

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

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

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

Российский научный фонд

ДЕВЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

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

Сборник трудов



20 – 23 июня 2022
г. Черноголовка

ДЕВЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

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

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

ОФИЦИАЛЬНЫЕ СПОНСОРЫ



ТВЭЛ
РОСАТОМ



ISBN 978-5-6044508-7-1

ISBN 978-5-6044508-7-1



9 785604 450871

Оглавление

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ.....	10
В.А. Собянин, С.Д. Бадмаев Структурированные катализаторы конверсии оксигенатов в водородсодержащий газ для питания ТОТЭ.....	10
Ю. В. Васильев Арктический полигон водородных технологий «Снежинка».....	12
М. А. Воротынцев, Д.В.Конев, О.И.Истакова Экспресс-метод измерения параметров кроссовера для галогенатных источников тока.....	13
В. В. Иванов, К.М.Хабаров, М.Нуралдин, А.А.Лизунова, О.В.Серая, Э.М. Филалова Сухая аэрозольная печать наночастицами металлов и оксидов с управляемыми размерами	15
А. М. Кашиц, А.Э.Голодницкий Электрохимические технологии и катализ для низкоуглеродной экономики.....	18
М. Н. Левин, И.С.Ерилин, И.Н.Бурмистров Планарные твердооксидные топливные элементы с металл-поддерживающим слоем и монополярной коммутацией.....	21
Е. Е. Ломонова, Д.А.Агарков, М.А. Борик, С.И.Бредихин, А.В.Кулебякин, И.Е.Курицына, Ф.О.Милович, В.А.Мызина, П.А.Рябочкина, Н.Ю.Табачкова Термическая стабильность структуры и транспортных характеристик кристаллов диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и редкоземельных элементов	24
А. П. Немудрый Перовскиты со смешанной проводимостью как наноструктурированные сегнетоэластики.....	26
С. И. Нефедкин, А.В.Рябухин, В.Е.Елецких, Р.Г.Болдин, М.А.Климова Разработка промышленной магнетронной технологии изготовления электродов электрохимических устройств с протонообменной мембраной.....	29
М. В. Патракеев, С.С.Никитин, А.А.Марков, О.В.Меркулов, И.А.Леонидов Применимость перовскитоподобных ферритов в качестве электродных материалов.....	32
И. И. Пономарев, К.М.Скупов Водородно-воздушный топливный элемент на полибензимидазольной мембране. Вызовы сегодняшнего дня	35
П. В. Снытников, О.Н.Мартьянов Исследования Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики"	38
А. А. Соловьев, С.В.Работкин, А.В.Шпилова, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров Влияние режимов магнетронного осаждения на остаточные механические напряжения в тонкопленочном электролите ТОТЭ	40
Б. П. Тарасов Водородное материаловедение и проблемы безопасности при хранении и транспортировке водорода.....	43
В. П. Толстой, М.В.Канева, Е.В.Батищева, А.А.Мелешко Новые электрокатализаторы для реакций выделения водорода и кислорода при электролизе воды в кислом и щелочном растворах.....	47
В. Н. Фатеев, Д.Д.Спасов, Р.М.Меншарапов, С.В.Островский, А.А.Калинников, М.В.Синяков, В.И.Порембский Электролиз воды для производства водорода в России.....	49
А. Б. Ярославцев Разработка протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов.....	52

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	55
<u>Д. А. Агарков, И.Н.Бурмистров, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.И.Гартаковский, А.У.Шарафутдинов, Г.М.Кораблева, С.И.Бредихин</u> Изучение кинетики восстановления композиционных подложек несущего анода в рабочих условиях среднетемпературных ТОТЭ.....	55
<u>Е. А. Агаркова, И.Н.Бурмистров, Д.В.Яловенко, С.В.Работкин, А.А.Соловьев, С.И.Бредихин</u> Электрохимические характеристики анод-поддерживающих ТОТЭ, созданных на основе двухслойных анодных подложек производства АО "НЭВЗ- Керамикс".....	58
<u>А. А. Алексеенко, А.С.Павлец, К.О.Паперж, Е.А.Могучих, Ю.А.Баян, Е.Л.Кожокар, Д.В.Алексеенко, В.Е.Гутерман</u> Создание высокоэффективных катализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной.....	60
<u>А. Р. Ахмадеев, В.А.Еремин, М.В.Ананьев, А.В.Ходимчук, Б.В.Волошин</u> «Изотопный обмен кислорода газовой фазы с кобальтито-ферритами щелочноземельных металлов, замещённых высокозарядными катионами».....	62
<u>М. В. Базуева, Н.Е.Волкова, В.А.Черепанов</u> Фазовые равновесия, кристаллическая структура, физико-химические свойства индивидуальных фаз в системе Pr- Ва- Fe- Со- О.....	65
<u>И. А. Бастрон, Н.Е.Волкова, В.А.Черепанов</u> Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложнооксидных соединений, образующихся в системе Dy-Ва-Fe-О.....	68
<u>С. В. Беленов, А.К.Невельская, Е.А.Могучих, В.С.Меньщиков</u> Оптимизация предобработки PtM/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов для повышения их функциональных характеристик.....	70
<u>Р. Г. Болдин, А.В.Рябухин, В.Е.Елецких, Д.В.Рудаков, С.И.Нефедкин</u> Исследование синтезированных в магнетроне анодов электролизеров разложения воды на основе иридия и функциональных разбавителей	73
<u>М. В. Боргулев, Е.С.Солнцева, Е.А.Данилов, В.Л.Константинов, М.В.Ананьев</u> Компетенции научного блока госкорпорации «РОСАТОМ» в области топливных элементов.....	74
<u>И. Б. Головачев, А.А.Трушников, И.Л.Иванов, Н.Е.Волкова, В.А.Черепанов</u> Изучение структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $Sr_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$).....	76
<u>А. М. Горлова, Д.И.Потемкин, П.В.Матренин, П.В.Снытников</u> Исследование влияния состава и структуры Pt-содержащих катализаторов на их активность и селективность в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО для получения чистого водорода из синтез- газа.....	78
<u>Р. Д. Гуськов, М.П.Попов, И.В.Ковалев, А.П.Немудрый</u> Изучение кинетических параметров оксида $SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ со структурой перовскита с использованием метода релаксации парциального давления кислорода.....	80
<u>М. С. Дякина, Е.В.Ципис, Д.В.Жигачева, В.В.Хартон, С.И.Бредихин</u> Термомеханические свойства, электропроводность и электрохимическая активность $(Pr_{1x}Sr_x)_{0.97}MnO_{3\delta}$	82

<u>И. С. Ерилин, И.Н.Бурмистров, Д.В.Яловенко, М.Н.Левин, С.И.Бредихин</u> Ударное аэрозольное осаждение в вакууме для формирования функционального анодного слоя металл-поддерживающих твердооксидных топливных элементов.....	85
<u>С. А. Живулько, В.Б.Аваков, В.Н.Половинкин</u> История, традиции, достижения, современное состояние и перспективы развития водородных технологий в НПКВЭ.....	88
<u>А. О. Жигачев, Е.А.Агаркова, Д.В.Матвеев, С.И.Бредихин</u> Стекло системы $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ как герметик для ТОТЭ.....	91
<u>Д. В. Жигачева, Е.В.Ципис, С.И.Бредихин, В.В.Хартон</u> Электрохимическая активность перовскитоподобных $(\text{Ce},\text{Ca})\text{VO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях.....	94
<u>А. А. Засыпкина, Д.Д.Спасов, Р.М.Меншарапов, Н.А.Иванова</u> Синтез и исследование Ir-катализатора для электрохимических устройств с твердополимерным электролитом....	97
<u>А. В. Иванов, О.С.Безкревная, А.Ю.Строева, О.С.Бервицкая, М.С.Бобро, В.А. Воротников, А.В.Кузьмин</u> Синтез и исследование поляризационных свойств композитных анодных материалов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$ для применения в ТОТЭ.....	100
<u>А. И. Иванов, М.В.Патракеев, С.И.Бредихин, В.В.Хартон</u> Термическое и химически индуцированное расширение керамики $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$	102
<u>Н. А. Иванова, Д.Д.Спасов, В.Р.Тарасов, Р.М.Меншарапов, А.А.Засыпкина, Е.А.Серегина, В.Н.Фатеев</u> Повышение устойчивости компонентов МЭБ топливного элемента с ТПЭ в циклах З/О.....	104
<u>Е. Г. Калинина, Д.С.Русакова, Д.А.Осинкин, Е.Ю.Пикалова</u> Формирование двухслойных электролитных мембран на основе церата бария и диоксида церия на пористых никель-керметных анодах методом прямого электрофоретического осаждения	107
<u>И. В. Ковалев, Р.Д.Гуськов, В.П.Сивцев, М.П.Попов, Н.В.Булина, А.П.Немудрый</u> Исследование влияния допирования Nb (V) на свойства $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0,25$) для применения в качестве катода твердооксидных топливных элементов	110
<u>Д. Г. Кондратьев, К.Г.Большаков, А.Н. Зарубин, А.В.Потанин</u> Анионообменный электролизер с динамической подачей воды производительностью $5 \text{ нм}^3/\text{ч}$	112
<u>Д. Б. Коростелева, Е.Е.Корытченкова, С.И.Нефедкин</u> Расчет схемы автономного энергоснабжения на основе ветрогенераторов и водородного накопления энергии поселка мостостроителей Погиби (Сахалин).....	114
<u>В. С. Кудякова, Б.В.Политов, О.В.Меркулов, П.А.Ваньшина, А.М.Шаламова, А.Ю.Сунцов</u> Слоистые перовскитоподобные манганиты как основа новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов	117
<u>С. В. Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, А.М.Карпов, А.А.Кузьмин, С.И.Бредихин</u> 8кВт 140кГц двунаправленный DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC MOSFET для гибридного автотранспортного средства	119
<u>А. В. Кузьмин</u> Функциональные материалы для твердооксидных электрохимических устройств	121
<u>Т. Ю. Максимчук, С.М. Пикалов, Е.А.Филонова, А.Р. Гилев, Н.С. Пикалова, Е.А.Федотовских, Е.Ю.Пикалова</u> Функциональные свойства катодных материалов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$	123

<u>Д. В. Матвеев</u>, Д.А.Агарков, А.В.Самойлов, Е.В.Ципис, Ю.С.Федотов, А.Б.Тарасенко, С.И. Бредихин Перспективы применения твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа с полигонов твёрдых коммунальных отходов России.....	126
<u>В. И. Матренин</u>, Д.Г.Кондратьев, А.С.Стихин, К.Г.Большаков Источник тока повышенной удельной энергоёмкости на основе водородно-кислородных топливных элементов.....	129
<u>В. И. Матренин</u>, А.В.Дегтерев, С.А.Токарев Источник тока на базе винтовой роторной машины.....	131
<u>Р.М. Меншарапов</u>, Д.Д.Спасов, Н.А.Иванова, А.А.Засыпкина, Е.А.Серегина, В.Н.Фатеев Эксплуатация топливных элементов с твердым полимерным электролитом в условиях повышенных температур.....	134
<u>Е. А. Могучих</u>, А.С.Павлец, К.О.Паперж, А.А.Алексеев Высокоэффективные и стабильные платиносодержащие электрокатализаторы для НТЭ.....	137
<u>К.С. Напольский</u>, Е.О.Гордеева, Н.А.Ширин, В.В.Витковский, И.В.Колесник, И.В.Росляков, В.Е.Пуха, Н.В.Лысков Пористые подложки из анодного оксида алюминия: перспективы и ограничения при высокотемпературном применении	139
<u>С. С. Никитин</u>, А.А.Марков, О.В.Меркулов, М.В.Патракеев Влияние концентрации марганца на содержание кислорода и равновесие дефектов в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$	142
<u>А. С. Павлец</u>, А.А.Алексеев, В.Е.Гутерман Влияние активации на функциональные характеристики биметаллических катализаторов для низкотемпературных топливных элементов.....	145
<u>Э. А. Петухова</u>, З.Ю.Даутов Перспективы применения $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ для аналоговых мемристоров.....	148
<u>О. В. Пикалов</u>, Н.В.Деменева, И.И. Зверкова, С.И. Бредихин Диффузионные никель-кобальтовые покрытия для защиты токовых коллекторов твердооксидных электролизных элементов из стали	150
<u>N. S. Pitelin</u>, К.О.Lyasnikov, I.A.Mikheev, O.V. Chernyshova Development of physical-chemical bases of low temperature technology for the production of binary metal materials based on refractory metal alkoxides.....	153
<u>М. П. Попов</u>, С.А.Чижик, А.П.Немудрый Развитие методов изучения кинетики кислородного обмена в катодных материалах ТОТЭ.....	154
<u>Д. И. Потемкин</u>, В.А.Собянин, П.В.Снытников Катализаторы окислительной конверсии углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках	156
<u>В. Н. Рогожников</u>, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин, А.П.Глотов Структурированные катализаторы парциального окисления углеводородных топлив и полного окисления метановодородных смесей и анодных газов.....	158
<u>А. В. Самойлов</u>, Ю.С.Федотов, Д.В.Матвеев, Д.А. Агарков, Н.Ф. Вершинин, С.И. Бредихин Разработка перспективного облика экспериментальной электролизной установки производительностью $0.3 \text{ м}^3/\text{ч}$	160
<u>Н. В. Смирнова</u> Электрохимический синтез фото-, электро- и фотоэлектроактивных материалов для водородной энергетики	163
<u>Е. Е. Соломахина</u>, А.С.Урсова, В.А.Черепанов Синтез и аттестация твердых растворов на основе никелата празеодима.....	165

<u>Д. Д. Спасов, М.В.Синяков, Р.М.Меншарапов, А.А.Засыпкина, Е.А.Серегина, Н.А.Иванова</u> Электрокатализаторы состава Pt/SiO ₂ ^x /C для твердополимерных топливных элементов, работающих с использованием осушенных газов.....	167
<u>А. Ю. Сунцов, Б.В. Политов, Е.П. Антонова, Д.А.Осинкин, В.Л.Кожевников</u> Повышенная электрохимическая активность и фазовая устойчивость слоистых кобальтитов как катодов для среднетемпературных ТОТЭ.....	170
<u>А. Б. Тарасенко, Ю.А.Борисов, С.В.Киселева, А.А.Федотов</u> Техничко-экономические оценки применения технологий утилизации сбросного водорода химической промышленности.....	173
<u>Л. Р. Гаругина, Ю.Г.Лягаева, Г.К.Вдовин, Д.А.Медведев</u> Кислородпроницаемые мембраны на основе ВаFeO ₃ , полученные методом совместной прокатки тонких пленок	175
<u>Н. А. Фаддеев, Т.А.Молодцова, М.А.Беличенко, В.А.Клушин</u> Композитные материалы на основе фторопластов и биомассы для биполярных пластин топливных элементов.....	177
<u>П. В. Фурсиков, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, С.А.Можжухин, А.А.Арбузов, О.П.Чаркин, Б.П.Тарасов</u> Водородсорбционные свойства сплавов Mg–Ni и Mg–Al и композитов на их основе.....	179
<u>Д. В. Чикин, Л.З.Абунаева, А.Т.Глазков, М.М.Петров</u> Редокс-поведение неочищенных смесей продуктов сульфирования антрахинона олеумом: к возможности создания доступного органического неголита проточных редокс-батарей.....	182
<u>А. У. Шарафутдинов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин</u> Численный расчет термомеханических напряжений в блоке ТОТЭ методом гомогенизации.....	184
<u>В. А. Шилов, В.Н.Рогожников, Д.И.Потемкин, П.В.Снытников, В.А.Собянин</u> Структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ	186
<u>Д. В. Яловенко, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин</u> Выбор финальной температуры формирования электродной системы ТОТЭ при высокотемпературном отжиге.....	187
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	190
<u>Д. В. Алексеенко, С.В.Беленов, К.О.Паперж, И.А.Герасимова</u> Производство линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов.....	190
<u>А. Д. Асмедьянова, А.И.Титков</u> Формирование с использованием прямой 3Д-печати и исследование микроструктуры анода твердооксидного топливного элемента на основе композиций NiO/CGO.....	192
<u>А. С. Багишев, И.А.Мальбахова, А.М.Воробьев, Т.А.Борисенко, Е.Ю.Лапушкина, А.И.Титков, А.П.Немудрый</u> Исследование микроструктуры анодных заготовок на основе NiO и ZrO ₂ стабилизированного иттрием полученных при помощи прямой печати и лазерной обработки.....	194
<u>С. Д. Баженов, И.Л.Борисов, Д.С.Бахтин, В.В.Волков, А.В.Волков</u> Полициклогексенкарбонат в качестве перспективного селективного слоя газоразделительных мембран для выделения водорода.....	196

