ванадат висмута, допированный железом, хорошо зарекомендовавший себя в качестве электролита для ТОТЭ в области средних температур. В качестве второго компонента композита были взяты ниобат висмута, допированный железом либо нанопорошки оксидов висмута или железа.

Матричные соединения из семейства *BIMEVOX* с общей формулой $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-d}$ (*BIFEVOX*), где $x=0.3; 0.5$, были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров. Синтез ниобатов висмута с общей формулой $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-d}$, где $y=0.01, 0.05, 0.1$, осуществляли по стандартной керамической технологии. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов *BIFEVOX* могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Твердые растворы $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-d}$ имеют кубическую структуру с пр. гр. $Fm-3m$. Определены параметры элементарной ячейки соединений, построены зависимости от состава. В качестве дополнительных методов оценки фазового и элементного состава как твердых растворов *BIFEVOX*, так и композитов на их основе использовались растровая электронная микроскопия (РЭМ) и атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС). Оценена термическая устойчивость исследуемых материалов. Размер частиц полученных порошков определен методами оптической микроскопии и лазерной дифракции.

Электропроводность как твердых растворов, так и композитов на их основе исследована в зависимости от температуры в интервале 800-200°C в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии в двухэлектродном варианте. Из полученных данных были построены температурные зависимости проводимости, рассчитаны энергии активации. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства *BIMEVOX* [1]. На зависимостях (для разных модификаций) могут наблюдаться перегибы, соответствующие фазовым переходам $\gamma \leftrightarrow \beta$ (тетрагональная $\leftrightarrow$ орторомбическая структура), или переходу типа «порядок-беспорядок» из γ' в γ -модификацию. Определены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы для различных температурных областей. По полученным данным построены температурные зависимости общей проводимости образцов.

Исследование взаимодействия ванадатов висмута, допированных железом ($Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-d}$), с электродами $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$ показало взаимодействие составов при температуре 700°C. Были сделаны таблетки составом электрод/электролит (1:1) и измерена электропроводность образца $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-d}$ в качестве электролита

совместно с полученными таблетками в качестве электродов. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов, рассчитаны энергии активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

Литература

1. Abrahams I. Krok F., J. Mater. Chem., 12, 3351–3362 (2002).

Синтез, структурные и электрохимические свойства твердых электролитов на основе ниобата лантана

А.А.Крылов¹, А.А. Левина¹, Н.О.Богдан¹, С.А.Петрова², Е.С. Буянова¹

¹УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловской обл., пр.Мира, д.19

²ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена,101
mail: la34370@yandex.ru

На сегодняшний момент большой интерес вызывают соединения, кристаллизующиеся в низшей симметрии и являющиеся перспективными электродными и электролитными материалами для топливных элементов. Одними из таких представителей являются ортониобаты редкоземельных элементов $LnNbO_{4\pm\delta}$. Данные сложные оксиды являются преимущественно ионными проводниками, характеризующимися высокими значениями плотности и термохимической устойчивости [1]. Для рассматриваемых соединений характерен обратимый полиморфный переход из высокотемпературной формы (тетрагональная шеелитоподобная модификация) в низкотемпературную (моноклинная фергусонитоподобная модификация) форму. Температура перехода для разных соединений может составлять от 450°C до 650°C.

Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов IIA подгруппы. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов [2]. Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры [3].

Цель работы – получение ряда соединений на основе ниобата лантана $LaNbO_4$, допированных либо одним элементом (Bi или W), либо двумя. Все составы синтезированы по стандартной керамической технологии. Данный метод синтеза был выбран по причине простоты его проведения и из-за возможности четкой регулировки температурного режима. В качестве исходных компонентов использованы оксиды La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 . Конечная температура синтеза составила 1150°C для соединений $La_{1-x}Bi_xNbO_4$, 1400°C – для $LaNb_{1-y}W_yO_4$ и 1200°C – для $La_{1-x}Bi_xNb_{1-y}W_yO_4$. Состав конечных продуктов контролировали методом РФА.

Для серии $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана $LaNbO_4$, либо ниобата висмута $BiNbO_4$, что обусловлено близостью ионных радиусов замещающих друг друга ионов. Область существования моноклинной модификации $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ограничена составом с $x=0.3$ (пр. гр. $I2/b$), триклинная (на основе ниобата висмута) находится в диапазоне $0.775 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. $P-1$). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

В изученном концентрационном интервале твердые растворы $LaNb_{1-y}W_yO_4$ кристаллизуются в различных модификациях. При $y=0.1-0.15$ существует моноклинная модификация ниобата лантана (пр. гр. $I2/b$). При увеличении содержания вольфрама до $y=0.2-0.3$ твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр.гр. $Ima2$). У большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексы, появление которых может быть результатом формирования несоразмерно модулированной

моноклинной фазы, симметрия которой ниже, чем симметрия матричной структуры LaNbO_4 .

В серии с двойным замещением элементов однофазные образцы получить не удалось во всей концентрационной области ($x=0.1-0.5$, $y=0.1-0.2$, $\Delta x, y=0.1$). Основная фаза в полученных смесях также имеет моноклинную модификацию (пр.гр. $I2/b$) и сверхструктурные рефлексy.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии, по результатам которого построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости. С увеличением концентрации Вi проводимость возрастает, а с увеличением концентрации W она возрастает только в пределах существования моноклинной фазы. Значения проводимости всех допированных соединений превышают значения для матричных составов на 0.5-2.0 порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00390 и частичной поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

Литература

- [1] E.V. Tsipis, C.N. Munnings, V.V. Kharton, S.J. Skinner, J.R. Frade «Transport properties and structural stability of tetragonal $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ », *Solid State Ionics*, vol.177, N11–12, 1015–1020, (2006).
- [2] R. Haugrud, T. Norby «High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 », *Solid State Ionics*, vol.177, N13–14, 1129–1135, (2006).
- [3] M.A. Laguna-Bercero, R.D. Bayliss, S.J. Skinner « $\text{LaNb}_{0.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{4.08}$ as a novel electrolyte for high temperature fuel cell and solid oxide electrolysis applications» *Solid State Ionics*, vol.262, September, 298–302, (2014).

Рост из расплава, структура и свойства кристаллов твердых растворов
(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y ($x=0.045-0.10$; $y=0.005-0.02$)

М.А.Борик¹, С.И.Бредихин², И.Н.Бурмистров², А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына²,
Е.Е. Ломонова¹, Ф.О.Милович³, В.А.Мызина¹, В.В. Осико¹, Е.А. Степанова²,
Н.Ю.Табачкова³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия

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

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия
e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Циркониевая керамика, стабилизированная оксидом скандия, имеет повышенную ионную проводимость по сравнению твердыми электролитами системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, что позволяет существенно понизить рабочую температуру электрохимического устройства. Однако, без введения дополнительной легирующей примеси твердые электролиты на основе $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ отличаются нестабильностью электрофизических характеристик и деградируют в процессе работы при повышенных температурах [1]. Ранее было изучено влияние на структуру, фазовый состав и свойства кристаллов диоксида циркония солегирированных оксидами скандия и иттрия [2]. Целью настоящей работы является исследование структурных и электрофизических характеристик кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$, дополнительно легированных оксидом церия. Выращивание кристаллов в широком диапазоне составов с содержанием оксида скандия (4.5–10.0 мол.%) и оксида церия (0.5–2.0 мол.%) проводили методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева [3]. Фазовый состав и структуру кристаллов исследовали с использованием комплекса методов, включающих рентгеновскую дифрактометрию, спектроскопию комбинационного рассеяния света и просвечивающую электронную микроскопию. Проводимость изучали методом импедансной спектроскопии. Микроструктуру кристаллов исследовали методами оптической и электронной микроскопии.