<u>О. С. Бервицкая, А.Ю.Строева, Б.А.Ананченко, А.В.Кузьмин</u> Особенности синтеза, фазовый состав и физико-химические свойства оксидных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ с электронно-ионной проводимостью.....	198
<u>И. Н. Бузмаков, Н.В.Лысков, М.З.Галин, В.В.Синицын, И.А.Гвоздков, Е.А.Левченко, А.В.Сивак</u> Влияние модификации катода LSCF электрокаталитической добавкой Pr_6O_{11} на электрохимические характеристики микротрубчатого ТОТЭ.....	201
<u>А. Н. Бушуев, И.В.Толстобров, О.В.Елькин, М.С.Бобро, А.В.Кузьмин</u> Получение защитных покрытий интерконнекторов твердооксидных топливных элементов	204
<u>П. А. Ваньшина, В.С. Кудякова, А.Ю. Сунцов, В.Л.Кожевников</u> Кислородная нестехиометрия и особенности кристаллической структуры феррита $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$	206
<u>А. И. Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, Д.А.Крайнова, Н.С.Саетова, А.В.Кузьмин</u> Влияние керамического наполнителя на свойства стеклогерметиков для твердооксидных топливных элементов	208
<u>А. А. Володин, П.В.Фурсиков, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, И.И.Коробов, Б.П.Тарасов</u> Перспективные анодные материалы для никель-металлогидридных аккумуляторов и щелочных топливных элементов	210
<u>О. А. Гончарова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев</u> Электровосстановление хлорат-аниона в кислой среде. Роль диоксида хлора.	214
<u>Ю. О. Добровольский, Н.В.Лысков, Г.Н.Мазо</u> Мощностные характеристики планарных ТОТЭ электролит- и анод-несущих конструкций с катодным материалом на основе купрата празеодима	215
<u>Д. Ю. Дубовцев, А.И.Вепрева, Н.С.Саетова, Д.А.Крайнова, А.В.Кузьмин</u> Влияние соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ на свойства стеклогерметиков для твердооксидных электрохимических устройств	219
<u>А. О. Егоршин, И.П.Макарова, Е.В.Селезнева, В.А.Коморников, Е.Н.Овчинникова</u> Исследование структуры и свойств кристаллов-суперпротоновиков $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$	221
<u>А. И. Иванов, И.И.Зверькова, М.В.Патракеев, А.А.Марков, С.И.Бредихин, В.В.Хартон</u> Стабильность, кислородная нестехиометрия и электрофизические свойства $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ в качестве электродного материала твердооксидных электрохимических устройств.....	224
<u>Н. Н. Исакова, А.И.Калюканов, И.П.Макарова, В.А.Коморников</u> Структурные исследования суперпротонных проводников методом нейтронной монокристаллической дифракции	226
<u>О. И. Истакова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев</u> Особенности получения пленок «активированного» полипиррола с расширенным диапазоном потенциалов электроактивности.....	229
<u>О. И. Истакова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев</u> Окислительный электролиз раствора 3,4- этилендиокситиофена и полистиролсульфокислоты в условиях принудительной конвекции	230
<u>Е. Г. Калинина, Д.С.Русакова, Е.Ю.Пикалова</u> Особенности формирования барьерных слоев диоксида циркония допированного иттрием на поверхности несущего твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	232
<u>А. И. Калюканов, Н.Н.Исакова</u> Монокристалльный нейтронный дифрактометр МОНД.....	235

<u>М. В. Козлова, М.А.Соловьев, С.И.Бутрим, Д.А.Симкин, А.С.Пушкарев, И.В.Пушкарева</u> Мембранно-электродный блок электролизера воды с анионообменной мембраной с улучшенным транспортом заряда	236
<u>И. Е. Курицына, С.И.Бредихин, А.В.Кулебякин, Е.Е.Ломонова</u> Электрохимическое исследование ТОТЭ на основе монокристаллической мембраны и $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}$ катода	238
<u>Е. Ю. Лапушкина, Е.В.Шубникова, Е.С.Тропин, А.П.Немудрый</u> Оптимизация изготовления элементов для ТОТЭ. Составы слоёв и режимы спекания.....	240
<u>И. П. Макарова, Е.В.Селезнева, А.Л.Толстихина, Р.В.Гайнутдинов, А.Л.Васильев, В.А.Коморников, В.В.Гребенев, И.А.Малышкина</u> Протонная проводимость и ее изменения как проявление особенностей атомной и реальной структуры кристаллов-суперпротонов	242
<u>И. А. Мальбахова, А.С.Багишев, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков</u> Получение методом прямой печати с лазерной постобработкой анода NiO/SDC для ТОТЭ и исследование его микроструктуры	245
<u>Д. К. Мауэр, С.В.Беленов</u> $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ и PtSnNi/C катализаторы для реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов.....	247
<u>Е. Ю. Пикалова, К.С.Шубин, Н.С.Пикалова, С.М.Береснев, Н.М.Богданович</u> Разработка эффективного катодного дизайна для трубчатого элемента на основе несущего твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	250
<u>Б. В. Политов, П.А.Баженова, А.Ю.Сунцов</u> Особенности фазообразования и кристаллической структуры сложных оксидов в системе $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$	253
<u>Д. А. Рошупкина, Н.В.Карташова, Е.А.Рубан, А.А.Шапоренков, Д.В.Конев, В.В.Душик, А.Е.Антипов</u> Оценка ресурса углеродной бумаги, покрытой частицами вольфрама, как электродного материала для химических источников тока	256
<u>Е. А. Рубан, А.В.Терентьев, Д.В.Конев, А.А.Усенко</u> Углеродный материал с полимерной матрицей для токосъемных биполярных пластин проточных редокс-батарей.....	258
<u>Е. А. Рубан, Л.З.Абунаева, М.А.Мячина, П.А.Локтионов, Д.Э.Вераксо, А.А.Пустовалова, М.М.Петров, Д.В.Конев</u> Катодный редокс-медиатор на основе фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот для гибридного водородно-воздушного топливного элемента.....	260
<u>М. А. Соловьев, М.В.Козлова, С.И.Бутрим, Д.А. Симкин, И.В.Пушкарева, А.С.Пушкарев</u> Разработка и исследование высокоэффективного электролизера воды с анионообменной мембраной	262
<u>М. В. Соловьёв, О.В.Кравченко</u> Гидролиз координационных соединений боргидрида магния как способ получения водорода.....	264
<u>И. В. Толстобров, А.Н.Бушуев, О.В.Елькин, В.А.Черепанова</u> Синтез материала на основе сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена для протонообменных мембран.....	266
<u>Е. С. Тропин, Е.В.Шубникова, Е.Ю.Лапушкина, А.П.Немудрый</u> Исследование водородной проницаемости никелевых мембран.....	268
<u>Н. А. Фаддеев, Е.А.Анисимов, М.А.Беличенко, Н.В.Смирнова</u> Исследование влияния температуры и влажности окружающей среды на характеристики стека топливных элементов с протонообменной мембраной методами моделирования....	270

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Структурированные катализаторы конверсии оксигенатов в водородсодержащий газ для питания ТОТЭ

В.А. Собянин^{1,2}, С.Д. Бадмаев^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5*

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

Structured catalysts for conversion of oxygenates to hydrogen-rich gas for SOFC feeding

V.A. Sobyenin^{1,2}, S.D. Badmaev^{1,2}

¹*Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, pr. Academician Lavrentieva, 5*

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 630128, Novosibirsk, Kutateladze Str, 18*

e-mail: sukhe@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.1

В последнее время исследования в области разработки портативных и автономных энергоустановок на базе топливных элементов является особенно актуальной в связи с интенсивным развитием современных технологий. Среди известных электрохимических генераторов наиболее перспективными считаются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) благодаря высоким показателям КПД, отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа. Топливом для таких энергоустановок является водородсодержащий газ, который может быть получен, в частности, путем каталитической конверсии кислородсодержащих органических соединения химии C1 - оксигенатов [1-6]. Анализ литературы показывает, что оксигенаты, такие как метанол, диметиловый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ) могут легко конвертироваться в водородсодержащий газ. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционным углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей (соединений серы), которые являются ядом для катализаторов позволяют считать кислородсодержащие органические соединения химии C1 весьма перспективными источниками водорода для питания энергоустановок на базе топливных элементов.

В докладе рассматриваются каталитические превращения метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ для питания ТОТЭ. Полученные экспериментальные результаты показали перспективность структурированных блочных катализаторов, представляющих собой системы $\text{CuO-ZnO}(\text{CeO}_2)/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-8}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенные на поверхность блока, изготовленного из металлического материала – фехральной (FeCrAl) сетки. Каталитические свойства этих блочных систем отличаются от традиционных гранулированных катализаторов с точки зрения селективности образования водорода в отношении как паровой, так и воздушной конверсии оксигенатов. Это, скорее всего, достигается благодаря высокой теплопроводности блочных структурированных

катализаторов, которые обеспечивают более равномерное распределение тепла по слою катализатора (минимизируется образованию горячих или холодных зон) в ходе протекания реакций.

Результаты каталитических экспериментов сопоставлены с расчетными равновесными данными. Оказалось, что при относительно низкой температуре предложенные катализаторы более эффективны с точки зрения получения водорода или синтез-газа, чем это предсказывает термодинамика. Такое положение дел обусловлено тем, что катализаторы обеспечивают избирательное протекание реакций, приводящих к образованию водородсодержащего газа, и, по-видимому, по кинетическим причинам не обеспечивают протекание побочных реакций, приводящих к образованию метана и углерода. В целом, это позволяет создать компактные топливные процессоры получения водородсодержащего газа для питания энергоустановок на базе топливных элементов.

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда №17-79-30071 и № 21-79-30051.

Литература

- [1] D. Li, X. Li, J. Gong «Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects». *Chemical reviews*. vol. 116, 11529–11653, (2016).
- [2] С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, В.А. Собянин «Термодинамический аспект конверсии диметоксиметана в водородсодержащий газ», *Кинетика и катализ*. том 63, № 3, 1-8, (2022).
- [3] А.А. Печенкин, С.Д. Бадмаев, В.Д. Беляев, Е.А. Паукштис, О.А. Стонкус, В.А. Собянин «Паровая конверсия диметоксиметана, метанола и диметилового эфира на катализаторе CuO–ZnO/ γ -Al₂O₃», *Кинетика и катализ*. том 58, № 5, 589-597, (2017).
- [4] S.D. Badmaev, V.A. Sobyenin «Steam reforming of dimethoxymethane to hydrogen-rich gas over bifunctional CuO-ZnO/ η -Al₂O₃ catalyst-coated FeCrAl wire mesh», *Catalysis today*. vol. 348, 9-14, (2020).
- [5] S.D. Badmaev, N.O. Akhmetov, V.D. Belyaev, A.V. Kulikov, A.A. Pechenkin, D.I. Potemkin, M.V. Konishcheva, V.N. Rogozhnikov, P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin «Syngas production via partial oxidation of dimethyl ether over Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst and its application for SOFC feeding», *International journal of hydrogen energy*. vol. 45, N49, 26188-26196, (2020).
- [6] Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, С.Д. Бадмаев, С.И. Усков, А.М. Горлова, В.Н. Рогожников, А.А. Печенкин, А.В. Куликов, В.А. Шилов, Н.В. Рубан, В.Д. Беляев, В.А. Собянин «Дизайн каталитических полифункциональных наноматериалов для процессов получения водорода», *Российские нанотехнологии*, том 15, № 3, 316-322. (2020).

Арктический полигон водородных технологий «Снежинка»

Ю.В.Васильев

МФТИ, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

Artic Hydrogen Technologies Test Site “Snowflake”

Yu.V.Vasilyev

MIPT, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky pereulok, 9

e-mail: vasilev.uv@mipt.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.2

В 2020 году для развития автономных энергетических технологий было принято решение о строительстве международной арктической станции «Снежинка» — круглогодичном и полностью автономном комплексе, создаваемый на базе возобновляемых источников энергии и водородной энергетики. Цель создания МАС «Снежинка» – демонстрация и тестирование российскими и международными партнерами природосберегающих технологий жизнеобеспечения, а также систем «умный дом/поселение», робототехники, телекоммуникаций, медицины, биотехнологий, новых материалов, решений с искусственным интеллектом.

В рамках МАС «Снежинка» для отработки водородных и других низкоуглеродных технологий в условиях изолированных арктических поселений создается водородный полигон. Полигон состоит из технологических решений по производству водорода (электролизеры различных типов), хранению и транспортировке (металлогидридные накопители, хранение водорода в сжиженном и компримированном до 500 бар виде и в виде аммиака с его дальнейшим дегидрированием) и использованию водорода в энергетике (твердополимерные топливные элементы, конвенциональный и каталитический водородные котлы) и на транспорте (водородные вездеход и поисково-спасательные беспилотные летательные аппараты). Будет создана монтажно-испытательная площадка, оснащенная необходимым оборудованием для инжиниринга и тестирования водородных и других низкоуглеродных систем.

Основные работы по полигону должны быть завершены до конца 2023 года, а в 2024 году после пуска первой очереди МАС «Снежинка» технологические разработки в арктическом контейнерном исполнении должны быть перемещены за полярный круг.

Экспресс-метод измерения параметров кроссовера для галогенатных источников тока

Д.В.Конеv^{1,2,3}, О.И.Истакова¹, М.А.Воротынцев^{1,2,3}

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

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

Express method to measure crossover parameters for halogenate power sources

D.V.Konev^{1,2,3}, O.I.Istakova¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2,3}

¹ *Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

² *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

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

e-mail: mivo2010@yandex.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.3

Ion-exchange membrane are widely used as separators of various types of chemical power sources, in particular redox flow batteries (RFB). Their principal characteristics for such applications are related to crossover of components between half-cells which are determined both by the distribution constants of these species at the membrane/solution boundary, K , and by their transport rate inside membrane, D .

Traditional procedures based on their transmembrane transfer between two compartments (H-cells) require long-term experiments.

A faster approach is based on measurements of the flux of a gas or solute electroactive component through membrane from its feed space towards a porous or mesh electrode pressed to its surface where it reacts under transport-limited conditions. The electrode is polarized owing to counter and reference electrodes located inside the same compartment filled in electrolyte solution so that transmembrane transport takes place without imposed electric field inside membrane. Rapid addition of the reacting component into the feed camera leads to a non-stationary current; its registration allows one to determine its K and D values. This method requires to use specially arranged laboratory equipment.

In some other studies the electrode surface is covered by a thin membrane layer (e.g. of Nafion) deposited from a corresponding precursor solution. Such modified electrode can be immersed into solution of the component under consideration, with subsequent registration of steady-state or non-stationary current. Each measurement needs generally to prepare a new film-coated electrode.

We have proposed to determine the crossover parameters, K and D , of any electroactive species from measurements of its non-stationary discharge current at disk electrode through an ion-exchange membrane which is pressed mechanically to the electrode surface while the external membrane surface is in contact with solution containing dissolved species. Unlike the above quoted studies the membrane space is filled with species from solution up to its equilibrium concentration prior to the potential step to the value ensured the non-stationary diffusion-limited transport of species from solution towards electrode surface through membrane. After the steady-state current has been achieved the electrode potential may be changed in stepwise manner in order to induce the backward transformation of the product of the former redox reaction.

Theoretical analysis has provided us with analytical expressions for the current variation

which may be used to determine both the distribution constant of the initial species and the diffusion coefficients of the species and of its reaction product.

Feasibility of the proposed method has been demonstrated on the transmembrane (Nafion) transport of halide ions, X^- ($X = \text{Br}$ or Cl) induced by their electroreduction at electrode surface into the corresponding halogen molecules, X_2 , followed by the backward electrooxidation of X_2 molecules to X^- anions. Treatment of these experimental data for non-stationary current has given such crossover parameters: $K(X^-)$, $D(X^-)$ and $D(X_2)$ for various external aqueous solutions containing H_2SO_4 and additions of HX or NaX .

Сухая аэрозольная печать наночастицами металлов и оксидов с управляемыми размерами

В.В. Иванов, К.М.Хабаров, М.Нуралдин, А.А.Лизунова, О.В.Серая, Э.М. Филалова

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

Dry aerosol printing with size-controlled metal and oxide nanoparticles

V.V. Ivanov, K.M. Khabarov, M. Nouraldeen, A.A.Lizunova, O.V.Seraya, E.M. Filalova

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

e-mail: ivanov.vv@mipt.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.4

Предложен оригинальный подход в аэрозольной печати без использования чернил, базирующийся на применении в качестве источника наночастиц газоразрядного источника аэрозолей [1]. Наночастицы синтезируются непосредственно перед использованием в импульсно-периодических процессах электрического разряда в проточном газе между электродами из требуемого материала. Аэрозольный поток наночастиц фокусируется и доставляется на обрабатываемую поверхность, частицы осаждаются в сухой форме без растворителя.

Сильной стороной данного подхода является совмещение в едином устройстве трех одновременно протекающих процессов: газоразрядного получения, локальной аэрозольной доставки и локального лазерного спекания наночастиц на подложке. Для реализации технологии в состав аэрозольного принтера входят: аэрозольный технологический модуль для получения и фокусировки потока наночастиц, лазерно-оптический технологический модуль для локального спекания массивов наночастиц на подложке, модуль защитной атмосферы для обеспечения процессов печати в бескислородной среде, координатно-кинематический модуль для осуществления взаимного перемещения и позиционирования рабочего инструмента и изделия, модуль управления. Новизна решений заключается в объединении процессов доставки вещества (наночастиц) и энергии (лазерного излучения) с целью создания функциональных микро-размерных компонентов на поверхности подложки.