Приводятся данные по распределению компонентов твердого раствора по длине кристаллов. Показано, что фазовый состав твердых растворов изменяется от тетрагональной до кубической и ромбоэдрической модификации диоксида циркония в зависимости от суммарной концентрации стабилизирующих оксидов и соотношения концентраций оксидов скандия и церия. Измерены параметры и объемы кристаллической решетки разных фаз в зависимости от концентрации CeO_2 . Исследовано влияние переменной валентности катиона церия на фазовый состав и физико-химические свойства кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 16-13-00056

Литература

- [1] T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li «A review of zirconia-based solid electrolytes», *Ionics*, vol.22, 2249–2262, (2016).
- [2] М.А. Борик, С.И. Бредихин, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, Р.А. Рябошккина, С.В. Сeryakov, Н.Ю. Табачкова «Phase composition, structure and properties of (ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y solid solution crystals ($x=0.08-0.11$; $y=0.01-0.02$) grown by directional crystallization of the melt», *Journal of Crystal Growth*, vol.457, 122–127, (2017).
- [3] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико «Тугоплавкие материалы из холодного тигля». М.: Наука, 374 с. (2004).

Исследование электрохимического поведения композитов
на основе $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4 - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ в качестве катодных материалов
среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

**М.З.Галин¹, Н.Б. Кострцова^{1,2}, Г.М. Елисеева^{1,2}, Н.В.Лысков¹,
Л.М.Колчина³, Г.Н.Мазо³**

¹*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, ул. Акад. Семенова, д.1*

²*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ имени М.В.
Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 51*

³*Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские горы, д.1, стр.3
e-mail: lyskov@icp.ac.ru*

Основной тенденцией развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является снижение рабочих температур до 500-800°C, что позволит увеличить срок эксплуатации таких устройств, стабильность их электрохимических характеристик и использовать более дешевые коммутационные материалы. Это может быть реализовано за счет внедрения новых катодных материалов, совместимых с твердым электролитом и обладающих высокой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. В качестве перспективного катодного материала может быть рассмотрен купрат празеодима, допированный лантаном – $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO), величина КТР которого составляет $11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а проводимость PLCO достигает $\sim 120 \text{ См/см}$ (при 900°C) [1]. В связи с чем дальнейшее изучение свойств данного материала при его применении в составе композита с твердым электролитом $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) представляет интерес с точки зрения создания эффективного катода для среднетемпературных ТОТЭ.

Однофазный порошок PLCO был синтезирован ЭДТА-цитратным методом на воздухе. Исследование химической стабильности PLCO по отношению к твердому электролиту GDC (Aldrich®) было проведено для смесей PLCO с GDC, отожженных при 850, 900 и 950 °C. Было показано, что PLCO может быть совместно использован с GDC при температурах ниже 900 °C. В работе проведено изучение композитных электродов PLCO-xGDC, где $x = 20, 30, 40$ и $50 \text{ масс.}\%$ GDC. Для определения оптимальной температуры припекания композитного электрода PLCO-xGDC к поверхности GDC была приготовлена серия симметричных электрохимических ячеек «электрод/GDC/электрод» с композитным электродом PLCO-30GDC. Отжиг ячеек проводили при температурах 800, 850 и 900 °C в течение 4 часов на воздухе. Изучение электрохимического поведения полученных образцов, проведенное методом импедансной спектроскопии, показало, что минимум величины поляризационного сопротивления (R_p) достигается при температуре припекания электродного слоя 850 °C ($0.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 700 °C). Далее была проведена оптимизация состава композитного электрода с целью достижения наилучшей электрохимической производительности. Согласно полученным данным, что наименьшая величина R_p достигается для состава с 40 масс. % GDC ($0.08 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 700°C). Полученные результаты позволяют рассматривать состав PLCO-40GDC в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831).

Литература

[1] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, E.V. Antipov, “Drastic change of electrical conductivity in Pr_2CuO_4 by isovalent La doping”, *RSC Advances*, vol. 5, pp. 91993-91996 (2015).

Получение и электропроводящие характеристики кислородно-ионных проводников на основе низкосимметричного молибдатов висмута $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$.

З.А. Михайловская¹, К. В. Аришина, А.А. Крылов

¹*УрФУ, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19*

mail: zozoikina@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ ($\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$), который содержит в своей структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси у, окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута, и проявляет свойства одномерного кислородно-ионного проводника. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию. При допировании $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ происходит модификация его электропроводящих свойств и стабилизация моноклинной модификации. При этом замещение в большинстве случаев осуществляется в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. В настоящей работе получены и исследованы составы с двойным замещением (в обе подрешетки): $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$; $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$; $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$; $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550°C-закалка, 880°C), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены области гомогенности и концентрационные области существования твердых растворов на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ (при фиксированных значениях х или у). Показано, что в случае замещения марганцем в случае двойного допирования твердых растворов не образуется, при замещении барием -образуется широкий ряд твердых растворов. Рассчитаны рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута.

Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением. Выявлены наиболее перспективные по величине электропроводности образцы. Исследована каталитическая активность избранных образцов в реакциях селективного окисления непредельных углеводородов по двойным связям.

Исходя из достаточно высоких значений электропроводности, замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости керамики и отсутствию критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную, данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60026

Новые электродные материалы для анодов твердооксидных топливных элементов, функционирующих с использованием углеводородного топлива

В.А. Носкова^{1,2}, В.А. Колотыгин¹, С.И. Бредихин¹, В.В.Хартон¹

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

²*НИТУ «МИСИС», 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.4*

mail: valyus.n@yandex.ru

Одним из ключевых компонентов ТОТЭ является анод, на котором происходит электрохимическое окисление топливного газа. На сегодняшний день анод представляет собой композит на основе никеля и стабилизированного диоксида циркония. Недостатком таких анодов является низкая устойчивость никеля по отношению к окислению и быстрая деградация при использовании углеводородных и/или серосодержащих топлив. Поэтому актуален поиск новых керметных материалов с пониженным содержанием никеля, более устойчивых в условиях функционирования анодов в результате протекания дополнительных редокс-процессов и образования биметаллических частиц с высокой каталитической активностью. В данной работе в качестве таких анодных материалов были исследованы оксиды и керметы общего состава $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.4 - 1.5$). Синтез оксидов проводился глицин-нитратным способом, позволяющим получить гомогенные ультрадисперсные порошки. Рентгенофазовый анализ показал, что в окислительных условиях никель растворим в $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ до $x \approx 1.0$ с образованием фазы со структурой типа шпинели. Синтез и исследования шпинели $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$ проводились в атмосфере аргона, так как окисление материала на воздухе приводит к образованию фазы гематита Fe_2O_3 с низкой электропроводностью.

Удельная электропроводность керамики на основе исследуемых оксидов проявляет термически-активированный характер и увеличивается при снижении концентрации никеля. Для $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$ электропроводность составляет 50 - 100 См/см в условиях, близких к анодным. Коэффициенты термического расширения материалов составляют $(11,5 - 12,0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в высокотемпературной области, однако при восстановлении происходит $\sim 3\%$ изменение объема, поэтому для адекватной механической совместимости с компонентами ТОТЭ необходимо введение стабилизированного ZrO_2 .

При восстановлении $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ в атмосфере влажного H_2 при температурах до $\sim 700^\circ\text{C}$ образуется фаза на основе FeO и никельсодержащие биметаллические наночастицы на поверхности оксидной матрицы, что может обеспечить высокую каталитическую активность анодного материала. Восстановление при более высоких температурах увеличивает содержание металлической фазы и приводит к росту металлических частиц. Удельная электропроводность при восстановлении скачкообразно увеличивается вследствие образования указанных высокопроводящих фаз.