В последние 20 лет многими исследователями разрабатывается метод синтеза наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде, позволяющий получать первичные наночастицы с характерными размерами менее 10 нм. Синтез наночастиц происходит в результате испарения и конденсации электродного материала в процессах импульсного газового разряда в межэлектродном промежутке. Используя электроды из разных проводящих материалов, возможно получать наночастицы металлов, сплавов, полупроводников и их оксидов [2]. Представляется развитие данного метода в направлениях получения наночастиц с высокой энергетической эффективностью, что крайне актуально для использования наночастиц в новых решениях при создании устройств и технологий в электронике и энергетике. Ценность импульсного газоразрядного метода особенно высока для синтеза наночастиц без оксидных модификаций, который происходит в атмосфере чистого аргона [3]. Установлено, что получение неокисленных наночастиц реализуется в импульсно-периодическом газовом разряде при концентрации остаточного кислорода в газовой атмосфере тем меньшей, чем больше энтальпия окисления материала

электрода.

Изучено взаимодействие импульсного наносекундного лазерного излучения с потоком аэрозольных дендритоподобных агломератов металлических наночастиц. В потоке газа частицы представляют собой пространственно-разделенные объекты: их взаимодействие друг с другом и с потенциальными конденсированными средами незначительно. Поглощаемая ими энергия расходуется на нагревание и дальнейшую модификацию с изменением формы и размера. Продемонстрировано, что энергия импульса и эффективность поглощения частиц сильнее влияют на результат спекания в сравнении с частотой следования импульсов.

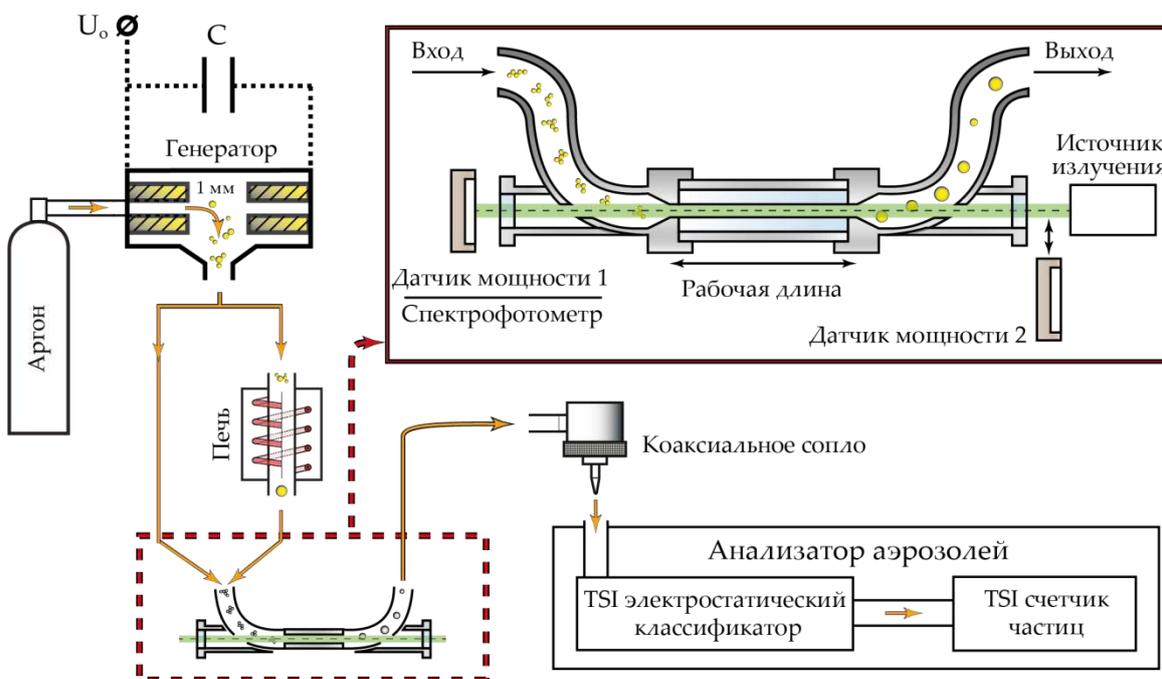


Рисунок 1. Схема аэрозольного принтера: на вставке приведено схематическое изображение ячейки лазерной модификации, совмещающей аэрозольный поток и оптическое излучение, которым опционально может быть лазерное излучение или источник белого света.

В потоке газа исследованы процессы лазерного спекания аэрозольных агломератов наночастиц платины (Pt), золота (Au) и серебра (Ag), полученных в импульсном газовом разряде, под действием наносекундного импульсно-периодического лазерного излучения с длиной волны 1053 нм при плотности энергии импульса, регулируемой в диапазоне до 13 мДж/см², и частотах следования импульсов 50 и 500 Гц [4,5].

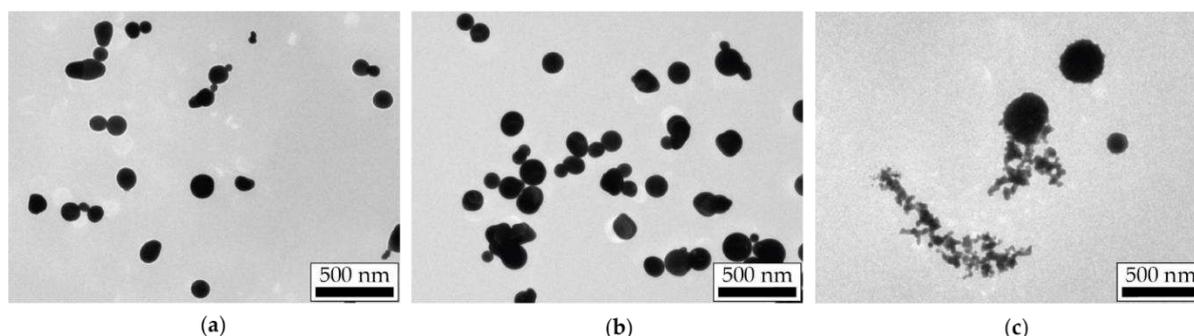


Рисунок 2. ПЭМ изображения агломератов платиновых (а), золотых (б) и серебряных наночастиц (с), модифицированных лазерным излучением с длиной волны 1053 нм с максимальной плотностью энергии на частоте повторения импульсов 500 Гц при расходе аэрозоля 50 мл/мин.

Полная модификация агломератов первичных наночастиц с размерами 150 - 300 нм с их превращением в отдельные сферические наночастицы достигнута только для Pt и Au при плотностях энергии выше 3,5 и 7 мДж/см², соответственно. При этом, Ag наночастицы, обладающие наименьшим коэффициентом экстинкции в ИК области, полностью не модифицируются (Рис. 2). Получены кривые лазерной усадки агломератов наночастиц трех металлов в зависимости от плотности энергии лазерного импульса (Рис.3). Предложена модель, объясняющая процессы усадки агломератов наночастиц особенностями оптического поглощения нанокристаллами разных размеров. Показано, что лазерная Au и Ag модификация идет по двухступенчатому процессу, тогда как Pt по одноступенчатому.

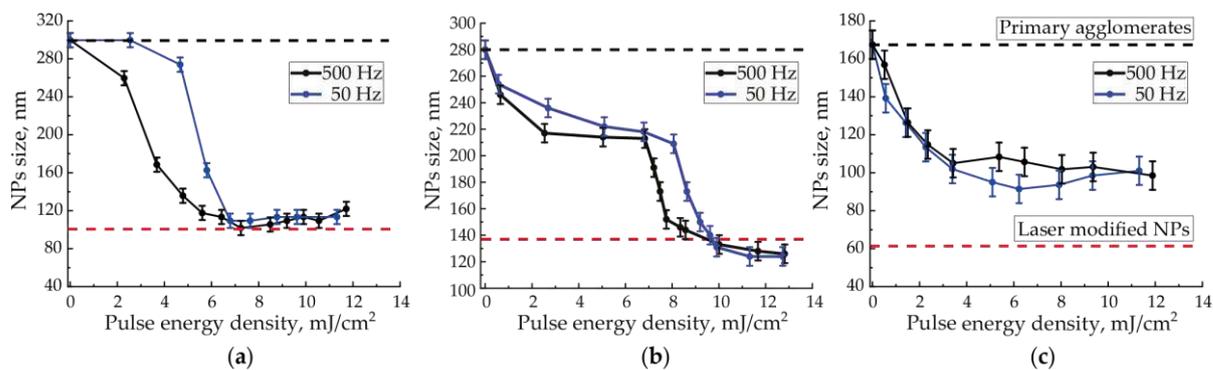


Рисунок 3. Зависимости размера платиновых (а), золотых (b) и серебряных (с) наночастиц на выходе из фокусирующего сопла после ячейки лазерной модификации от энергии импульса лазерного излучения с длиной волны 1053 нм при частотах следования импульса 50 и 500 Гц и расходе аэрозоля 50 мл/мин.

Новая аэрозольная технология аддитивного формирования микрокомпонентов и тонких слоев наночастиц с управляемыми размерами имеет перспективы применений в микроэлектронике, аэрокосмической и медицинской отраслях, и также в водородной энергетике, в частности, для печати каталитических, электродных и электролитических слоев в топливных элементах, электролизерах и топливных процессорах.

Литература

- [1] A.A. Efimov, G.N. Potapov, A.V. Nisan, and V.V. Ivanov, “Controlled focusing of silver nanoparticles beam to form the microstructures on substrates”, *Results Phys.*, N7, pp. 440–443 (2017).
- [2] D. Mylnikov, A. Efimov, V. Ivanov, “Measuring and Optimization of Energy Transfer to the Interelectrode Gaps during the Synthesis of Nanoparticles in a Spark Discharge”, *Aerosol Science and Technology*, vol.53, pp.1393–1403 (2019).
- [3] K. Khabarov, M. Urazov, A. Lizunova, E. Kameneva, A. Efimov, V. Ivanov, “Influence of Ag Electrodes Asymmetry Arrangement on Their Erosion Wear and Nanoparticle Synthesis in Spark Discharge”, *Appl. Sci.*, N11, p.4147 (2021).
- [4] K. Khabarov, M. Nouraldeen, S. Tichonov, A. Lizunova, A. Efimov, V. Ivanov, “Modification of Aerosol Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulsed-Periodic Laser Radiation”, *Nanomaterials*, N11, p.2701 (2021).
- [5] K. Khabarov, M. Nouraldeen, S. Tikhonov, A. Lizunova, O. Seraya, E. Filalova, V.Ivanov, “Comparison of Aerosol Pt, Au and Ag Nanoparticles Agglomerates Laser Sintering”, *Materials*, N15, p.227 (2022).

А.М.Кашин, А.Э.Голодницкий

ООО «Инэнерджи», 115201, Москва, 2-й Котляковский пер., 18

Electrochemical technologies and catalysis for a low-carbon economy

A.M.Kashin, A.E.Golodnitskiy

Inenergy LLC, 2nd Kotlyakovsky per., 18, Moscow, 115201

e-mail: a.kashin@inenergy.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.5

Сформировалась и получает развитие мировая тенденция перехода к безуглеродной экономике, в которой основой новой энергетики становится водород, как первичный энергоноситель. Экологическая чистота водорода делает его привлекательным для покрытия энергетических нужд мегаполисов и крупных городов с высоким удельным энергопотреблением на единицу площади, но главное – водород особенно привлекательный энергоноситель для использования на транспорте, на долю которого приходится большая часть выбросов углекислого газа. Магистральным и, можно сказать, безальтернативным трендом развития водородной энергетики является использование наиболее эффективного способа применения водорода для производства электроэнергии – технологии топливных элементов (ТЭ), в сочетании с другими электрохимическими технологиями (ЭХТ) – накопления электроэнергии и производства самого водорода.

Отечественная электрохимическая наука была одной из сильнейших в мире и, несмотря на снизившуюся на рубеже веков активность, в последние годы нарастила свой научно-технический потенциал в области ЭХГ, хотя и приобрела зависимость от поставок ряда материалов и комплектующих зарубежных производителей.

В сложившейся геополитической ситуации нам уже не приходится уповать на сотрудничество с многими традиционными зарубежными партнерами, но это не в коей мере не означает, что надо инвестировать в технологическую отсталость – необходимо инвестировать в завтрашний день, но при этом в развитии придется рассчитывать только на собственное научно-техническое и технологическое сопровождение и создавать в России производство замкнутого цикла – от переработки сырья для производства топливных элементов до изготовления конечной продукции, на высокоавтоматизированных промышленных предприятиях, обеспечивающих массовое производство продукции с минимальными издержками, высокую эффективность и надежность.

Рынок развитых стран в плане импорта и экспорта для нас на долгие годы радикально сузился, но рынки неприсоединившихся к санкциям стран, в которых проживает более трех четвертей населения Земли, остается доступным. И в этой ситуации необходимо структурно переориентироваться – создавать кооперацию там, где ранее мы видели конкуренцию, с удвоенной энергией продолжать заниматься в области ЭХТ тем, чем мы занимались все последние годы. И отправной базой для движения вперед станет созданный нами задел и приобретенные навыки решения сложных задач. При этом нужно оставаться реалистами и отдавать себе отчет, что разработка новых ЭХТ мирового уровня является серьезным вызовом для отечественной науки и промышленности и потребует значительных ресурсов и организационных мероприятий

Создано не мало – в части водород-воздушных низкотемпературных топливных элементов у нас есть достижения в разработке собственных полимеров для протонобменных мембран, конкурентоспособных с доминирующими на рынке

мембранами «Nafion», разработаны собственные катализаторы, серийно изготавливаются мембранно-электродные блоки, батареи топливных элементов и сами ЭХГ собственной разработки.

Для высокотемпературных ЭХГ с ТОТЭ разработаны отечественные технологии производства батарей топливных элементов – планарной и микротрубчатой конструкции, при этом все же осталась зависимость от поставок сырья для их изготовления из неприсоединившихся к санкциям стран, которая также может быть преодолена организацией производства в России.

Сдерживающим фактором развития технологий и организации собственного производства является неразвитость рынка, ограничивающего возможности возврата инвестиций в требующееся технологическое оборудование. К примеру, нам было нерентабельно создавать у себя линию по отливке протонообменных мембран – существенно дешевле было отдавать свой полимер в качестве давальческого сырья для производства мембран иностранному серийному производителю в отсутствие отечественного. Подобная ситуация складывается и с производством других комплектующих ЭХГ. Кроме того, ряд материалов и вспомогательного оборудования для производства ЭХГ не имеют отечественных аналогов. Это касается управляющей и силовой электроники, преобразователей напряжения, воздушных компрессоров – вопросы их разработки и производства требуют комплексных решений с отечественной промышленностью, чем, к чести сказать, активно занялись федеральные органы исполнительной власти и крупнейшие компании-потребители оборудования. Не остаемся в стороне и мы – сформированы перечни материалов и оборудования, требующие импортозамещения, ведется активный поиск заинтересованных отечественных организаций и иностранных производителей, не присоединившихся к антироссийским санкциям. Так, в части импортозамещения металлических биполярных пластин жидкостного охлаждения к разработке технологии и организации производства приступила «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» – уральский производитель изделий из титана. Активно взялась за создание отечественного электронного оборудования НПП «ИТЭЛМА» – ведущий разработчик и производитель электрооборудования для автомобилей.

В части создания установок получения водорода небольшой производительности для заправочной инфраструктуры консорциумом отечественных организаций успешно ведутся разработки топливных процессоров конверсии углеводородов в водород с выделением из смеси водородсодержащих газов, получаемых в процессе конверсии, водорода требуемой чистоты и улавливаем образующегося углекислого газа или углерода для использования их в качестве товарного продукта (получение «голубого» и «бирюзового» водорода). Разработаны с возможностью постановки на производство на имеющихся мощностях катализаторы паровой конверсии природного газа и монооксида углерода, сорбенты для выделения водорода из водородсодержащей смеси методом короткоциклового адсорбции. ООО «МЕВОДЭНА» разработана и апробирована уникальная технология выделения сверхчистого водорода с использованием мембран из непалладиевых сплавов на основе ванадия – существенно более производительная и дешевая относительно палладиевых мембран. Рядом отечественных разработчиков ведутся работы по созданию установок пиролиза метана, пожалуй, ключевая проблема здесь – получение на выходе углерода товарного качества.

Теперь, собственно, о рынках электрохимических технологий на примере портфеля проектов, находящихся в различных стадиях проработки и реализации в ООО «Инэнэрджи», выполняемых в интересах крупнейших отечественных производителей техники и эксплуатирующих организаций. В первую очередь это водородные энергетические установки с топливными элементами (ВЭУ) для различных видов автомобильного, железнодорожного, водного и воздушного транспорта.

В сегменте дорожных транспортных средств в процессе выполнения находится ОКР ВЭУ для городского водоробуса, завершающаяся в этом году поставкой опытного образца

для эксплуатационных испытаний, и ВЭУ для автомобиля представительского класса.

Для рельсового транспорта в рамках Соглашения ОАО «РЖД», АО «Группа Синара» и АО «РОСНАНО» о сотрудничестве в сфере разработки транспортных систем на водороде с использованием гибридных силовых установок на базе топливных элементов совместно с литий-ионными аккумуляторными батареями ведутся разработки ВЭУ для магистрального локомотива для полигона БАМ и для маневрового локомотива. По запросам заказчиков проработаны технические предложения ВЭУ для межрегионального электропоезда с автономным ходом, моторвагонного электроподвижного состава (В-поезд для Сахалина), пассажирских вагонов локомотивной тяги с автономной системой электро- и теплоснабжения, путеукладочного поезда, поезда для детских железных дорог, городского трамвая, ВЭУ для стационарных объектов железнодорожной инфраструктуры. Поставлен заказчику – ОАО «РЖД», Лабораторный комплекс «Водородный кластер», предназначенный для исследования режимов работы ЭУ с ЭХГ и накопителями электроэнергии.