Оптимальные электрохимические характеристики наблюдаются при 40 - 50% объемном содержании электродного материала в композите $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta} - \text{YSZ}$. В частности, поляризационное сопротивление анодов составляет 0,5 - 2,0 Ом $\times$ см² при 600- 700 $^\circ\text{C}$, при этом значительный вклад в эту величину обусловлен замедленной газовой диффузией в порах электродного слоя.

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

Особенности формирования и свойства несущей твердоэлектrolитной основы для единичных трубчатых ТОТЭ

**А.В. Кузьмин^{1,2}, Ю.В. Новикова^{1,2}, А.Ю. Строева^{1,2}, А.А. Бочегов³,
А.В. Ермаков³, А.И. Вылков^{1,2}, М.В. Ананьев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}**

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

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

³*ЗАО «УРАЛИНТЕХ», 620017, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 18
e-mail: j.novikova@ihite.uran.ru*

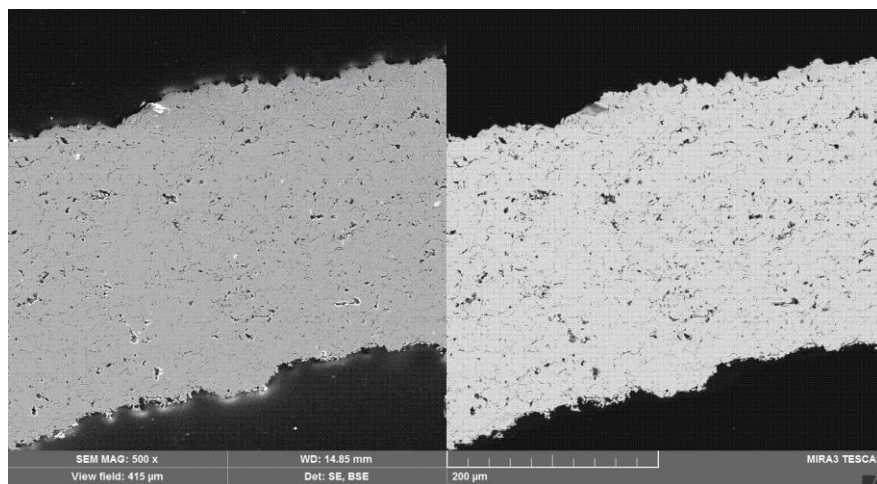
Работы по созданию коммерческих вариантов электрохимического генератора на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) соответствуют приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации, тенденциям по импортозамещению и формированию опережающего научно-технического задела в области разработки высокоэффективных энергоустановок гражданского и специального назначения. К преимуществам ТОТЭ относятся высокие значения к.п.д., широкий диапазон применяемого топлива и толерантность к его чистоте, экологичность, бесшумность и др.

Среди многообразия вариантов геометрии ТОТЭ трубчатая конструкция имеет ряд преимуществ: пониженные механические напряжения, устойчивость к термоциклированию, хорошая газовая изоляция и др. [1,2], что делает ее коммерчески привлекательной. В случае классического исполнения ТОТЭ с несущим электролитом из стабилизированного оксида циркония, последний, наряду с газоплотностью и минимальной толщиной, должен обладать высокой прочностью, способностью сохранять геометрическую форму и размеры в условиях термоциклирования.

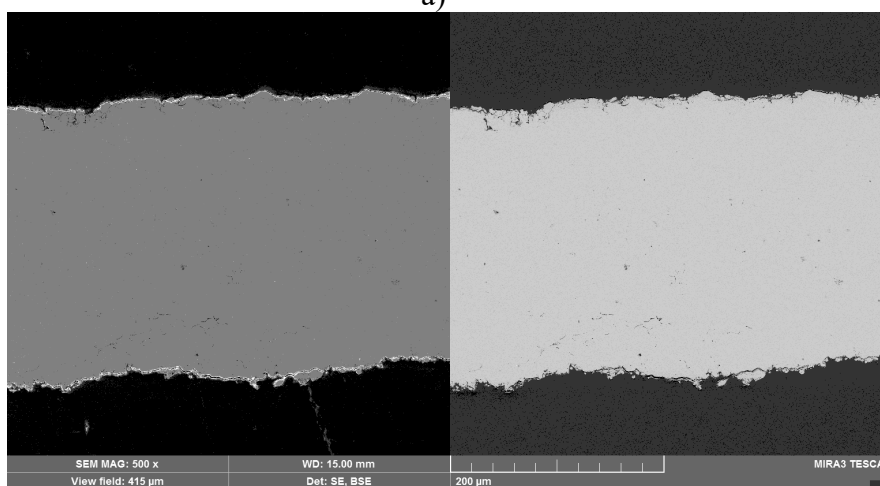
Метод плазменного напыления хорошо подходит для формирования электролитной основы трубчатых ТОТЭ, позволяя создавать изделия со строгим соблюдением геометрических размеров. Плазмокерамика обладает набором уникальных эксплуатационных свойств, которые невозможно получить традиционными методами: повышенной механической, термической и химической устойчивостью, отсутствием усадки в процессе термообработки [3]. Однако, зачастую, в процессе плазменного напыления формируется пористая микроструктура, что ограничивает возможность применения метода.

Коллективом авторов разработана технология изготовления несущей твердоэлектrolитной основы трубчатых ТОТЭ, включающая плазменное напыление и вакуумную импрегнацию растворами солей с последующей термообработкой. Последовательность операций позволяет получать газоплотные (рис. 1) изделия строгой геометрии из полностью и частично стабилизированного оксида циркония. Помимо технологических вопросов, связанных с режимами напыления, импрегнации и термообработки, в работе исследованы особенности фазообразования твердых растворов на основе оксида циркония в процессе плазменного напыления, процессы термического расширения керамики. Изучены транспортные свойства материалов в зависимости от фазового состава и микроструктуры, показаны рекордно высокие значения проводимости: до 0,12 См/см при 900°C для кубических твердых растворов. Проведена оценка скорости деградации электропроводности в ходе длительной выдержки при рабочих температурах.

Результаты исследований и разработанная технология являются важным этапом в создании коммерческой модели энергоустановки на основе ТОТЭ. Работа выполнена 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», а также при частичной поддержке РФФИ, грант № 17-08-01227. При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.



а)



б)

Рис.1. Микрофотографии исходной плазмокерамики YSZ (а), образцов после вакуумной импрегнации и обжига (б)

Литература

- [1] О. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", *Electrochimica Acta*, vol. 45, 2423-2435 (2000)
- [2] S.C. Singhal "Solid Oxide Fuel cells for Stationary, mobile, and military applications", *J. Solid State Ionics*, vol.152-153, 405-410 (2002)
- [3] А.А. Бочегов, А.В. Ермаков, С.В. Никифоров, И.В. Вандышева, "Применение технологии плазменного напыления для изготовления корундовых объемных изделий с канальной пористостью", *Новые огнеупоры*, N10, 38-41 (2015)

Электрохимическая активность и функциональные свойства композитных катодов $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

Д.А. Осинкин¹, Б.В. Политов², С.Н. Маршеня², А.Ю.Сунцов²

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

²*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
mail: OsinkinDA@mail.ru*

Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются на сегодняшний день как перспективная альтернатива аналогичным электрохимическим высокотемпературным устройствам. Одним из основных направлений исследований в настоящее время является поиск подходящего катодного материала, обладающего достаточной электронной и кислород-ионной проводимостью, низким поляризационным сопротивлением, а также термически и химически совместимого с материалом электролита [1].

Кобальтиты состава $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – редкоземельный элемент) в качестве материалов катодов среднетемпературных ТОТЭ привлекают внимание благодаря оптимальному сочетанию функциональных свойств, таких как высокие значения общей электропроводности [2], высокая фазовая и химическая стабильность при спекании вплоть до 1000 °С. Однако внедрение данных материалов в реальное производство сдерживается рядом факторов, в первую очередь несовместимостью по КТР с большинством известных электролитов. Создание композитов с материалом электролита частично решает проблему термической совместимости функциональных частей ТОТЭ. Поскольку химическая природа именно катодного материала оказывает большее влияние на свойства композита, то поиск оптимального катионного состава кобальтитов остается наиболее важной задачей. Ранее было установлено [3], что частичное замещение празеодима на иттрий в оксиде $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ приводит к образованию твердого раствора $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, который демонстрирует наибольшую термодинамическую стабильность среди кобальтитов с перовскитоподобной структурой. Кроме того, значения электропроводности по абсолютной величине в иттрийсодержащем кобальтите оказались даже выше, по сравнению с исходным оксидом за счет роста концентрации дырочных дефектов. Объектами настоящего исследования являются композиты состава $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{Sm}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (PYBC/SDC) с различным массовым содержанием компонентов.

В рамках настоящей работы были получены композиты с массовым соотношением PYBC/SDC 90/10, 70/30 и 50/50. Анализ спектров порошковой рентгеновской дифракции показал отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Температурные зависимости электропроводности, полученные четырехзондовым методом, имеют экстремальный вид с максимумом при температуре 400°С, который связан с началом обмена кислородом между оксидом и газовой фазой и уменьшением концентрации носителей заряда. Установлено, что в области рабочих температур (500–700°С) величина электропроводности остается выше 100 См/см для всех исследуемых составов. Электрохимические характеристики катодов были изучены на симметричных ячейках методом импедансной спектроскопии в режиме разомкнутой цепи и показали достаточный уровень поляризационного сопротивления для практического применения в ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-33-60202)

Литература

- [1] Renato Pelosato, Giulio Codraro, Davide Strucchi, Cinzia Cristiani, Giovanni Dotelli, «Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review», *J. Power Sourc.*, vol.298, 46-67, (2015).
- [2] Albert Tarancon, Monica Burriel, Jose Santiso, Stephen J. Skinner, John A. Kilner, «Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells», *J. Mater. Chem.*, vol.20, 3799-3813 (2010)
- [3] A.Yu. Suntsov, B.V. Politov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov «Improved stability and defect structure of yttrium doped cobaltite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ » *Solid State Ionics*, 295, 90-95 (2016)

$\text{Sr}_{1-x}(\text{Ce},\text{Pr})_x\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.15, 0.25$) как новые электродные материалы для симметричных твердооксидных топливных элементов.

Д.А. Осинкин^{1,2}, Н.И. Лобачевская³, Т.А. Демьяненко¹

¹ ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.

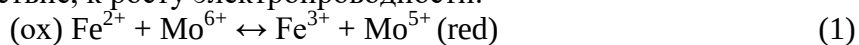
² УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

³ ИХТТ, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.

OsinkinDA@mail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с катодом и анодом из одного и того же материала (т.е. симметричные ТОТЭ) являются перспективными источниками преобразования энергии. Использование идентичных по составу электродов существенно упрощает и удешевляет процедуру изготовления ТОТЭ. Однако, поиск электродных материалов, обладающих необходимыми свойствами в окислительной и в восстановительной газовых средах затруднителен, поскольку традиционные катодные материалы или частично восстанавливаются, или имеют низкую электропроводность в восстановительных средах, а анодные материалы (Ni-керметы) окисляются в катодных атмосферах.

Наиболее перспективным на сегодняшний день материалом для электродов симметричных ТОТЭ является феррит стронция, в котором ионы железа частично замещены молибденом. В воздушной атмосфере феррито-молибдат является проводником р-типа, с неплохим уровнем проводимости. В восстановительной среде ион Mo^{6+} восстанавливается до Mo^{5+} , а освободившийся электрон переходит на ион железа по уравнению (1), что приводит к иницированию поляронного механизма проводимости и, как следствие, к росту электропроводности.



Наш предварительный опыт работы с феррито-молибдатами и композитами на их основе показал неплохой уровень электропроводности и электрохимической активности в атмосферах воздуха и влажного водорода, а также хорошую устойчивость в 5% H_2 + Ar при 700 °C [1–5]. В данной работе мы исследовали влияние частичного замещения стронция в $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ на Ce и Pr в диапазоне концентрации допанта до 0.25.

Полученные цитратно-нитратным методом в воздушной атмосфере порошки, с окончательной температурой синтеза 1300 °C, имеют в своем составе небольшое количество примесной фазы. Обжиг в атмосфере аргона при 1100 °C приводит к образованию однофазного продукта. Также однофазный порошок образуется при обжиге в атмосфере форминг-газа при 700 °C. Следует отметить, что в [6] авторы отмечают обратное, а именно образование однофазных порошков после синтеза на воздухе и образование побочных фаз после обжига в атмосфере аргона.

Измерения электропроводности в воздушной атмосфере показали её уменьшение с ростом содержания церия ($\sigma_{(\text{Ce}=0)} = 20$, $\sigma_{(\text{Ce}=0.15)} = 6$, $\sigma_{(\text{Ce}=0.25)} = 3$ См/см при 700 °C). Введение празеодима практически не повлияло на величину проводимости. В атмосфере влажного водорода, оба допанта оказывают положительный эффект на величину проводимости, так для состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$ электропроводность составила около 70 См/см при 700 °C.

Электрохимические исследования (симметричные ячейки с несущим LSGM электролитом) показали рост поляризационного сопротивления катодов в воздушной атмосфере с ростом концентрации допанта (характерно как для церия, так и для празеодима). Во влажном водороде анодные свойства практически не изменились по сравнению с недопированным составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии РФФИ (17-08-00161). При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

- [1]. Osinkin D.A., Zhuravlev V.D., Dem`yanenko T.A., Beresnev S.M. "Symmetrical SOFC with ferrite-strontium molybdate composite electrodes". 13th International Meeting "Fundamental problems of solid state ionics" Chernogolovka, 27 June – 1 July 2016 p. 446.
- [2] Осинкин Д.А., Богданович Н.М., Журавлев В.Д. "Альтернативные оксидные аноды ТОТЭ на основе $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$: синтез и транспортные свойства". XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 26-30 Сентября 2016, Екатеринбург. с. 179.
- [3] D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, A.V. Kuz`min. "Transport and electrochemical properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6 + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite as promising anode for solid oxide fuel cells". Rus. J. Appl. Chem. 90 (2017) 41–46.
- [4] D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, A.Yu. Suntsov. "The electrochemical behavior of the promising $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ anode for the intermediate temperature solid oxide fuel cells". J. Alloys and Compounds 708 (2017) 451–455.
- [5] Д.А. Осинкин, С.М. Береснев, Н.И. Лобачевская. "ТОТЭ с симметричными электродами на основе феррито-молибдата стронция". Электрохимия (в печати).
- [6] X. Lu, Y. Yang, Y. Ding, Y. Chen, Q. Gu, D. Tian, W. Yu, B. Lin. "Mo-doped $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as potential electrodes for intermediate-temperature symmetrical solid oxide fuel cells". Electrochim. Acta 227 (2017) 33–40.

Порообразователи для несущего анода ТОТЭ на основе Ni

Н.Б. Павздерин¹, А.В. Никонов¹, С.Н. Паранин¹, К.А. Кутербеков², К.Ж. Бекмырза²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, Россия*
²*РГП на ПХВ «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», 010008, г. Астана, ул. Сатпаева, 2, Республика Казахстан*
mail: nipavzderin@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых несущим компонентом является анод, в настоящее время широко используются в связи с такими достоинствами как: 1) высокая проводимость анода и 2) возможность реализовать низкие рабочие температуры из-за использования тонкого электролита. При этом важно обеспечить достаточную пористость (30-35%) несущего анода для исключения ограничений связанных с массопереносом газовых реагентов в его объеме.