За последнее время также разработаны технические предложения на ВЭУ с накопителями электроэнергии по техническим требованиям ОАО «БЕЛАЗ» для 90-тонного карьерного самосвала, для прогулочного судна по техническим требованиям ОСК, для винтокрылого летательного аппарата по техническим требованиям ООО «ВР-технологии», ВЭУ мегаваттного класса стационарного назначения по техническим требованиям ОДК.

В части ЭХГ с ТОТЭ в завершающей стадии разработки находится проект создания типоряда портативных автономных источники энергии с микротрубчатыми ТОТЭ на природном газе или пропане мощностью 100 – 1 000 Вт «ТОПАЗ».

Все сказанное свидетельствует о том, что задача развития полностью отечественных электрохимических технологий и организации промышленного производства является актуальной и, пусть и трудно, но практически реализуемой задачей.

Планарные твердооксидные топливные элементы с металл-поддерживающим слоем и монополярной коммутацией

М.Н.Левин^{1,2}, И.С.Ерилин¹, И.Н.Бурмистров¹

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

²ООО «ИНЭСИС» ГК ЭФКО, Москва, Овчинниковская набережная, д.20а

Planar Monopolar-connected Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells (MMS-SOFC)

M.N.Levin^{1,2}, I.S.Erilin¹, I.N.Burmistrov¹

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

²*LLC "Innovative Energy Systems" (INESIS) EFKO Group of Companies, Moscow, Ovchinnikovskaya naberezhnaya, 20*

e-mail: levinmn@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.6

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с металл-поддерживающим слоем считаются третьим поколением ТОТЭ (первое поколение – ТОТЭ с несущим электролитом, работающие при 850-1000 °С, второе поколение – ТОТЭ на несущем аноде, работающие при 750-850 °С). ТОТЭ на несущей металлической основе работают при 600-650 °С (температурный диапазон сохранения эффективности внутреннего риформинга и приемлемого КПД), что обеспечивает возможность многократных циклов быстрого запуска и останова без существенной потери КПД. Ввиду того, что снижение рабочей температуры ТОТЭ позволяет расширить набор материалов для изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ), токосъемов и герметизации стеков, а также повысить надежность и срок службы за счет замедления процессов деградации, считается, что разработка MS-SOFC является существенным шагом к массовому производству и использованию ТОТЭ.

В докладе представлены текущие результаты разработки конструкции и технологических основ ТОТЭ с металлическими опорными слоями и монополярной коммутацией, а именно:

- конструкции ТОТЭ с несущими металлическими слоями и монополярной коммутацией;
- результаты моделирования газотранспортных процессов, электропереноса, тепловых полей и эффективности ТОТЭ на опорном металле в зависимости от конструкции и способа коммутации;
- технологии изготовления планарных пористых слоев из порошков ферритных сплавов в качестве несущих подложек для МЭБ, а также формирования анодных, электролитных и катодных слоев МЭБ на основе аэрозольного, магнетронного нанесения и трафаретной печати, соответственно;
- малоразмерный стек ТОТЭ с монополярной коммутацией, осуществленной лазерной сваркой металлических опорных слоев вне рабочей площади МЭБ.

Предложены патентоспособные конструкции ТОТЭ с опорными металлическими слоями и способы их изготовления. В качестве прототипа использованы ранее запатентованные конструкции ТОТЭ с напечатанными на 3D-принтере керамическими каркасными пластинами и монополярной коммутацией (Патент РФ2750394, 28.06.2021). Элементы конструкции, поясняющие устройство и работу ТОТЭ на планарном пористом

металле и стека с монополярной коммутацией, показаны на рис.1-2. Повторяющийся в стеке фрагмент (рис.1) содержит два металлических пористых слоя (1) со спрессованной кромкой (2), вваренные в металлические контуры (3, 5) и разделенные металлической деталью (4) с топливными каналами. Металлические детали (3,4,5) свариваются между собой и с двумя пористыми слоями (1), служащими несущими подложками для формирования МЭБ, образуя повторяющийся фрагмент стека ТОТЭ с едиными топливными каналами для двух МЭБ с обращенными друг к другу анодами, предназначенный для монополярной коммутации в стеке.

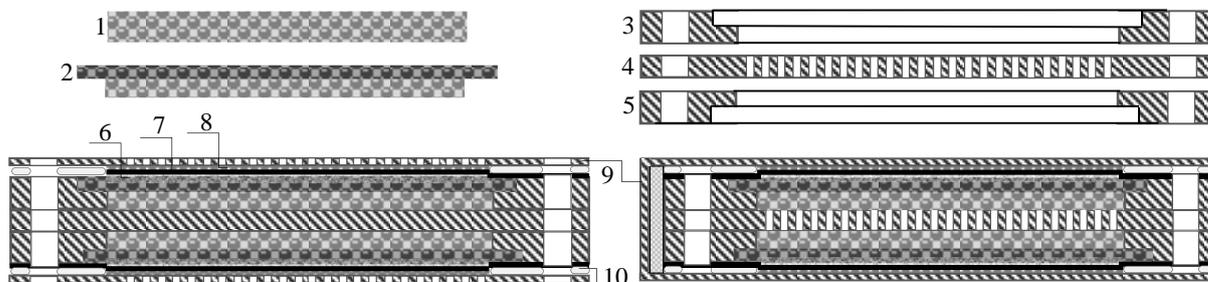


Рисунок 1 – Поперечные сечения элементов, формирующих повторяющийся фрагмент в стеке ТОТЭ с монополярной коммутацией: 1 – опорная подложка из пористого металла, 2 – спрессованный край подложки 1; 3,5 – держатели для подложек 1; 4 – металлическая деталь с топливными каналами; 6,7,8 – анод, электролит, катод МЭБ; 9 – тонкая металлическая лента для токосъема с катода с каналами для подачи воздуха; 10 – герметизирующие прокладки.

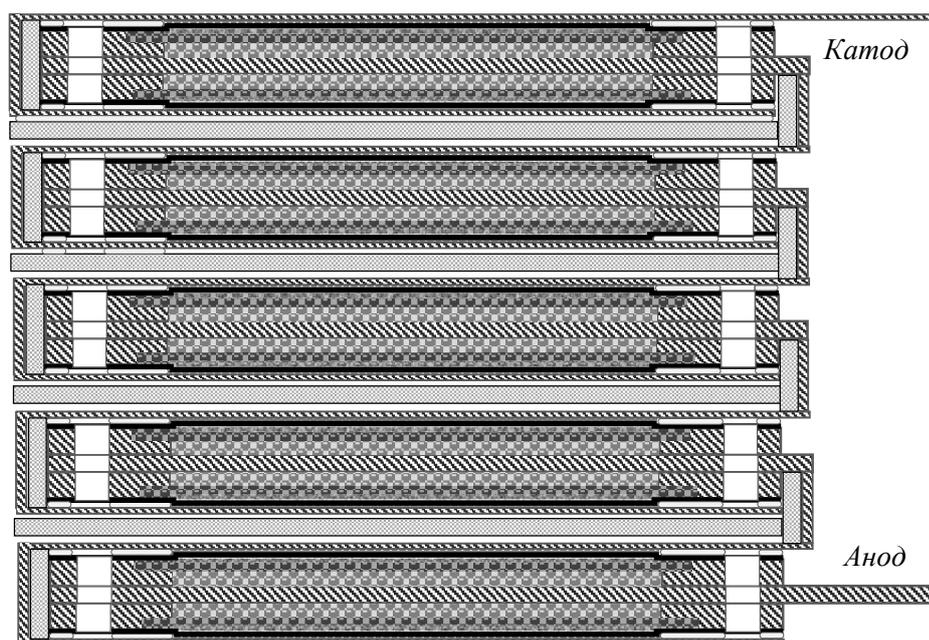


Рисунок 2 – Поперечное сечение стека ТОТЭ с МЭБ на планарных опорных подложках из пористого металла с монополярной коммутацией. Показаны сквозные вертикальные каналы для подачи топлива (водорода).

Ниже описана технология изготовления лабораторного образца МЭБ для проверки работоспособности выбранной концепции.

В качестве опорного слоя ТОТЭ на несущем металле были использованы пористые металлические диски диаметром 21 мм. Их изготавливали методом одноосного прессования из порошка металла состава X17H2 (АО Полема, Россия) с последующим отжигом в вакууме при температуре 1100 С. Полученные диски толщиной 0,5-1 мм обладают хорошо спеченной структурой при сохранении развитой магистральной

пористости (рис.3а).

На поверхность полученных подложек осаждали композиционный анодный слой состава Ni-GDC ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$) методом ударного аэрозольного осаждения в вакууме (AD). Данный метод позволяет сформировать микропористую структуру с развитой трехфазной границей и хорошей адгезией как внутри слоя, так и к поверхности несущей металлической подложки (рис.3b). Стоит отметить, что формирование анодных слоев аэрозольным методом не требует нагрева подложки и использования органических связующих. Выбор пористого металла в качестве несущего слоя существенно ограничивает использование нагревов в воздушной атмосфере, поскольку приводит к образованию непроводящих окислов на его поверхности.

Для формирования электролитического слоя GDC на поверхности осажденного анода был использован метод магнетронного напыления. На рис.3с приведено SEM-изображение поверхности сформированного электролитического слоя. Полученный тонкопленочный электролит показывает высокую плотность и хорошую адгезию к композитной анодной основе (рис.3d). Наблюдаемый на начальном этапе формирования столбчатый рост пленки нивелируется при увеличении толщины напыляемого слоя более 3 мкм.

Двуслойный катод на основе LSCF ($(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}$) наносили методом трафаретной печати без предварительного спекания. Высокая взаимная адгезия осажденных слоев позволяет исключить промежуточные технологические отжиги и проводить формирование структуры электродных слоев и внутренних интерфейсов изготовленного элемента во время запуска ТОТЭ при кратковременном начальном нагреве до 900-1000 °С.

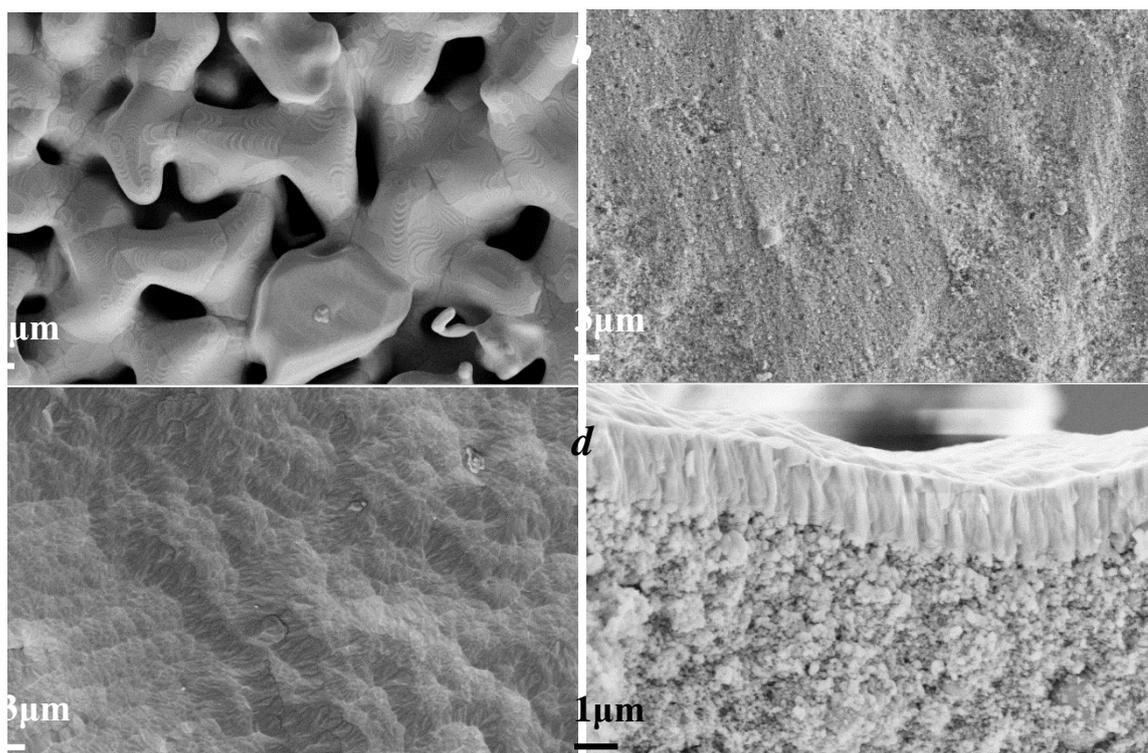


Рисунок 3 – SEM-изображение поверхностей пористой несущей подложки (a), анодного слоя, сформированного AD-методом (b), GDC-электролита (c) и поперечного сечения границы «анод | электролит» (d).

Термическая стабильность структуры и транспортных характеристик кристаллов диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и редкоземельных элементов

Е.Е.Ломонова¹, Д.А.Агарков², М.А. Борик¹, С.И.Бредихин², А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына², Ф.О.Милович^{1,4}, В.А.Мызина¹, П.А.Рябочкина³, Н.Ю.Табачкова^{1,4}

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38*

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

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

⁴*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 г.Москва, Ленинский пр., 4*

Thermal stability of the structure and transport characteristics of zirconia crystals co-doped with scandia and oxides of rare earth elements

E.E.Lomonova¹, D.A.Agarkov², M.A.Borik¹, S.I.Bredikhin², A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna², F.O.Milovich^{1,4}, V.A.Myzina¹, P.A.Ryabochkina³, N.Yu.Tabachkova^{1,4}

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow119991, Vavilova st. 38, Russia*

²*Osipyanyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyanyan, 2, Russia*

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

⁴*National University of Science and Technology MISiS, Moscow 119049 Leninskii pr. 4, , Russia*

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.7

Создание источников энергии на основе электрохимических генераторов с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ) играет большую роль для обеспечения автономного питания объектов инфраструктуры народного хозяйства, транспорта, бытовых нужд населения, и обороноспособности страны. Одним из традиционных твердых электролитов, используемых в этих установках, является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. В последние годы большое внимание было уделено исследованию материалам на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, проводимость которого в сравнении с диоксидом циркония, стабилизированным оксидами иттрия или оксидами редкоземельных элементов, самая высокая. Однако скандием стабилизированный оксид циркония испытывает деградацию (старение) фазовых, структурных и транспортных характеристик в процессе эксплуатации при рабочих температурах. Для повышения устойчивости структуры и фазового состава, обеспечивающих длительную стабильность транспортных характеристик при повышенных температурах, в состав твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ вводят дополнительные примеси оксидов иттрия и редкоземельных элементов.

Вопросы, связанные с высокотемпературной деградацией, остаются до сих пор актуальными. Механизм деградации зависит от состава твердых растворов на основе диоксида циркония. Термическая устойчивость высокотемпературного кубического твердого раствора с высокой электропроводностью зависит от вида стабилизирующей и легирующих примесей и их концентрации. Для керамических материалов аналогичного

состава не ясны вопросы, связанные с разделением вкладов деградации объемной проводимости и зернограничной проводимости в общую деградацию твердого электролита при высоких температурах. Использование монокристаллических образцов для исследования облегчает изучение механизма деградации по сравнению с исследованием поликристаллических (керамических, пленочных) материалов того же состава, исключая влияние процессов, происходящих на границе зерен, а также процессов рекристаллизации при термообработке, способных вызвать изменение их особенностей микроструктуры. Таким образом, можно выяснить вопрос о фазовой стабильности и сохранении транспортных характеристик для объемной проводимости в зависимости от его состава, оптимизировать тем самым состав твердого электролита и для других видов материалов, включая керамические и пленочные.

В настоящей работе исследуется стабильность фазового состава и транспортных характеристик монокристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$, где $\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$, $x=0,08-0,10$, $y=0-0,01$, в условиях термообработки на воздухе при температуре 1000°C в течение 400 часов, а также сравнение результатов ресурсных испытаний образца состава $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ и монокристаллических образцов составов 8YSZ и $10\text{Sc}1\text{YSZ}$.

Фазовый состав кристаллов до и после отжига определялся методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Изменения в локальной структуре исследовались спектральными методами при введении в кристаллы ионов Eu^{3+} в качестве зонда. Отжиг кристаллов при температуре 1000°C в течение 400 ч на воздухе привел к увеличению количества ромбоэдрической фазы в кристаллах $10\text{Sc}1\text{YbSZ}$, $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$. В кристаллах $9\text{Sc}1\text{CeSZ}$ отмечено появление наряду с тетрагональной фазой ромбоэдрической фазы, и изменение степени тетрагональности структуры в кристаллах $8\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Tb}$), $9\text{Sc}1\text{GdSZ}$. В кристаллах $9\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Yb}$), $10\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) фазовый состав после отжига не изменился. Изменения величины удельной электропроводности после отжига практически отсутствовали для кристаллов составов $9\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Yb}$), $10\text{Sc}1\text{TbSZ}$. Отмечено изменение локальной структуры кристаллов ($8-9$) $\text{Sc}1\text{CeSZ}$ и связанное с ней снижение электропроводности твердого электролита. Таким образом, изменение, как локальной кристаллической структуры, так и фазового состава при термообработке может привести к деградации транспортных характеристик твердого раствора.