Наиболее распространенным анодным материалом ТОТЭ является кермет на основе никеля. Стандартно такой анод формируют из смеси порошков электролита и NiO с последующим восстановлением (в начале функционирования ТОТЭ) до металлического Ni. Восстановление NiO → Ni сопровождается изменением объема на 41% и приводит к образованию определенной пористости, значение которой зависит от состава анода. Однако часто сформированной таким образом пористости недостаточно для предотвращения диффузионных затруднений. Поэтому для увеличения пористости в состав анода вводят различные порообразователи.

Целью данной работы являлось исследование влияния порообразователей на структуру и пористость несущего анода, а также характеристик ТОТЭ на их основе.

Керметные аноды изготавливали из порошков $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ (8,5YSZ), полученного методом лазерного испарения ($S_{BET} = 22,8 \text{ м}^2/\text{г}$), и NiO, полученного методом электровзрыва проволоки ($S_{BET} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$), взятых в весовом соотношении 1:1. В качестве порообразователей (5-10 вес.%) использовали беззольный бумажный фильтр, крахмал и манную крупу. Для сравнения были изготовлены образцы без порообразователя.

Дисковые образцы несущего анода формировали на одноосном прессе. После предварительного спекания на один из торцов анода методом окунания наносили электролит 8,5YSZ. Двухслойные образцы спекали при 1200°C с выдержкой 4 ч. Затем на поверхность электролита методом окрашивания наносили катодный материал на основе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ и припекали по описанному выше режиму.

Исследовано влияние типа и количества порообразователя на открытую пористость и структуру несущего анода, а также характеристики электрохимических ячеек собранных на основе этих анодов.

Электрохимические свойства электродов на основе $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: влияние содержания допанта и условий формирования электродных слоев

Е.Ю. Пикалова^{1,2}, Н.М. Богданович¹, А.А. Кольчугин^{1,2}, А.Ф. Хасанов^{1,2},
М.В. Ананьев^{1,2}, Д.И. Бронин^{1,2}

¹ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20

²УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

mail: e.pikalova@list.ru

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, смешанный проводник со структурой K_2NiF_4 типа, известный как представитель гомологического ряда фаз Раддлсдена-Поппера первого порядка, состоящий из перемежающихся структурных фрагментов перовскита (PrNiO_3) и каменной соли (PrO), характеризуется высокими скоростями поверхностного обмена и диффузии, что связывается с высокой подвижностью междоузельного кислорода. Соединения на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и его аналогов с частичным замещением как по позициям Pr^{3+} , так и Ni^{2+} , рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [1]. Допирование, как правило, осуществляется с целью увеличения термодинамической стабильности $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [2, 3]. Недавно было показано, что допирование PNO кальцием приводит к существенному увеличению устойчивости материала и снижает уровень химического взаимодействия с электролитами – как протон-, так и кислородпроводящими [4]. В настоящей работе исследованы электрохимические свойства двухслойных электродов с функциональным слоем из $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0-0.5$) в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Показано, что электрохимическая активность электродов зависит от степени допирования электродного материала. Наряду с этим очень важны условия формирования электродных слоев, которые определяют их микроструктуру, в частности, температура спекания функционального слоя. Для получения количественной информации о микроструктурных характеристиках электродов, таких как пористость и средний размер частиц, был использован оригинальный алгоритм обработки изображений. Предложены оптимальные режимы изготовления электродов из $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ для применения в ТОТЭ.

Литература

- [1] C. Ferchaud, J.-C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, Marc M.A. van Tuel, Frans P.F. van Bercel, J.-M. Bassat «High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell», *J. Power Sources*, vol. 196, 1872-1879, (2011).
- [2] S.S. Bhoga, A.P. Khandale, B.S. Pahunе «Investigation on $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.3-1.0$) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell», *Solid State Ionics*, vol. 262, 340-344, (2014).
- [3] V. Vibhu, J.-M. Bassat, A. Flura, C. Nicolle, J.-C. Grenier, A. Rougier «Influence of La/Pr ratio on the ageing properties of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathodes in IT-SOFCs», *ECS Transactions*, vol. 68, 825-835, (2015).
- [4] Е.Ю. Пикалова, Д.А. Медведев, А.Ф. Хасанов «Структура, стабильность, и термодинамические свойства $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, замещенного кальцием», *ФТТ*, том 59, №4, 679-687, (2017).

Синтез и исследование систем на основе α -фазы молибдата висмута

С.М.Посохова, З.А.Михайловская

УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19

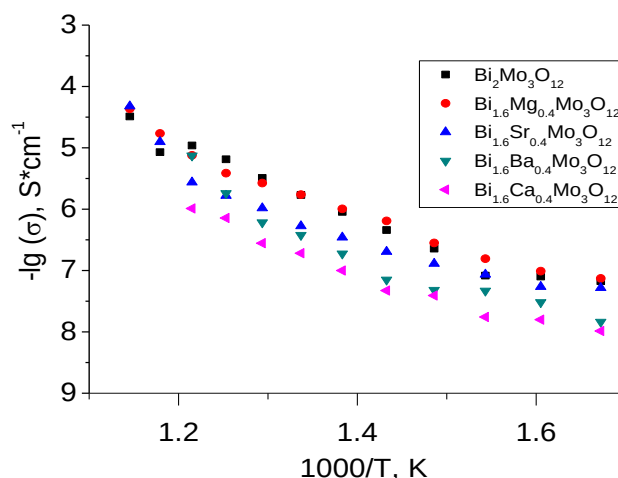
Оксид висмута и фазы на его основе вызывают интерес для исследования так как замена традиционно используемых ионных проводников другими, обладающими более высокой ионной проводимостью при более низких температурах, позволила бы значительно сократить затраты материала и стоимость вместе с улучшением эффективности и долговечности электродной ячейки. Рядом авторов было показано, что в среднетемпературной области значения электропроводности молибдатов висмута являются достаточно высокими. Данные наблюдения позволяют предположить использование данных соединений в качестве замены, например, для традиционно используемого иттрий стабилизированного оксида циркония.

В данной работе были изучены соединения составов $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($x=0.2-1$), где в качестве допанта на позицию висмута были выбраны $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Для получения образцов стандартным керамическим методом использовали: оксид висмута (Bi_2O_3 ос.ч.), молибдена (MoO_3 ос.ч.) и карбонаты металла-допанта (MeCO_3 ос.ч.) в стехиометрических соотношениях. Далее приведена схема реакции: $(2-x)/2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 + x\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12+\delta} + x\text{CO}_2$. Смеси подвергали отжигу при температурах 500-600°C. По данным РФА, образуются шеелитоподобные твердые растворы состава $(\text{Bi}, \text{Me}^{\text{II}})\text{MoO}_4$, однако, образцы не свободны от примесей. В табл. 1 представлен состав полученных соединений.

Табл.1

Допант	Фазовый состав
$\text{Me}=\text{Mg}$	MgMoO_4 (тв. p-p) + $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (при $x \leq 0.8$) или MoO_y (при $x > 0.8$)
$\text{Me}=\text{Ca}$	CaMoO_4 (тв. p-p) + $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ + MoO_y
$\text{Me}=\text{Sr}$	SrMoO_4 (тв. p-p) + $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ + SrO (тв. p-p.) + MoO_y
$\text{Me}=\text{Ba}$	BaMoO_4 (тв. p-p) + $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ + MoO_y

Общая электропроводность образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($x=0.4$) была исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения. Рассчитанные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности на рисунке.



По данным графика, можно сказать, что электропроводность соединения, допированного Mg будет несколько выше во всей области температур, чем при допировании другими Me и сопоставима со значениями матричной фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента № МК-7979.2016.3

Гибридный носитель для платиновых электрокатализаторов топливных элементов с твердым полимерным электролитом.

А.С.Пушкарев^{1,2}, И.В.Пушарева^{1,2}, С.В.Акелькина², С.А.Григорьев¹, В.Н.Фатеев²

¹НИУ МЭИ, 111250, Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

²НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

mail: pushkarev_as@outlook.com

Носитель электрокатализатора является одним из ключевых компонентов топливного элемента (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), от которого существенно зависит долговечность и активность электрокатализатора в ТЭ. Помимо высокой удельной поверхности и электропроводности, важными характеристиками носителя катализатора (как правило, наночастиц Pt) являются гидрофобность, морфология, пористость и особенно коррозионная стойкость [1,2]. Традиционные носители, например, углеродная сажа, не могут удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к носителю в условиях работы топливного элемента. В процессе работы они подвержены деградации, которая включает растворение, агломерацию и/или отделение каталитических наночастиц [3]. С точки зрения стойкости катализаторов ТЭ с ТПЭ, коррозия углеродного носителя является одним из основных факторов, приводящих к разрушению катализаторов на основе Pt, хотя остальные механизмы разрушения также вносят определённый вклад в деградацию катализатора [2].

Для повышения долговечности катализатора, и в тоже время для снижения содержания дорогостоящих благородных металлов (Pt) в катализаторах, ведутся разработки экономически эффективных электрокатализаторов с неуглеродными носителями [4]. Одним из наиболее перспективных неуглеродных материалов является диоксид олова (SnO₂). Такие характеристики SnO₂, как стабильность в агрессивных средах, доступность, низкая стоимость и не токсичность позволяют рассматривать его в качестве перспективного материала носителя наночастиц Pt. К его основным недостаткам можно отнести сравнительно низкую электропроводность и площадь поверхности [1].

В представленной работе был синтезирован и исследован гибридный носитель SnO₂/Vulcan XC-72, а также электрокатализатор с SnO₂/Vulcan XC-72 в качестве носителя. Полученные материалы исследованы различными структурными и электрохимическими методами. Ускоренные коррозионные испытания показали, что гибридный носитель SnO₂/Vulcan XC-72 обладает более высокой стабильностью по сравнению с традиционными катализаторами с сажей в качестве носителя.

Литература

- [1] L. Du, Y.S Hao, J. Sun, G. Yin, J. Liu, Y. Wang, “Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes”, *Nano Energy*, 29 314-322 (2016).
- [2] Y. J. Wang, D. P. Wilkinson, J. J. Zhang, “Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electro-catalysts”, *Chem. Rev.*, 111 7625-7651 (2011).
- [3] S. Cherevko, N. Kulyk, K. J. J. Mayrhofer, “Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum”, *Nano Energy*, 29 275-298 (2016).
- [4] E. Antolini, E. R. Gonzalez, “Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts”, *Solid State Ionics*, 180 746-763 (2009).

Экспресс установка для исследования водородной проницаемости (hydrogen crossover) полимерных мембран

**Мугтасимова К.Р.¹, Рычков А.А.¹, Галицкая Е.А.², Кашин А.М.¹, Корчагин О.В.³,
Модестов А.Д.³, Сивак А.В.¹, Сеницын В.В.^{1,2}**

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

²Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Россия.

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН, [119071, Москва, Ленинский проспект, 31](http://www.fhi.ru), Россия

Одним из основных факторов, приводящих к снижению эффективности работы и к деградации водород-воздушного топливного элемента (ВВТЭ), является газопроницаемость протонпроводящей полимерной мембраны, так называемый “crossover” (кроссовер). В связи с высокой проницаемостью водорода по сравнению с другими газами, существенный вклад в негативные процессы в ВВТЭ вносит кроссовер водорода. В настоящее время наибольшее распространение имеют электрохимические методы диагностики кроссовера.

Несмотря на высокую эффективность электрохимических методов оценки кроссовера, все они являются сложными и затратными по времени и по дополнительным материалам, так как требуют создания мембранно-электродного блока (МЭБ) с последующим исследованием в специальной электрохимической ячейке. С другой стороны, для производственных целей важным является быстрая и надежная оценка газопроницаемости изготавливаемых мембран. В данной работе нами предлагается простая в обращении и весьма эффективная в определении водородопроницаемости установка, позволяющая проводить такой анализ методом натекания.

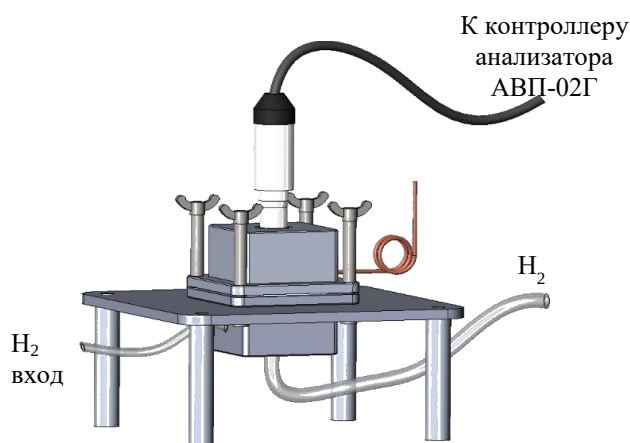


Рис.1. Устройство для измерения кроссовера протонпроводящей полимерной мембраны.

Основой разработанного нами устройства (рис.1) является газовый анализатор АВП-02Г производства компании «Альфабассенс». Газоанализатор АВП-02Г предназначен для оперативного определения концентрации и/или парциального давления водорода в газовых средах. Прибор состоит из двух камер, между которыми помещается исследуемая мембрана. Нижняя камера – для продувки водородом и верхняя – для анализа концентрации прошедшего через мембрану газа.

Проведенные исследования на коммерческой мембране Nafion 212 показали, что скорость кроссовера

для различных образцов находится в пределах $6,39 \times 10^{-5}$ – $6,57 \times 10^{-5}$ мл/сек или в пересчете на удельный ток утечки 61,74–63,48 мкА/см².

Для выяснения корректности полученных данных нами также были проведены электрохимические исследования кроссовера водорода на основе прямого измерения токов утечки на МЭБ, изготовленных из тех же мембран, в ячейках ElectroChem. С этой целью в катодную область ячейки подавался азот (аргон), а в анодную – водород. На катоде задавался постоянный потенциал 500 мВ относительно водородного

противоэлектрода и измерялась зависимость тока от времени. Электрохимические исследования дали удельную величину тока утечки $\sim 33,7 \text{ мкА/см}^2$, что почти в два раза меньше, чем было найдено методом натекания. Однако следует отметить, что измерения методом натекания проводились в атмосфере сухого водорода, тогда как при электрохимических исследованиях МЭБ использовался влажный водород, необходимый для корректной работы топливного элемента. Возможно, что в сухой атмосфере происходила дегидратация мембраны, сопровождаемая образованием микротрещин, повышающих величину кроссовера. Тем не менее, данные по кроссоверу, полученные различными методами, демонстрируют качественное согласие, что свидетельствует об эффективности предложенного нами экспресс-метода оценки водородопроницаемости мембран.

Алкоксоацетилацетонаты циркония и иттрия как перспективные прекурсоры тонкоплёночных электролитов для ТОТЭ

Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

*ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31
mail: n_simonenko@mail.ru*

Как известно, сегодня в области энергетики очень актуальной проблемой является отсутствие современных материалов, пригодных для использования в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов и способных длительно эксплуатироваться в экстремальных условиях, в частности при больших перепадах температуры и в агрессивной атмосфере. Большая потребность также имеется в разработке современных технологий создания подобных материалов, в том числе в наноструктурированном и тонкоплёночном состоянии, что обеспечивает повышение их эффективности и долговечности. При этом в качестве одного из наиболее перспективных методов синтеза высокодисперсных оксидов является золь-гель технология с использованием в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений класса алкоксо-β-дикетонатов металлов [1-3]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия $[M(C_5H_7O_2)_x(C_5H_{11}O^i)_y]$ (где $M = Zr^{4+}$ и Y^{3+}) с заданной реакционной способностью и получение с их использованием тонких наноструктурированных плёнок 8мол.% Y_2O_3 - ZrO_2 .