Ресурсные испытания в течение 2600 часов при 1123 K кристаллов 8YSZ показывают, что деградация этих кристаллов начинается после 200 часов выдержки и выходит на постоянное значение $\sim 0,020\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. Для кристаллов $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ ресурсные испытания в течение 6500 часов показали, что происходит снижение удельной электропроводности от $0,154\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $\sim 0,105\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ после 3000 часов выдержки. Дальнейшее уменьшение проводимости отмечено после 4000 часов выдержки, и окончательное значение проводимости составляет $0,055\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. Наибольшую стабильность транспортных характеристик при ресурсных испытаниях в течение 4800 часов показали кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$, для которых значения удельной электропроводности сохранились практически неизменными. В процессе испытаний отклонения от исходной величины ($0,178\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) составляли не более 3%. При одинаковом времени ресурсных испытаний (2650 часов) проводимость кристаллов 8YSZ сохраняется ниже проводимости кристаллов $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ и $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ и со временем эта разница только увеличивается. Таким образом, наибольшую удельную электропроводность и стабильность транспортных характеристик среди исследованных кристаллов показали кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$.

А.П. Немудрый

ИХТТМ СО РАН, 630090 г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Perovskites with mixed conductivity as nanostructured ferroelastics

A.P. Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 630090, Novosibirsk, Kutateladze 18

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.8

Перовскитоподобные оксиды со смешанной ионной (кислородной) и электронной проводимостью (СИЭП) являются перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и т.д. [1]. На сегодняшний день лучшими транспортными свойствами обладают нестехиометрические кубические перовскиты. Исходными материалами, составляющими основу разнообразия кубических перовскитов, являются кобальтит и феррит стронция: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SC) и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SF). Необходимость использования СИЭП перовскитов на основе SC и SF в различных технологических процессах требует целенаправленной модификации их функциональных свойств, в том числе дальнейшего повышения устойчивости в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода и содержащей CO_2 , подавления фазового перехода («перовскит-браунмиллерит» в SC и SF, которые разрушают материалы в условиях эксплуатации и снижают потоки кислорода. Для целенаправленного воздействия на функциональные свойства СИЭП перовскитов на основе SC и SF необходимо учитывать принадлежность кобальтита и феррита стронция (и их производных) к классу сегнетоэластиков, что предполагает двойникование в ходе фазовых превращений «перовскит-браунмиллерит» (с изменением точечной симметрии), при этом двойники могут переориентироваться под действием внешних нагрузок [2].

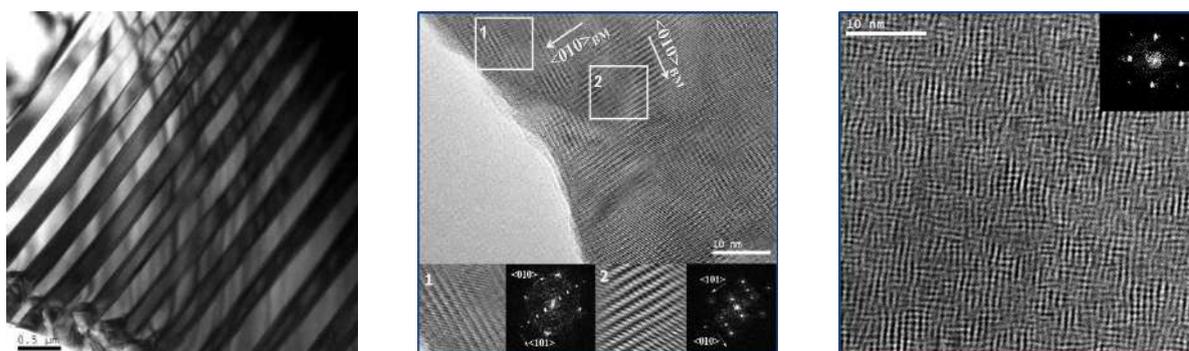


Рисунок 1 – Зависимость размера 90° двойников $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации (x) допанта (Ta), x=0; 0.07; 0.1.

В работе показано, что допирование сегнетоэластичных перовскитов на основе SC и SF высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) приводит к уменьшению размеров двойников от сотен микрон до нанометров (рис. 1). Это приводит к размытию фазовых переходов (рис. 2) и улучшению транспортных характеристик.

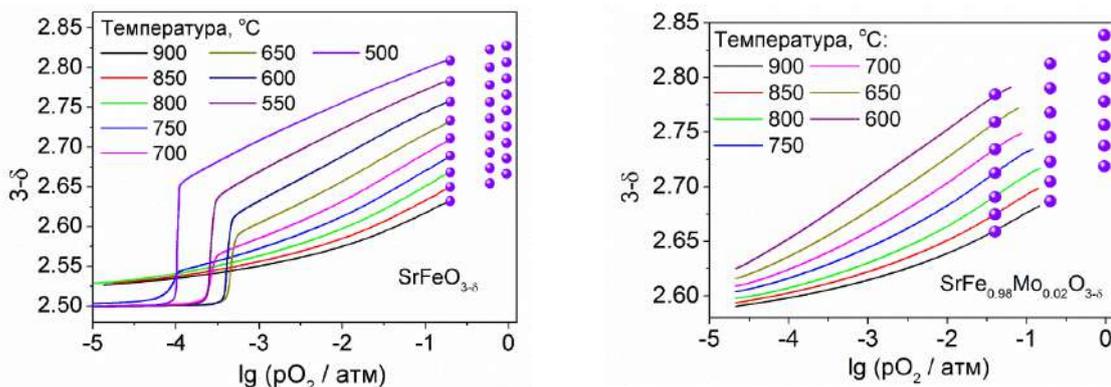


Рисунок 2 – Размытие фазового перехода перовскит-браунмиллерит при допировании SF 2% Mo.

Одновременно допирование высокозарядными катионами позволяет: (1) повысить химическую стабильность материалов при низком pO_2 за счет стабильной степени окисления допанта (V, VI); (2) поддерживать высокие потоки кислорода за счет наноструктурирования перовскитного материала (рис. 3); (3) уменьшить деградацию мембранных материалов в атмосфере CO_2 за счет кислотных свойств высокозарядных катионов (рис. 4);

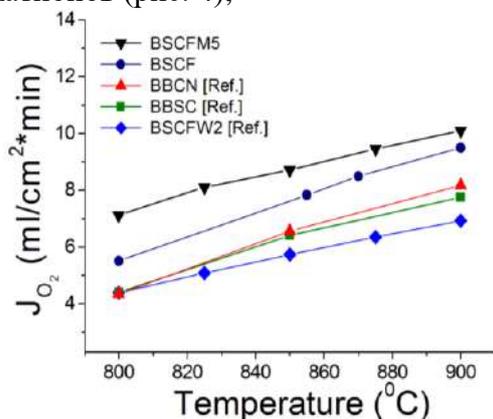


Рисунок 3 – Температурная зависимость потоков кислорода через микротрубчатые мембраны на основе перовскита BSCF, допированного Mo/W, в аналогичных условиях ($J_{He} = 90 \text{ mL/min}$, $P_1 = 0.21 \text{ atm}$):

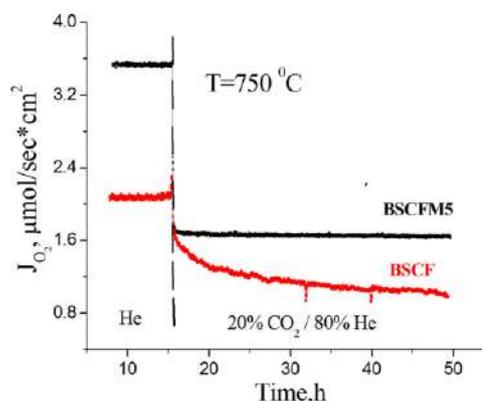
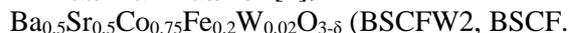
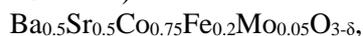


Рисунок 4 - Зависимость от времени потоков кислорода через полволоконные мембраны BSCFM5 и BSCF в присутствии CO_2 при 750°C .

(4) повысить электронную проводимость СИЭП оксидов при низком pO_2 путем стабилизации степени окисления (II) для В-катионов ($V=Co, Fe$); (5) катализировать процессы, например, превращения метана в синтез-газ и димеризации в этан непосредственно на поверхности кислород-проницаемых мембран

Литература

- [1] M.A. Pena, J.L.G Fierro. "Chemical structure and performance of perovskite oxides", *Chem. Rev.*, vol.101, 1981-2017, (2001).
- [2] E.K. Salje, "Phase transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals", Cambridge University Press, 199.
- [3] Z. Wang, Y. Kathiraser, T. Soh, S. Kawi, "Ultra-high oxygen permeable BaBiCoNb hollow fiber membranes and their stability under pure CH_4 atmosphere", *J. Membr. Sci.* vol. 465, 151–158, (2014).

[4] J. Sunarso, S. Liu, Y.S. Lin, D. da Costa, “*High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport*”, *Energy Environ. Sci.* vol.4, 2516–2519, (2011).

Разработка промышленной магнетронной технологии изготовления электродов электрохимических устройств с протонообменной мембраной

С.И.Нефедкин, А.В.Рябухин, В.Е.Елецких, Р.Г.Болдин, М.А.Климова

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

Development of an industrial magnetron technology for the manufacture of electrodes for electrochemical devices with a proton-exchange membrane

S.I.Nefedkin, A.V.Ryabukhin, V.E.Eletsikh, R.G.Boldin, E.E.Kryuchkova, M.A.Klimova

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

e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.9

Крупномасштабное производство «зеленого водорода» связывают с технологией электролиза воды и масштабным использованием электрической энергии возобновляемых источников энергии, в первую очередь крупных ветровых и солнечных электростанций. В 2030 г. установленная мощность ветрогенерации согласно прогнозам, достигнет в мире около 2 000 ГВт, а ее доля в структуре мировой электрогенерации существенно возрастет. Трендом развития является размещение офшорных ветропарков и увеличение единичной мощности ветрогенераторов.

В Европе, например в Нидерландах (Роттердам) компания GE Renewable Energy запустила ветряную турбину Haliade-X 14 мощностью 14 МВт. Крупнейшая в мире прибрежная ветряная электростанция Hornsea 2 в Великобритании будет обеспечивать электроэнергией более 1,3 млн домов. Проблема ветрогенераторов заключается в неравномерности поступления ветра и, следовательно, неравномерности графика вырабатываемой электроэнергии. Как правило парки ветрогенераторов сегодня работают в энергосистеме с электрическими сетями, в которых идет перераспределение нагрузки среди сетевых потребителей. Евросоюз поставил задачу повысить долю вырабатываемой электроэнергии от ВИЭ с 19,7% в 2019 г до 45% в 2030 %. При этом будет производиться 10 млн тонн «зеленого» водорода и если это электролизный водород, то это соответствует примерно 2 ГВт мощности. Таким образом, доля «зеленого» электролизного водорода для его использования на транспорте, в химических технологиях и коммунальном хозяйстве будет зависеть от доступности и эффективности электролизного оборудования. В применении с ветрогенераторами электролизное оборудование выступает в качестве зависимого потребителя электрической энергии и его коэффициент использования установленной мощности (КИУМ) зависит и совпадает с КИУМ самого ветрогенератора. Требования к электролизному оборудованию в таком приложении должны включать возможность его работы в широком диапазоне подводимых мощностей (0–150 % от номинальной мощности) и, кроме того, иметь высокую приемистость при изменении нагрузки. Безусловно важной задачей является правильный выбор типа электролизера. Высокотемпературные электролизеры (Solid Oxide electrolysis, SOE), имеют наименьшие затраты электроэнергии на производство единицы водорода, но сегодня более дорогие и не отвечают требованиям в режимах переменных нагрузок и режиме «остановка». Традиционные щелочные электролизеры (Alkaline water electrolysis, AWE) имеют меньшую стоимость, могут работать при отрицательных температурах, однако по таким важным параметрам как материалоемкость, компактность, экономичность, приёмистость они

уступают электролизерам с протонообменной полимерной (PEM water electrolysis, PEM WE). PEM WE электролизеры реализуют высокие плотности тока (более 1 A/cm^2) при относительно низких напряжениях (до 1.8 В), хорошо поддаются регулированию при изменении мощности, однако требуют использования катализаторов на основе металлов группы платины. На катоде — это прежде всего платина и палладий. На аноде — это иридий, рутений. Заложка катализатора в случае приложений PEM WE выше, чем в PEM FC и на аноде составляет $5\text{--}10 \text{ мг/см}^2$ для обеспечения ресурса. Если стоимость катализатора в энергоустановке PEM FC составляет около 30%, то в PEM WE эта доля еще выше. Реальной альтернативы иридию пока не найдено. В работе [1] показано, что перенапряжение η реакции выделения кислорода (РВК) связано с величиной энтальпии перехода низшего оксида металла в высшие оксиды (ΔH) экстремальной зависимостью для различных оксидов металлов. Причем минимальное перенапряжение η соответствует значением ΔH перехода оксидов иридия и рутения. Ряд каталитической активности для РВК следующий: $Ru \approx Ir > Pd > Rh > Pt > Au > Nb$. Иридий сегодня очень дорог (примерно в 6 раз дороже платины) и актуальной задачей является снижение стоимости анода PEM WE без изменения каталитических и эксплуатационных свойств за счет применения функциональных разбавителей. Например, молибден в примерно 1500 раз, а титан в 15 000 раз дешевле иридия. Предпочтительной технологией является промышленная одностадийная магнетронная технология нанесения каталитических слоев на пористый титановый коллектор из мишени функционального разбавителя (например Mo, Zr, Cr, Ti) с вставками иридия и рутения. Такая промышленная технология уже реализована для получения функциональных покрытий на основе нитридов на титановые биполярные элементы энергоустановки кило- ватного класса PEM FC [2]. При распылении составных мишеней важно учитывать особенности и коэффициенты распыления компонентов катализатора [3]

В применении анода PEM WE каталитическая группа катализатор–разбавитель формируется в результате совместного распыления компонентов в среде плазмообразующего и реакционного газа, конденсации и взаимодействия потоков атомного пара на носителе. Это позволяет не только сохранять каталитическую активность иридия, но и снизить его загрузку в электрод, придавая при этом ему новые качества. Существует большое количество возможностей таких процессов, которые требуют исследования каталитических, структурных и функциональных характеристик.

Механизм реакции выделения кислорода (РВК) на аноде PEM WE до конца еще не изучен. Однако показано, что он предпочтительно идет в 2 стадии. Первая стадия концентрируется на активных центрах адсорбции кислородсодержащих соединений (поверхностных оксидах, гидроокисей или оксигидратах) и их число характеризуется адсорбционными токами при хемосорбции кислорода. Вторая стадия депротонизации поверхности идет по электрохимическому механизму и имеет Тафелевский наклон, который определяет кинетику РВК при высоких потенциалах.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) синтезированных в магнетроне Ir-Mo анодов ($m_s = 0,324 \text{ мг/см}^2$), а также анодные вольтамперограммы. Часть образцов затем термообработаны на воздухе при различных температурах. Как видно из рис. 1-а, синтезированные в магнетроне образцы Ir-Mo имеют высокие адсорбционные токи в анодной области потенциалов, которые для ряда образцов затем определяют более высокую октивность и Тафелевский наклон в РВК (рис. 1-б).