В ходе исследования был изучен процесс синтеза гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия, который осуществлялся путём контролируемой термообработки раствора ацетилацетонатов соответствующих металлов, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался методами УФ- и ИК-спектроскопии. Реакционную способность синтезированных комплексов в процессах гидролиза и поликонденсации изучали с помощью ротационной вискозиметрии. Раствор прекурсоров далее применялся для получения тонких оксидных плёнок. Для этого он методом dip-coating наносился на полированные кремниевые пластины, после чего за счёт влаги в объёме полученных тонких плёнок осуществлялись процессы гидролиза и поликонденсации с образованием пространственной сетки. С целью кристаллизации оксидных покрытий далее проводилась ступенчатая термообработка при различных условиях. Фазовый состав и микроструктура полученных тонких плёнок 8мол.% Y_2O_3 - ZrO_2 изучалась с помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 15-29-01213 офи_м.

Литература

- [1] N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, and N. T. Kuznetsov «Production of 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology», *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol.60, N7, 795–803, (2015).
- [2] N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, and N. T. Kuznetsov «Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium Aluminum Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol–Gel Technology», *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol.61, N6, 667–673, (2016).
- [3] N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, and N. T. Kuznetsov «Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol–Gel Technology», *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol.61, N7, 805–810, (2016).

Транспортные характеристики мембран анионного проводника производства АО «НЭВЗ-Керамикс».

Е.А.Степанова, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин

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

Керамическая мембрана анионного проводника – основа твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) электролит-поддерживающей конструкции. Она несет на себе основные механические нагрузки при создании мембранно-электродных блоков, а также при их работе в составе батарей ТОТЭ. Величина и стабильность во времени анионной проводимости мембраны играет решающую роль для эффективности мембранно-электродного блока (МЭБ) в целом, поскольку сопротивление мембраны составляет до половины полного внутреннего сопротивления элемента.

В ИФТТ РАН ведутся работы по созданию МЭБ на основе керамических мембран производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (Новосибирск, Россия). В предыдущих работах нами докладывались результаты исследований характеристик и применения при создании МЭБ однослойных мембран анионного проводника производства АО «НЭВЗ-Керамикс», изготовленных из материала 10Sc1YSZ [1]. Было показано, что мембраны обладают достаточно высоким уровнем проводимости, МЭБ, изготовленные на их основе, демонстрируют высокие электрохимические характеристики [2].

В данной работе приводятся результаты исследования транспортных характеристик анионной мембраны нового типа [3]. Основное отличие новых мембран состоит в использовании многослойной структуры, обеспечивающей как высокую проводимость, так и механическую прочность.

Ионная проводимость мембран исследовалась методом импедансной спектроскопии в широком частотном диапазоне. Исследования температурной зависимости проводимости проводились в диапазоне от 300 до 950 °С. Временная стабильность транспортных характеристик исследовалась при температуре 850 °С на воздухе. Исследования показали, что выдержка при высокой температуре более 2 000 часов приводит к незначительному снижению и стабилизации проводимости на уровне 50 мСм/см.

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

Литература

- [1] O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov, I.N. Burmistrov, I.E. Kuritsyna, S.I. Bredikhin “Ceramic membranes based on scandium-stabilized ZrO₂ obtained by tape casting technique”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.50, N8, 719-724, (2014).
- [2] 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).
- [3] Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.Е. Курицына, О.В. Тиунова, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин «Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов», *Патент на полезную модель*, 161024, дата приоритета 17.09.2015, (2016).

Влияние отжига на фазовый состав и транспортные характеристики кристаллов диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и иттрия

Д.А.Агарков¹, М.А.Борик², С.И.Бредихин¹, А.В.Кулебякин², И.Е.Курицына¹, Е.Е. Ломонова², Ф.О.Милович³, В.А.Мызина², Е.А.Степанова^{1,3}, Н.Ю.Табачкова³

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

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

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия
e-mail: ntabachkova@gmail.com

Длительное воздействие высоких температур приводит к значительному уменьшению кислород ионной проводимости твердых электролитов на основе ZrO_2 , что снижает эффективность работы твердооксидных топливных элементов. Изучение механизмов деградации кислород ионной проводимости на керамических материалах, показало, что деградация связана с процессами происходящими, главным образом, в объеме зерен. Принято считать, что причинами деградации проводимости материалов на основе ZrO_2 являются фазовые превращения при высоких температурах, а также образование вакансионных и катионных комплексов. Исследование структурных и фазовых изменений, происходящих при повышенных температурах в объеме материала гораздо проще исследовать на монокристаллах, чем на субмикронных зернах в керамических материалах. В настоящей работе проведено исследование влияния термообработки при 1000 °С в течение 200 и 400 часов на фазовый состав, структуру, электрофизические и механические свойства кристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных совместно оксидами скандия и иттрия. Кристаллы были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Выбранная область составов обеспечивала получение однородных однофазных монокристаллов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ (где $x = 0.07 - 0.11$; $y = 0.01 - 0.04$ при условии $0.10 \leq (x+y) \leq 0.12$) с высокой кислород ионной проводимостью. Исследования фазового состава и структуры кристаллов проведено рентгено-дифрактометрическим методом, а также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследования электрофизических свойств проведены методом импедансной спектроскопии. Показано, что на стабильность фазового состава и проводимость кристаллов, имеющих структуру t'' - фазы, оказывает влияние, как суммарная концентрация стабилизирующих оксидов, так и содержание оксида иттрия. Степень деградации проводимости определяется характером изменения фазового состава. При увеличении степени тетрагональности (c/a) структуры кристалла и изменению фазового состава от t'' - фазы к t - фазе, уменьшение проводимости более существенное, чем при изменении структуры от тетрагональной t'' - фазы до кубической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-13-00056.

Синтез и особенности термоллиза $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**М.В.Цветков¹, И.В.Архангельский², А.В.Шиховцев¹, А.А.Зайцев¹, О.В.Кравченко¹,
Ю.А.Добровольский¹**

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

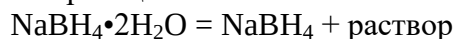
²МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Процесс гидролиза комплексных борогидридов щелочных металлов (NaBH_4 , LiBH_4 etc.) достаточно давно используется для получения водорода в технических целях [1]. Среди комплексных гидридов борогидрид натрия (NaBH_4) занимает особое место благодаря высокому содержанию H_2 (10.8 масс.%), приемлемой цене и стабильности его щелочных растворов. Следует отметить, что в системе борогидрид натрия – вода существует в качестве индивидуального соединения дигидрат борогидрида натрия. Это соединение может быть использовано в твердом виде для получения водорода в процессе термоллиза. Однако в литературе об этом процессе практически не упоминается.

Дигидрат борогидрида натрия можно синтезировать различными способами. Во-первых, кристаллизацией из растворов NaOH , во-вторых, обработкой безводного борогидрида натрия парами воды. Как показывает практика, образцы, полученные этими методами, морфологически различны. Поэтому главной целью настоящей работы является термоаналитическое исследование $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного разными методами синтеза.

Политерма растворимости двойной системы $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [2] показывает, что при температуре 36.4°C в равновесии с насыщенным раствором борогидрида натрия находится безводный NaBH_4 . Нонвариантная точка (36.4°C ; 45.2 мас.% NaBH_4) соответствует перитектической реакции:



Следовательно, процесс термоллиза на начальном этапе эндотермичен и протекает в жидкой фазе. Из данных РФА следует, что положение большинства брэгговских рефлексов совпадают, т.е. образцы относятся к одному структурному типу. Однако интенсивности многих рефлексов заметно отличаются. Если считать, что образец, полученный из раствора (I), вполне соответствует структурному типу дигидрата борогидрида натрия, то образец, полученный через пар (II), дефектен. Можно полагать, что дефектность этого образца связана с неполным образованием диводородных связей, а это приводит к образованию турбостратной структуры характерной для слоистых кристаллов. Результаты термического анализа подтверждают этот вывод (рисунки 1 и 2).

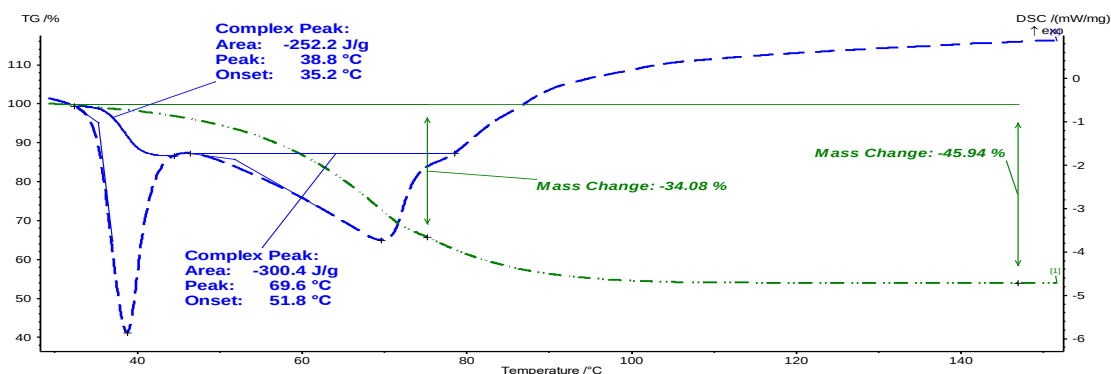


Рисунок 1. Термоаналитические кривые образца (I).

Низкотемпературные эндотермические эффекты при $\sim 40^\circ\text{C}$ отвечают перитектическому распаду. Эффект для образца (I) по энтальпии совпадает с расчетным значением (рис. 1), то для образца (II) он существенно меньше (рис. 2), что связано с дефектностью структуры.

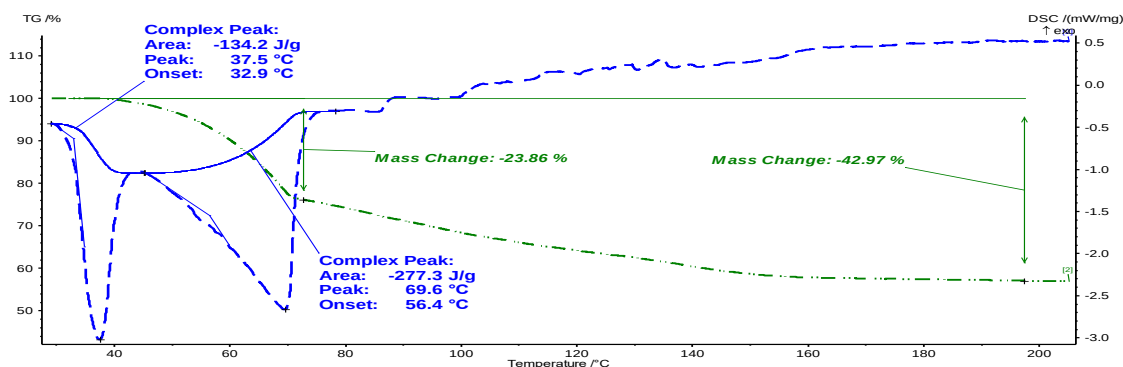
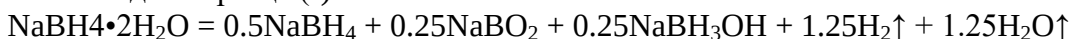


Рисунок 2. Термоаналитические кривые образца (II).

Жидкофазный гидролиз протекает в одном температурном интервале ($50\text{--}80^\circ\text{C}$), но приводит к заметному различию в потере массы из-за различий в составе продуктов гидролиза. Эту часть процесса термоллиза можно представить следующими уравнениями: для образца (I):



Таким образом, термоллиз образца (I) проходит в значительной мере по механизму дегидратации.

Для образца (II):



Термоллиз образца (II) проходит по большей части по механизму образования водорода.

Образование гидроксокомплексов и метабората натрия подтверждается результатами ЯМР эксперимента на ядрах ^{11}B в ацетонитрильном растворе при $T > 343\text{K}$. Формально-кинетические расчеты показали, что лучшее описание эксперимента в данных условиях дает уравнение Аврами – Ерофеева вида:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{n-1/n}$$

Такое уравнение характеризует процессы термоллиза обоих образцов, однако аррениусовские параметры существенно различны (табл. 1).

Таблица 1. Результаты расчета кинетических параметров по ТГ-кривым, согласно уравнению Аврами – Ерофеева

Образец	E_a , kJ/mol	t·S	Log A	t·S	n	t·S
(I)	48.6	0.25	5.22	0.25	1.40	0.01
(II)	102.5	13	13.4	2.0	0.83	0.08

где E_a – энергия активации, A – предэкспонент в уравнении Аррениуса, t·S – погрешность МНК, n – кинетический параметр, α – доля прореагировавшего вещества.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-03-07750).

Литература

- [1] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hoekstra, R.K. Hyde «Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reduction agent and in the generation of hydrogen» // J. Am. Chem. Soc. V. 75. pp. 215-219. (1953).
- [2] Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин «Борогидрид натрия». М. Наука. 207 с. (1985).

Анализ зависимости структуры полного внутреннего сопротивления твердооксидных топливных элементов от метода формирования и условий измерения.

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

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

Исследование частотной зависимости импеданса от методов формирования и режимов работы электрохимического элемента позволяет определить структуру вкладов различных процессов в полное внутреннее сопротивление ТОТЭ. Данный подход дает возможность получить дополнительную информацию, необходимую при покомпонентной оптимизации сопротивления, что, в свою очередь, позволяет повысить плотность мощности, снимаемой с МЭБ.

В качестве модельного объекта в данной работе были использованы планарные твердооксидные топливные элементы электролит-поддерживающей конструкции. МЭБ формировались методом совместного спекания электродов, в качестве основы использовался электролит размером 50х50 мм производства АО «НЭВЗ-Керамикс» [1]. Рабочие условия ТОТЭ создавались с помощью исследовательской установки TrueXessory-NT (FuelCon, Германия), а также газо-температурного стенда, позволяющего контролировать рабочую температуру, поток и состав окислительной и восстановительной газовых смесей. Электрохимические характеристики исследовались методом измерения вольт-амперных характеристик и импедансных спектров. Частотные зависимости импеданса исследуемых образцов были измерены в широком частотном диапазоне с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N (Autolab, Нидерланды) с модулем FRA32M 2-электродным 4-контактным методом.

В данной работе проведен анализ зависимости структуры вкладов в полное внутреннее сопротивление МЭБ от условий формирования, а также рабочих условий, таких как: состав окислительной и топливной газовых смесей, токовая нагрузка, рабочая температура. Также в работе приводится анализ эволюции годографов импедансных спектров и их внутренней структуры за время краткосрочных ресурсных испытаний. Проведенные исследования позволяют сделать выводы о возможных путях дальнейшей оптимизации полного внутреннего сопротивления с повышением суммарной эффективности топливных элементов.

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

Литература

[1] 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).