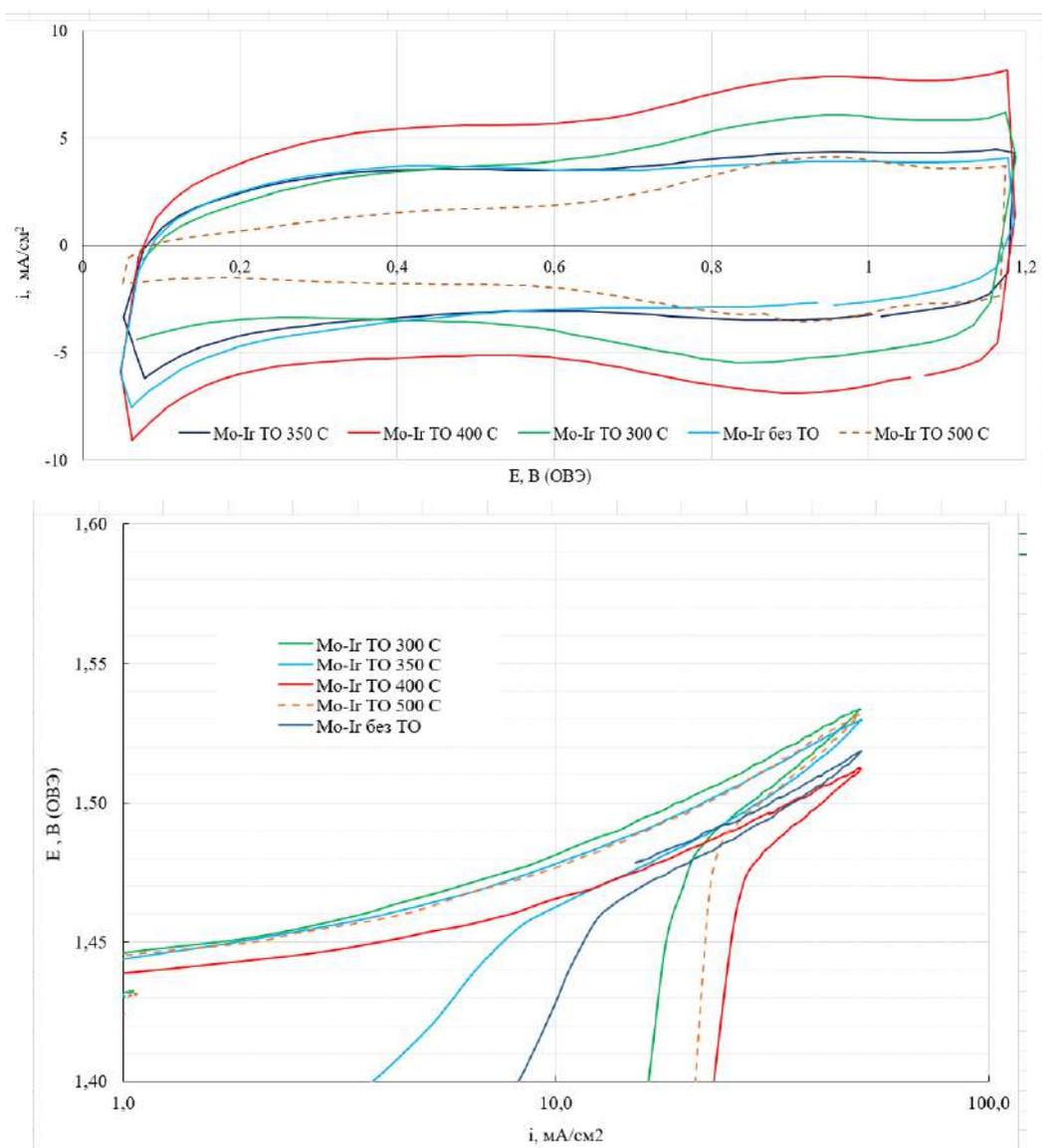


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы синтезированных в магнетроне Ir-Mo анодов ($m_s = 0,324 \text{ мг/см}^2$) с последующей термообработкой на воздухе. $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Формирование каталитических слоев электродов PEM WE в процессе магнетронного напыления с ионной очисткой носителя хорошо контролируется и может быть основой для высокотехнологичной и экономичной промышленной технологии.

Литература

1. Park S, Shao Y, Liu J, Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy Environ Sci.* 2012; 5:9331.
2. С. И. Нефедкин, А. В. Иваненко, В. И. Павлов, С. В. Панов, С. В. Шубенков, М. А. Климова, А. В. Рябухин. Разработка водородно-воздушных топливных элементов с открытым катодом для энергосистемы с высокими удельными характеристиками. *Электрохимия*, 2022, том 58, № 2, с. 1–13.
3. С.И Нефедкин, М. А. Климова, А. В. Рябухин, А. В. Чижов, И. И. Левин. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной. *Российские нанотехнологии*. 2021, том 16, № 4, с. 126–135.

Применимость перовскитоподобных ферритов в качестве электродных материалов

М.В.Патракеев¹, С.С.Никитин¹, А.А.Марков², О.В.Меркулов², И.А.Леонидов²

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

²*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская 91*

Applicability of perovskite-type ferrites as electrode materials

M.V.Patrakeev¹, S.S.Nikitin¹, A.A.Markov², O.V.Merkulov², I.A.Leonidov²

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

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

e-mail: patrakeev@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.10

Ферриты с перовскитоподобной структурой $R_xA_{1-x}FeO_{3-\delta}$, где R – редкоземельный элемент, а A – Ca, Sr или Ba, содержат кислородные вакансии и ионы железа в переменной степени окисления, что создает условия для кислород-ионной и электронной проводимости и позволяет рассматривать перспективы использования этих оксидов и их производных в качестве электродных материалов. Электропроводность этих материалов в окислительных условиях обеспечивается в основном носителями р-типа и может превышать 200 С/см, в то время, как в восстановительных условиях носители п-типа определяют величину проводимости, достигающей в материалах этого класса 30 С/см. Важным преимуществом ферритов перед другими оксидами со структурой перовскита является высокая кислород-ионная проводимость, достигающая ~ 0.4 С/см при 950 ° и одновременно хорошая стабильность в восстановительных условиях. Благодаря этим свойствам ферритов, в литературе можно найти значительное количество работ, в которых представлены результаты их испытаний в качестве катодных и анодных материалов [1, 2].

В докладе рассмотрены основные требования к электродным материалам, методы исследования и приемы целенаправленного изменения свойств оксидов. Отмечается, что многие эксплуатационные характеристики оксидов со смешанной проводимостью в значительной степени зависят от содержания кислорода, которое может меняться в широких пределах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в равновесной газовой фазе. Поэтому эффективным методом исследования смешанных проводников является кулонометрическое титрование, в результате которого устанавливаются зависимости $p_{O_2} - T - (3 - \delta)$. Анализ этих зависимостей позволяет извлечь информацию об энергии связи кислорода в оксидах, рассчитать концентрации носителей заряда.

В качестве примера, который иллюстрирует взаимосвязь между содержанием кислорода в оксиде и характеристиками, определяющими его применимость в виде электродного материала, результаты термогравиметрии (а) и дилатометрии (б) двух ферритов приведены на рисунке 1. Видно, что частичное замещение железа на молибден заметно снижает интервал изменений содержания кислорода в оксиде. Это приводит к уменьшению химического расширения керамики при нагреве, обусловленного выходом кислорода из решетки. Выход кислорода сопровождается уменьшением средней степени окисления железа и увеличением среднего радиуса его ионов. Рисунок 2 (а) демонстрирует влияние замещения железа молибденом на содержание кислорода как функцию

парциального давления кислорода в газовой фазе.

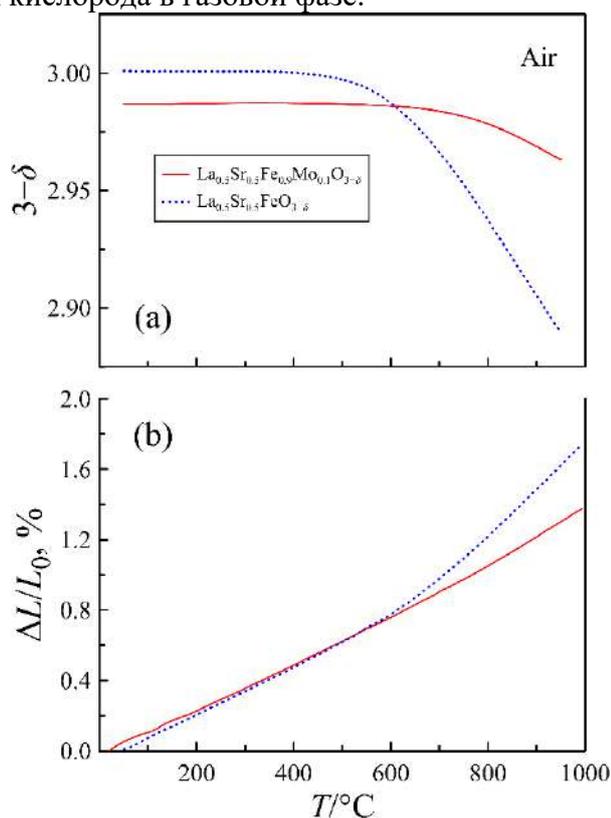


Рисунок 1 – зависимость содержания кислорода (а) и относительного удлинения керамики (б) ферритов от температуры.

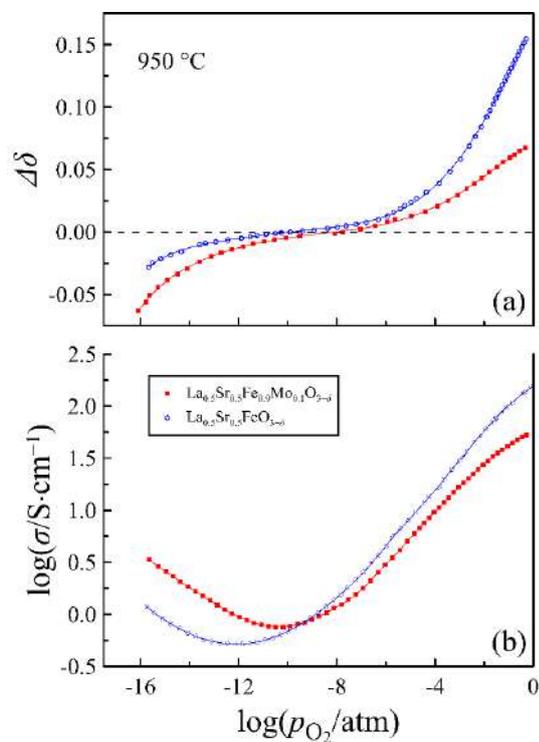


Рисунок 2 – зависимость изменения содержания кислорода (а) и электропроводности (б) ферритов от парциального давления кислорода в газовой фазе.

Содержание кислорода представлено на графике в виде его изменения относительно состояния со средней степенью окисления железа 3+. Введение молибдена уменьшает

количество кислорода, которое оксид набирает при окислении и увеличивает количество кислорода, которое удаляется из оксида при восстановлении. Данное изменение приводит к уменьшению концентрации электронных дырок и соответствующей проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода. В то же время электропроводность оксида при низких парциальных давлениях кислорода заметно увеличивается вследствие увеличения концентрации носителей n-типа, как это видно на рисунке 2 (b).

Основным инструментом изменения эксплуатационных свойств оксидов является частичное замещение катионов в А- или В-подрешетке. Следует отметить, что целенаправленное улучшение одной функционально важной характеристики, как правило, приводит к ухудшению другой или нескольких характеристик. Например, частичное замещение железа в феррите стронция на молибден приводит к значительному повышению электронной проводимости в восстановительных условиях, но сопровождается уменьшением концентрации кислородных вакансий и, соответственно, понижению кислород-ионной проводимости [3]. Поэтому разработка оптимального электродного материала состоит в поиске компромиссного комплекса свойств, наиболее пригодного для данных условий эксплуатации.

Привлекательной возможностью для создания электродных материалов с необходимыми характеристиками является использование слоевых структур, в которых основные каналы переноса ионов и электронов разделены. Примером материалов, в которых реализуется такое разделение путей миграции разных носителей, являются ферриты $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ с трехслойной структурой типа Раддлсдена-Поппера. Однако количественные характеристики транспорта заряда в этих оксидах далеки от предъявляемых требований [4].

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

Литература

140

- [1] C. Ni, J. Zhou, Z. Zhang, S. Li, J. Ni, K. i Wub, J.T.S. Irvine, Iron-based electrode materials for solid oxide fuel cells and electrolyzers, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021), 6287–6319.
- [2] G. Dong, C. Yang, F. He, Y. Jiang, C. Ren, Y. Gan, M. Lee, X. Xue, Tin doped $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ anode material for solid oxide fuel cells, *RSC Adv.* 7 (2017) 22649–22661.
- [3] O.V. Merkulov, A.A. Markov, E.N. Naumovich, E.V. Shalaeva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, Non-uniform electron conduction in weakly ordered $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Dalton Trans.*, 48 (2019) 4530–4537.
- [4] S.S. Nikitin, E.N. Naumovich, O.V. Merkulov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, «Defect chemistry and charge transport in $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ » *Acta Materialia* 203 (2021) 116489.

Водородно-воздушный топливный элемент на полибензимидазольной мембране. Вызовы сегодняшнего дня

И.И.Пономарев, К.М.Скупов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Hydrogen-Air Fuel Cell on a Polybenzimidazole Membrane. Challenges of Today

I.I.Ponomarev, K.M.Skupov

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

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

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.11

Одной из главных задач в разработке высокотемпературного топливного элемента на протонообменной полибензимидазольной мембране (ВТ-ПОМТЭ) является совершенствование основных компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ), а именно, протонпроводящих мембран и электродов. [1] Ранее нами была предложена новая концепция формирования платинированных газодиффузионных электродов (ГДЭ) на основе самонесущих углеродных нановолокнистых матов, которые были получены в результате пиролиза электроспиннинговых матов, сформированных из растворов полиакрилонитрила (ПАН) и/или полигетероариленов с добавлением солей переходных металлов или лантаноидов [2-11]. Все электрохимические процессы протекают на нанокристаллической Pt, осажженной на микро- и мезопористую поверхность углеродных нановолокон (УНВ), а за счет высокой макропористости данных углеродных материалов, транспорт газов через нановолокнистые углеродные маты (толщина ~50-150 мкм) не встречает никаких препятствий. В результате такие ГДЭ практически не затопляются и демонстрируют устойчивую работу МЭБ в области высоких плотностей тока вблизи пика мощности.

Особое внимание уделено «сердцу топливного элемента» - протонпроводящей мембране. Создан новый более экологически чистый путь получения прочной полибензимидазольной протон-проводящей мембраны через стадию форполимера-полиамида с последующей гетероциклизацией в пленке, полученной из реакционного раствора и последующим допированием ФК. [2] Данный метод позволяет избежать вредных выбросов, кислотных отходов и неорганических солей по сравнению с уже существующими методами. Полученная мембрана PBI-SO₂-P, содержащая две фосфонатные группы на элементарное звено, допировалась 50 %-ной ФК при 70 °С в течение 72 ч до трехкратного увеличения по массе, что соответствует ~14 молекулам ФК на звено полимера. Протонная проводимость мембраны изучена методом спектроскопии электрохимического импеданса. Согласно полученным данным протонная проводимость PBI-SO₂-P при 180 °С достигает 105 мСм/см, что в 2,5 раза выше PBI-O-ФТ, разработанной ранее. Высокая протонная проводимость и отличные механические свойства позволяют использовать мембрану в мембранно-электродном блоке ВТ-ПОМТЭ с электродами Celtec® при 160-200 °С. Тест МЭБ проводился в течение нескольких сотен часов. Значение плотности мощности достигало 274 мВт/см² при рекордно низком кроссовере водорода через мембрану 0.040 мА/см² (по сравнению с 4-5 мА/см² для Celazole® m-PBI).

В рамках работы проводилось совершенствование углеродных материалов, носителей

платины. Традиционно в высокотемпературных ТЭ на полимерной мембране в качестве электродов используется сажа (чаще всего Vulcan XC72) с нанесенными наночастицами платины. Важно отметить, что при повышенных температурах в фосфорнокислотной среде протекает электрохимическая коррозия сажи в условиях работы МЭБ. Поэтому замена сажи на более устойчивые углеродные материалы необходима для дальнейшего развития данного типа ТЭ. Ранее нами была показана возможность работы данного вида топливного элемента с использованием электродов на основе электроспиннинговых углеродных нановолокон ПАН. Добавление небольших количеств (~5% масс. относительно ПАН) сажи (Vulcan® или Ketjenblack®) в электроспиннинговый раствор ПАН заметно увеличивало однородность материала, улучшало процесс электроспиннинга и добавляло механической прочности пиролизованым матам, однако почти не влияло на удельную поверхность материала. [5, 6, 12, 13] В докладе обсуждается возможность замены этих саж на более дешевый и доступный в рамках импортозамещения техуглерод (сажа) УМ-76. Показана принципиальная возможность работы МЭБ с электродами на основе пиролизованных композиционных нановолокон на основе ПАН/УМ-76. Изменение температур стабилизации и пиролиза композиционных нановолокнистых матов на основе ПАН/УМ-76, а также предварительная обработка материала нитратом цинка перед пиролизом (с целью образования и испарения Zn^0 при пиролизе) приводит к различным значениям удельной мезо- и микропористой поверхности в образовавшемся углеродном материале, что подтверждено адсорбцией азота (77 К) и CO_2 (273 К) используя методы Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Дубинина-Радушкевича (ДР) и DFT. Таким образом, показана возможность регулирования порометрических свойств полученных углеродных материалов и, как следствие, их работоспособность в МЭБ ТЭ на полибензимидазольной мембране.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00065. Доступ к электронным научным ресурсам был предоставлен ИИЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

- [1] Q. Li, D. Aili, H.A. Hjuler, J.O. Jensen (Eds.) "High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Approaches, Status, and Perspectives", Springer, Cham, 2016, 561 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17082-4>.
- [2] Igor I. Ponomarev, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, Yulia A. Volkova, Kirill M. Skupov, Anna A. Lysova, Andrey B. Yaroslavtsev, Alexander D. Modestov, Mikhail I. Buzin, Zinaida S. Klemenkova, Polybenzimidazoles via polyamidation: A more environmentally safe process to proton conducting membrane for hydrogen HT-PEM fuel cell, *Eur. Polym. J.*, 156, 110613 (5 pp.), (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110613>.
- [3] I.I. Ponomarev, Iv.I. Ponomarev, I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, D.Yu. Razorenov, Yu.A. Volkova, O.M. Zhigalina, V.G. Zhigalina, V.V. Grebenev, N.A. Kiselev, Design of electrodes based on a carbon nanofiber nonwoven material for the membrane electrode assembly of a polybenzimidazole-membrane fuel cell, *Dokl. Phys. Chem.*, 448, 23-27, (2013). <https://doi.org/10.1134/S0012501613020036>.
- [4] V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, D. Yu., Razorenov, Iv. Ponomarev, N. A. Kiselev, G. Leitinger, Electron microscopy study of new composite materials based on electrospun carbon nanofibers, *CrystEngComm*, 19, 3792-3800, (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CE00599G>.
- [5] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, A. V. Naumkin, V. G. Basu, O. M. Zhigalina, D. Y. Razorenov, I. I. Ponomarev, Y. A. Volkova, Probing of complex carbon nanofiber paper as gas-diffusion electrode for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *RSC Adv.*, 9 (1), 257–267 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8RA07177B>.

- [6] K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, A. G. Buyanovskaya, V. N. Talanova, Porous structure optimization of electrospun carbon materials, *Russ. Chem. Bull.*, 69, 1106–1113 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2875-7>.
- [7] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, Iv. I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, Yu. A. Volkova, V. G. Basu, O. M. Zhigalina, S. S. Bukalov, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, New Gas-Diffusion Electrode Based on Heterocyclic Microporous Polymer PIM-1 for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Russ. J. Electrochem.*, 55, 552–557 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1023193519060156>.
- [8] Kirill M Skupov, Igor I Ponomarev, Dmitry Y Razorenov, Viktoria G Zhigalina, Olga M Zhigalina, Ivan I Ponomarev, Yulia A Volkova, Yury M Volkovich, Valentin E Sosenkin, Carbon nanofiber paper electrodes based on heterocyclic polymers for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *Macromol. Symp.*, 375(1), 1600188 (6 pp.), (2017). <https://doi.org/10.1002/masy.201600188>.
- [9] I.I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, V. A. Muravyova, K. M. Skupov, Yu. A. Volkova, Iv. I. Ponomarev, M. M. Ilyin, E. M. Chaika, New Polymers Containing N-Phenylenebenzimidazole and N-Phenylene-Diimidazopyridine Units for Fuel Cell Proton-Conducting Membranes, *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 214–221, (2020). <https://doi.org/10.1134/S1811238220020101>.
- [10] Igor I. Ponomarev, Kirill M. Skupov, Olga M. Zhigalina, Alexander V. Naumkin, Alexander D. Modestov, Victoria G. Basu, Alena E. Sufiyanova, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, New Carbon Nanofiber Composite Materials Containing Lanthanides and Transition Metals Based on Electrospun Polyacrylonitrile for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes, *Polymers*, 12(6), 1340 (32 pp.), (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12061340>.
- [11] K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, Y. M. Vol'fkovich, A.D. Modestov, Iv.I. Ponomarev, Yu.A. Volkova, D.Yu. Razorenov, V.E. Sosenkin, The Effect of the Stabilization and Carbonization Temperatures on the Properties of Microporous Carbon Nanofiber Cathodes for Fuel Cells on Polybenzimidazole Membrane. *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 231–237, (2020). <https://doi.org/10.1134/S1811238220020149>.
- [12] I. I. Ponomarev, K. M. Skupov, D. Yu. Razorenov, V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, M. S. Kondratenko, S. S. Bukalov, E. S. Davydova, Electrospun Nanofiber Pyropolymer Electrodes for Fuel Cells on Polybenzimidazole Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 52(8), 735-739, (2016). <https://doi.org/10.1134/S1023193516080097>.
- [13] K. M. Skupov, I. I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, V. G. Zhigalina, O. M. Zhigalina, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, Carbon Nanofiber Paper Cathode Modification for Higher Performance of Phosphoric Acid Fuel Cells on Polybenzimidazole Membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 53(7), 728-733, (2017). <https://doi.org/10.1134/S1023193517070114>.

Исследования Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики"

П.В.Снытников, О.Н.Мартьянов

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

R&D activity of the NTI Center "Hydrogen as a basis of low carbon economy"

P.V.Snytnikov, O.N.Martyanov

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

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.12

В конце 2021 года на базе Института катализа СО РАН после победы в конкурсе Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы был создан Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики». В докладе обсуждаются основные научные направления деятельности Центра НТИ в рамках сформированных Проектов, комплексное выполнение которых на стыке катализа, электрохимии, материаловедения и химической технологии обеспечит использование водорода в качестве энергоносителя в промышленности, транспорте и в бытовых применениях с одновременным снижением роли полезных ископаемых в качестве топлива. Ожидается, что сокращение выбросов углерода в окружающую среду будет достигаться, в том числе, за счет технологий переработки сырья растительного происхождения, разработки технологий улавливания CO₂ и последующего его использования для получения ценных химических продуктов и перспективных материалов. Это заложит основу для снижения зависимости человечества от невозобновляемых источников углеводородов и эволюционного, безопасного для энергодоланса Российской Федерации, увеличения доли возобновляемых источников энергии в энергосистеме. Деятельность Центра НТИ в сотрудничестве с членами созданного консорциума, состоящего из 10 научно-исследовательских организаций, 13 ВУЗов, 10 коммерческих компаний направлено на решение задач по следующим основным направлениям:

1) технологии получения, хранения и транспортировки водорода

за счет разработки стационарных и мобильных углеродно-нейтральных технологий получения водорода, в том числе путем переработки отходов и компонентов растительной биомассы; технологий транспортировки и хранения водорода, включая хранение в твердых носителях, в жидких органических и неорганических соединениях, компримирования и сжижения, а также специальных решений для транспортировки водорода на далекие расстояния;

2) технологии использования водорода в производственных процессах

за счет разработки и модернизации различных индустриальных процессов (гидрирования, гидродеоксигенации, производстве металлсодержащих наноразмерных катализаторов для химических процессов с участием водорода, активации катализаторов, применении водорода в металлургии);

3) технологии водородного транспорта

за счет разработки энергоустановок на основе низко- и высокотемпературных топливных элементов, используемых в качестве основного или резервного источника электроэнергии для транспортировки грузов и людей на наземном (включая рельсовый),

водном и воздушном транспорте, разработки инфраструктуры для снабжения водородом или его носителями водородного транспорта, включая разработку технологий безопасности;

4) технологии водородной энергетики

за счет разработки технологии использования водорода в энергетических целях - в качестве топлива для локального получения электроэнергии и когенерации тепла при использовании стационарных энергоустановок на основе топливных элементов, проектирования элементов инфраструктуры для водородной энергетики; проектирование энергосистем с использованием водорода в качестве накопителя, включая автономные решения;

5) технологии водородной безопасности

за счет разработки проектов норм и стандартов для безопасности водородных систем, с последующей разработкой документов технического регулирования.

Влияние режимов магнетронного осаждения на остаточные механические напряжения в тонкопленочном электролите ТОТЭ

**А.А.Соловьев¹, С.В.Работкин¹, А.В.Шипилова¹, Д.А.Агарков²,
И.Н.Бурмистров²**

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

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

Effect of magnetron sputtering regimes on residual mechanical stresses in thin SOFC electrolyte

A.A.Solovyev¹, S.V.Rabotkin¹, A.V.Shipilova¹, D.A.Agarkov², I.N.Burmistrov²

¹*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskii Ave, 2/3*

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

e-mail: andrewsol@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.13

Тонкие пленки стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) и оксида церия, допированного гадолинием (GDC), в настоящее время интенсивно изучаются для использования в качестве электролита среднетемпературных (600–800°C) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) анод-поддерживающей конструкции. Помимо проводимости электролита, от которой зависит удельная мощность, для работы ТОТЭ немаловажное значение имеют остаточные механические напряжения. Большие остаточные напряжения могут привести к образованию трещин в электролите, снижению срока службы и эффективности работы топливного элемента [1].

Остаточные напряжения при комнатной температуре в ТЭ, полученных совместным спеканием слоев, связаны с различием коэффициентов термического расширения (КТР) электролита и электродов. Типичные значения остаточных напряжений в электролите ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции равны $-(500-650)$ МПа [2]. Остаточные напряжения в пленках, наносимых методом магнетронного распыления, могут быть вызваны потоками энергетических частиц (ионов, нейтральных атомов) и разницей в КТР, если пленки наносятся при повышенной температуре.

В данной работе исследованы остаточные напряжения в слоях YSZ и GDC электролита толщиной 4-6 мкм после их осаждения методом реактивного магнетронного распыления и термического отжига на воздухе при температуре 1200 °С.

Остаточные напряжения в пленках определялись посредством измерения кривизны подложки по формуле Стоуни (Рис. 1) [3]. В качестве подложек использовались аноды ТОТЭ размером 100×20 мм², вырезанные лазером из коммерческих анодов размером 100 × 100 мм² и толщиной 700 мкм (Kceracell Co., Корея). Подробности осаждения электролита описаны в [4].

Пленки YSZ и GDC были получены в трех режимах осаждения, отличающихся содержанием кислорода в вакуумной камере и, соответственно, скоростью осаждения. В режиме 1, с наибольшим содержанием кислорода в вакуумной камере, наносились пленки с наименьшей скоростью осаждения (около 6 нм/мин для YSZ и 8 нм/мин для GDC), но составом, наиболее близким к стехиометрическому по кислороду. В режиме 2 осаждались пленки с небольшим дефицитом кислорода и со скоростью 16-25 нм/мин для YSZ и 11 нм/мин для GDC. В режиме 3 осаждались пленки с наибольшей скоростью (35-45 нм/мин

для YSZ и 17 нм/мин для GDC) и с наибольшим дефицитом кислорода в своем составе, о чем свидетельствовало снижение их прозрачности.



Рисунок 1 – Вид сбоку на исходную анодную подложку (1), после нанесения YSZ (2), после отжига при 1200°C (3). Образец 3 (Таблица 1), электролит на верхней стороне.

В Таблицах 1 и 2 приведены параметры осаждения пленок YSZ и GDC, результаты измерения остаточных напряжений в них и испытания ТЭ с такими электролитами.

Таблица 1. Параметры осаждения, остаточные напряжения в пленках YSZ, результаты измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ с YSZ электролитом и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ катодом.

Образец	Давление $\text{Ar}+\text{O}_2$, Па	Скорость нанесения, нм/мин	Толщина пленки, мкм	Остаточные напряжения, МПа		НРЦ, мВ	Р, мВт/см ²
				После нанесения	После отжига при 1200 °С		
1	0,4	6,1	4	-1780	-947	1043	586
2	0,4	16	4	-690	-166	816	462
3	0,4	45	5	-670	-6631	1083	896
4	0,2	25	6,1	-455	-6336	1051	678
5	0,2	25	6,1	-505	-1764*	1082	1225
6	0,2	35	4,7	-930	-371*	1057	1063

где НРЦ – напряжение разомкнутой цепи, Р – максимальная плотность мощности при температуре 800 °С. * – при отжиге на образец устанавливалась пластина массой 600 г.

Таблица 2. Параметры осаждения, остаточные напряжения в пленках GDC, результаты измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ с GDC электролитом и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ катодом.

№	Скорость нанесения, нм/мин	Толщина пленки, мкм	Остаточные напряжения, МПа		НРЦ, мВ	Р, мВт/см ²
			После нанесения	После отжига при 1200 °С		
1	8	4,15	-2406	-3794	666	92
2	11	4	-2279	-7180	636	97
3	17	4,2	-2062	-46351	538	66
4	11	4	-1790	+227*	693	126

где Р – максимальная плотность мощности при температуре 700 °С. * – при отжиге на образец устанавливалась нагрузочная пластина массой 600 г.

Из Таблиц 1 и 2 видно, что для всех пленок YSZ и GDC после нанесения характерны сжимающие остаточные напряжения. При этом максимальные напряжения имеют пленки, полученные при минимальной скорости осаждения и без дефицита кислорода в своем составе (Образцы 1). Пленки YSZ, полученные с дефицитом кислорода при бóльших скоростях осаждения, имеют остаточные напряжения менее 1 ГПа (Образцы 2-6, Таблица

1). Пленки GDC, независимо от режима осаждения, имеют более высокие, чем у YSZ остаточные напряжения величиной более 2 ГПа (Образцы 2-4, Таблица 2).

После нанесения все пленки YSZ и GDC были подвержены отжигу в воздушной атмосфере при 1200°C. Этот отжиг позволяет увеличить их ионную проводимость за счет улучшения кристалличности и плотности, а также устранить дефицит кислорода, если он имел место после осаждения. Для YSZ обнаружено, что после отжига остаточные напряжения в Образце 1 уменьшаются в два раза. Однако у Образцов 3 и 4, полученных с дефицитом кислорода, остаточные напряжения, наоборот, многократно увеличиваются и составляют > 6 ГПа. Для GDC характерно увеличение остаточных напряжений после отжига, причем оно заметно больше у пленок, полученных с дефицитом кислорода (Образцы 2 и 3, Таблица 2).

ТОТЭ с YSZ электролитом, изготовленные из Образцов 3 и 4 путем нанесения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) катода, продемонстрировали более высокие значения напряжения разомкнутой цепи и удельной мощности, по сравнению с Образцами 1 и 2 (Таблица 1).

Для устранения изгиба образцов после спекания был применен отжиг под статической нагрузкой, который часто применяется при спекании многослойной керамики. Для этого Образец 5 YSZ при отжиге располагался между двумя плоскими пластинами из оксида алюминия ($120 \times 120 \times 20$ мм³, 600 г). Как видно из Таблицы 1 остаточные напряжения в образце 5, который был получен в таких же условиях, как и образец 4, после отжига под нагрузкой составили 1764 МПа, что в 3,5 раза меньше чем у образца 4. Отжиг под нагрузкой был использован для Образца 6 с YSZ пленкой, осажденной со скоростью нанесения 35 нм/мин. После нанесения пленка имела остаточные напряжения величиной 930 МПа. Однако после отжига под нагрузкой остаточные напряжения снизились до умеренной величины в 371 МПа.

Этот же подход был использован для GDC пленок. Отжиг под нагрузкой привел к тому, что Образец 4 после отжига имел изгиб даже меньший, чем у исходной подложки. Это означает трансформацию в процессе отжига сжимающих напряжений в растягивающие напряжения величиной +227 МПа (Таблица 2).

Обнаружено, что отжиг под нагрузкой не только снижает остаточные напряжения в пленке электролита, но и приводит к увеличению плотности мощности ТОТЭ (см. Образцы 5 и 6, Таблица 1 и Образец 4, Таблица 2).

Можно сделать вывод, что предпочтительнее наносить пленки YSZ и GDC в режимах с дефицитом кислорода, в которых наблюдаются более высокие скорости осаждения, а результирующие пленки после отжига под нагрузкой обладают низкими остаточными напряжениями и ТОТЭ на их основе имеют более высокие удельные характеристики.

Литература

- [1] M. Lugovy, V. Slyunyayev, R. Steinberger-Wilckens, "Microcracking in electron beam deposited scandia-stabilised zirconia electrolyte", *J. Power Sources*, vol.194, pp.950-960 (2009).
- [2] B. Sun, R.A. Rudkin, A. Atkinson, "Effect of thermal cycling on residual stress and curvature of anode-supported SOFCs", *Fuel Cells*, vol. 9 (6), pp. 805-813 (2009).
- [3] G. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooye, "Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers", *Thin Solid Films*, vol. 517 (6), pp. 1858-1867 (2009).
- [4] A. Solovyev, I. Ionov, A. Lauk, S. Linnik, A. Shipilova, E. Smolyanskiy, "Fabrication and performance investigation of three-cell SOFC stack based on anode-supported cells with magnetron sputtered electrolyte", *J. Electrochem. En. Conv. Stor.*, vol. 15 (4), 044501 (2018).

Водородное материаловедение и проблемы безопасности при хранении и транспортировке водорода

Б.П.Тарасов

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

Hydrogen materials science and safety problems in the storage and transportation of hydrogen

В.Р.Тарасов

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

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.14

Важнейшей проблемой водородной энергетики является создание конструкционных и функциональных материалов, удовлетворяющих жестким требованиям техники безопасности из-за высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода.

Конструкционные материалы на основе сталей и сплавов под действием водорода могут охрупчиваться и растрескиваться, что приводит к их разрушению – т.н. «водородная болезнь». Одна из причин такого явления связана с тем, что водород может попадать в расплав и оставаться в нем после затвердевания, а также при сварке, гальванизации, коррозии и т.д. При рекомбинации атомарного водорода в молекулы на дислокациях и в порах может происходить резкое возрастание давления, что приводит к зарождению трещин и охрупчиванию сплава (рис. 1, слева).

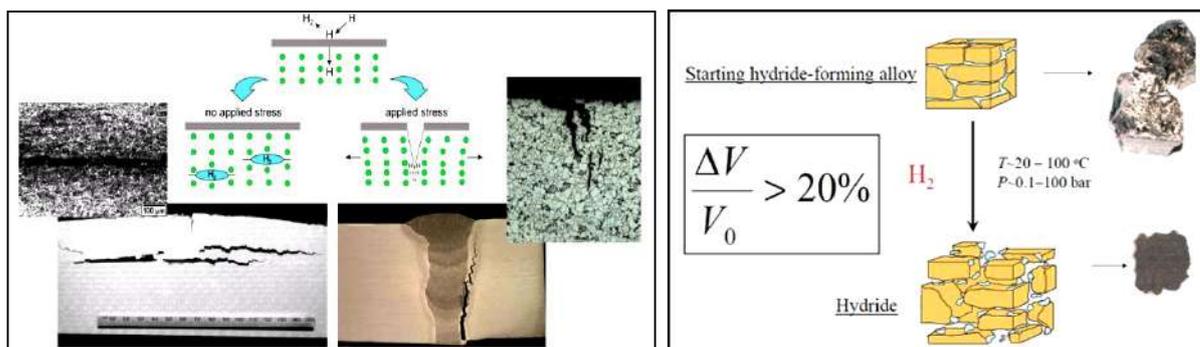


Рисунок 1 - Схемы водородного растрескивания (слева) и диспергирования (справа).

Другая причина водородного разрушения связана с тем, что во многих сплавах, особенно на основе Fe, Co, Ni, Mn, Cu, присутствуют кислород или оксиды металлов. При их взаимодействии с водородом образуется вода, которая накапливается в порах и постепенно разрушает конструкционный материал. Некоторые сплавы в своем составе содержат углерод в виде карбидов, образующих под действием водорода метан, накопление которого может привести к потере функциональных свойств материала. Еще одна возможная причина разрушения сплавов связана с наличием металлов, способных образовать гидриды при взаимодействии с водородом, например, легирующие добавки типа Ti, Zr, V, Nb. Поскольку образование гидридов сопровождается увеличением элементарной ячейки, то накопление гидридов приводит к растрескиванию и диспергированию материала

(рис. 1, справа).

Основными методами борьбы с «водородной болезнью» конструкционных материалов являются: выбор водород-нейтрального состава, строгое соблюдение технологических режимов, регулярное обследование оборудования и трубопроводов в ходе эксплуатации в водородной среде.

В настоящее время нет государственного нормативно-правового регламента использования водорода и водородных технологий. Для подготовки нормативных документов создан технический комитет 029 «Водородные технологии», но пока разработка свода правил и нормативно-технических регламентов для обеспечения безопасности применения водорода находится только на стадии анализа и проработки существующих отраслевых и международных стандартов.

Известно, что водород воспринимается как очень взрывоопасный газ, поскольку обладает очень высокой теплотворностью, малой энергией воспламенения, широким пределом детонации на воздухе (табл. 1). При правильных стандартах использования водород ненамного более опасен, чем бытовой газ или пары бензина, а в отношении возможности тушения пожаров – менее опасен, чем электромобили на литий-ионных батареях.

Таблица 1. Свойства водорода и связанные с ними вопросы безопасности.

Свойство	Характеристики	Проблемы
Теплотворная способность	119.9 МДж/кг (СН ₄ : 49.9)	Пожар / взрыв
Энергия для воспламенения смеси 2H ₂ +O ₂	0.02 мДж (СН ₄ : 0.30)	Легкость зажигания
Температура самовоспламенения	500°C (СН ₄ : 580°C)	
Пределы воспламеняемости на воздухе	4 – 75 об. % (СН ₄ : 5-15, бензин: 1.4-7.6)	Опасность воспламенения и взрыва
Пределы детонации на воздухе	18.3 – 59 об.%(СН ₄ : 5-15)	
Плотность при 0°C и 1 атм	0.09 кг/м ³ (воздух: 1.26)	Возможность накопления под крышей
Высокая реакционная способность		Водородное охрупчивание материалов

Основными требованиями при работе с водородом являются: обязательная вентиляция зданий и помещений, наличие отделяющихся крыши и/или окон, расположение водородных трубопроводов выше других труб, принятие специальных мер для обнаружения утечек и горения водорода. Существуют особые требования к водородным баллонам высокого давления: темно-зеленый цвет и красная надпись «Водород», левая резьба вентиля, перемещение на тележках или носилках, хранение вне здания в металлических шкафах, редукторы и манометры зеленого цвета с надписью «водород» или H₂ и т.д. Особенности работы с жидким водородом связаны с экстремально низкой температурой (-252°C) и высокой испаряемостью: криогенные емкости с водородом надо хранить вне помещений или в помещениях с хорошей вентиляцией, вдали от источников тепла и легко воспламеняемых материалов, избегать образования брызг или разлива, принимать меры для защиты глаз и рук, недопустима возможность появления искры (от курения, горелки, статического электричества, электрического оборудования и т.д.).

До сих пор отсутствуют государственные стандарты и требования для проектирования установок с водородом. Для работы с водородом высокого давления используют отраслевые регламенты: Приказ РОСТЕХНадзора №536 от 15.12.2020 г. «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением» и ГОСТ 32569-2013 «Требования к устройству и эксплуатации на взрывоопасных и химически опасных производствах».

Во всех помещениях, где проводятся работы с водородом, устанавливаются автоматические газоанализаторы со световой и звуковой сигнализацией: над каждой

установкой под самым потолком и не далее 3 м от горизонтали, количество датчиков не менее 1 на помещение и каждые 100 м². Сигнализация должна срабатывать при концентрации водорода в воздухе 0.4 об.%. При концентрации водорода 1 об.% автоматически должна включаться аварийная вентиляция и производиться остановка оборудования. При концентрации водорода 2 об.% должна включиться система пожаровзрывопреждения.

Первичные средства пожаротушения (огнетушители класса С) могут использоваться в помещении для локализации небольших загораний, а для перекрытия доступа водорода к очагу пожара необходимо использовать газовое тушение – азот или углекислый газ. В открытом пространстве при невозможности прекращения доступа водорода к очагу пожара производить тушение горящего водорода нецелесообразно, надо защищать окружающие объекты от непосредственного воздействия пламени с помощью водяного орошения.

Основным трендом производства водорода для водородной энергетики является электролиз воды с использованием электроэнергии из «неуглеродных» источников: ВИЭ, АЭС, ГЭС и т.д., а получения энергии – окисление водорода в топливных элементах. Одной из главных проблем является организация безопасного хранения и транспортировки водорода. В настоящее время как перспективные рассматриваются следующие способы хранения и транспортировки водорода: в газообразном состоянии в цистернах и магистральных трубопроводах при невысоких давлениях (до 100 атм) и в композитных баллонах под высоким давлением (700 атм и выше); в адсорбированном состоянии при температуре жидкого азота (криоадсорбция); в виде обратимо гидрирующихся соединений (металлических и органических), аммиака (и его производных), метана (углеводородов и спиртов), гидридов легких металлов и комплексных бор- и алюмогидридов (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики и особенности способов хранения и транспортировки водорода.

Способ хранения и транспортировки	Массовое содержание водорода, %	Рабочие температуры, °С	Рабочие давления, атм	Состояние водорода, особенности хранения	Причины высоких требований к технике безопасности
Стальные баллоны сжатого водорода	1	-40–50	150	Молекулы Н ₂ . Баллон – тяжелый, осколочный.	Высокое давление, водородное охрупчивание
Композитные баллоны водорода высокого давления	5–7	-40–50	350	Молекулы Н ₂ . Баллон – легкий, безосколочный.	Высокое давление, проницаемость и утечка водорода
Композитные баллоны водорода сверхвысокого давления	10–14	-40–50	700	Молекулы Н ₂ . Баллон – легкий, безосколочный.	Сверхвысокое давление, проницаемость и утечка водорода
Криогенные емкости сжиженного водорода	5–7	-252	1	Молекулы Н ₂ . Потеря водорода 0.5–1% в сутки.	Сверхнизкая температура, неизбежность испарения водорода
Смеси с природным газом	10-30	-40–50	50-100	Молекулы Н ₂ . Дороговизна и сложность выделения Н ₂ .	Высокое давление, разная вязкость, проницаемость и утечка водорода
Адсорбированный	0.5–2	-160–-200	1–100	Адсорбированные молекулы Н ₂ .	Низкие температуры,

водород при низких температурах				Процесс обратимый.	адсорбция примесей
Обратимо гидрирующиеся органические соединения	5–7.5	150–300	1–10	Связь Н–С. Процесс обратимый.	Токсичность, высокие энергозатраты на обратимое гидрирование
Обратимо гидрирующиеся металлы и сплавы (металлогидриды)	1.5–7.5	-40–300	1–100	Атомы Н. Процесс обратимый.	Большая плотность и высокая дисперсность гидридов
Жидкий аммиак (и его производные)	до 17	400–600 (разложение)	350–500 (синтез)	Связь Н–Н. Процесс обратимый.	Токсичность, высокие температуры и затраты на обратимое гидрирование
Метан (углеводороды и спирты)	до 25	800–1200 (термолиз)	1–100	Связь Н–С. Процесс необратимый.	Высокие температуры и энергозатраты на термолиз
Гидриды легких металлов и комплексные гидриды	10–20	0–100 (гидролиз) 200–400 (термолиз)	1–100	Ионы Н ⁻ . Гидролиз или термолиз. Процесс необратимый.	Сложность организации гидролиза. Высокие затраты на термолиз

Поскольку хранение и транспортировка водорода требуют особых условий для обеспечения техники безопасности из-за высокой текучести и взрывоопасности водорода, то иногда выгоднее для уменьшения энергозатрат производить и использовать водород в одном месте.

Работа выполнена по теме Государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

Новые электрокатализаторы для реакций выделения водорода и кислорода при электролизе воды в кислом и щелочном растворах

В.П.Толстой, М.В.Канева, Е.В.Батищева, А.А.Мелешко

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр., д. 26

New electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions during water electrolysis in acidic and alkaline solutions

V.P.Tolstoy, M.V.Kaneva, E.V.Batischeva, A.A.Meleshko

Institute of Chemistry Saint-Petersburg State University, 198504, Saint-Petersburg, St. Peterhof, University pr. 26

e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.15

Как известно, в последние годы в связи с развитием водородной энергетики процессу электролиза воды стали уделять повышенное внимание. в том числе и с точки зрения создания новых высокоэффективных электрокатализаторов для реакций выделения водорода (РВВ) и кислорода (РВК). Так, согласно базе данных Scopus с каждым годом растет число статей, посвященных данной тематике. Например, если 2017 году было опубликовано примерно 1300 статей на эту тему, то в 2019 и 2021 уже соответственно 2400 и 3500. В настоящем докладе дается краткий обзор таких работ и отмечается, что продолжается поиск новых электрокатализаторов, которые, с одной стороны, дают возможность провести электролиз при меньших затратах энергии и при меньшем расходе благородных металлов, и, с другой - выполнять его с использованием электрического тока производимого, в частности, солнечными элементами.

Основное внимание в докладе уделяется оригинальным методикам послойного синтеза таких электрокатализаторов с использованием так называемого Ионного Наслаивания (ИН) [1-5], основанного на проведении на поверхности подложек, в данном случае электродов из никеля или титана, последовательных и многократных реакций адсорбции из растворов катионов и анионов, которые при взаимодействии на поверхности дают слой труднорастворимого соединения прогнозируемого состава. Особенности такого синтеза, как известно, являются возможности прецизионно регулировать толщины наносимых слоёв, получать их на подложках сложной формы, а также создавать “искусственно” построенные мультислои, состоящие из отдельных слоёв контролируемого состава. Как показали наши многочисленные эксперименты такой подход оказался эффективным при создании электрокатализаторов на основе наночастиц благородных металлов, включая Pt, Ir и Ru, а также оксигидроксидов никеля, железа и кобальта и т.д. и нанокомпозитов, содержащих данные компоненты. Так, были найдены условия синтеза электрокатализаторов $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x$ и $\text{Ru}^0\text{-RuO}_2$, которые задают соответственно при токе 10 mA/cm^2 для РВК значение перенапряжения в кислой области 256 мВ [2] и для РВВ в щелочной области 31 мВ [4].

Было также показано, что предлагаемые методики синтеза электрокатализаторов с участием реакций ИН сравнительно легко интегрируются с другими методиками синтеза и это дает возможность создавать новые электродные материалы с уникальной морфологией (Рис. 1). Показано, что в качестве подложек при таких синтезах могут быть использованы электроды с предварительно нанесенными на их поверхность электроактивными

материалами с морфологией микротрубок или микрокапсул [6, 7].

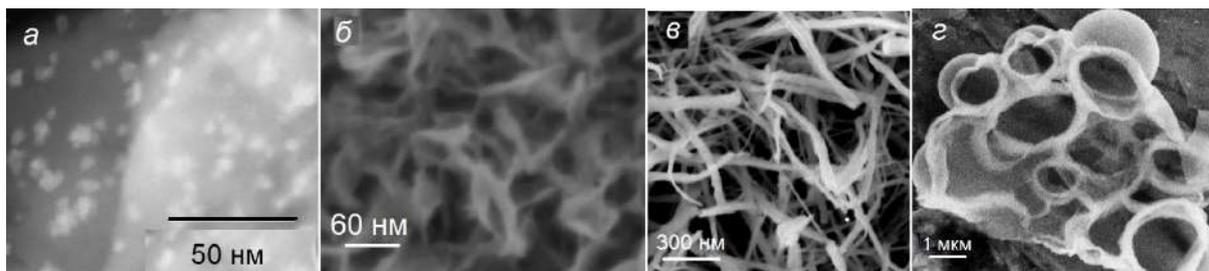


Рисунок 1 – электронные микрофотографии слоёв электрокатализаторов с различной морфологией: *а* – наночастиц (на примере Pt⁰), *б* - наноллистов (на примере Ni_xZn_y(OH)_z), *в* - нанолент (на примере CuO), *г* - микрокапсул (на примере Ni_xFe(OH)_y).

Важную часть работы составили также эксперименты по поиску бифункциональных электрокатализаторов, предназначенных как для РВВ, так и РВК. Было показано, что наилучшие свойства проявляет электрокатализатор состава Ni_xPt_yFe(OH)_z с использованием которого была создана 2-х электродная электрохимическая ячейка, дающая возможность проводить при токе 10 мА/см² электролиз при напряжении 1,49 В.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФ № 18-19-00370-П.

Литература

- [1] V.P. Tolstoy, M.V. Kaneva, A.A. Lobinsky, A.V. Koroleva, “Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium”, *J. Alloys and Comp.*, vol.834, article № 155205 (2020).
- [2] V. Tolstoy, M. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova, “Low temperature synthesis of Cu_{0.3}IrO_x·nH₂O nanocrystals by SILD and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium”, *Ceram. Intern.*, vol.46, N12, pp.20122-20128 (2020).
- [3] M.V. Kaneva, L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, “Pt nanoparticles synthesized by SILD method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium”, *J. Alloys and Comp.*, vol. 901, article № 163640 (2022).
- [4] M.V. Kaneva, A.A. Reveguk, V.P. Tolstoy, “SILD-preparation of nanostructured RuO_x-RuO₂·nH₂O thin films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties”, *Ceram. Intern.*, vol.48, N8, pp.11672-11677 (2022).
- [5] V.P. Tolstoy, L.I. Kuklo, L.B. Gulina., “Ni(II) doped FeOOH 2D nanocrystals, synthesized by SILD, and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in the alkaline medium”, *J. Alloys and Comp.*, vol.786, pp.198-204 (2019).
- [6] V.P. Tolstoy, A.A. Meleshko, “Hydrolysis of NiSO₄ and FeSO₄ Mixture in Microdrops of Their Aqueous Solution Deposited at the Surface of an Alkali Solution and Obtaining Vase-Like Microcapsules with Walls of Ni(II) and Fe(III) Double Hydroxide”, *Russ. J. Gen. Chem.*, vol.92, N2, pp.276-280 (2022).
- [7] M.V. Kaneva, V.P. Tolstoy, “The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H₂PtCl₆ and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium” *Nanosystems: Phys., Chem., Mathem.*, vol.12, N5, pp.630-633 (2021).

Электролиз воды для производства водорода в России

**В.Н.Фатеев¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Р.М.Меншарапов¹, С.В.Островский¹, А.А.Калинников¹,
М.В.Синяков¹, В.И.Порембский¹**

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

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

Water Electrolysis for Hydrogen Production in Russia

**V.N.Fateev¹, D.D.Spasov^{1,2}, R.M.Mensharapov¹, S.V.Ostrovskiy¹, A.A.Kalinnikov¹,
M.V.Sinyakov¹, V.I.Porembskiy¹**

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

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

e-mail: Fateev_VN@nrcki.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.16

На сегодняшний день в мире всё более актуальной становится задача перехода возобновляемые источники энергии, что делает привлекательным использование водорода в качестве основного энергоносителя. Наибольший интерес в этой области представляет "зеленый" водород, производимый методом электролиза, что позволяет получать продукт с чистотой порядка 99,9995% (например, при использовании электролизеров с твердым полимерным электролитом). Такая технология снижает выбросы углекислого газа, поскольку для энергопитания электролизера используются возобновляемые источники энергии, тем самым обеспечивая высокую экологичность производства [1].

В данной работе будут рассмотрены некоторые российские проекты, которые уже активно реализуются или планируются к реализации в ближайшем будущем.

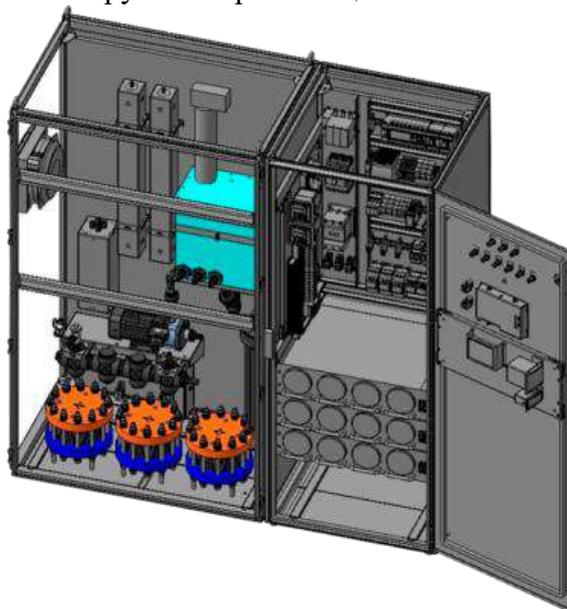


Рисунок 1 - Универсальный генератор водорода [1].

Одним из основных действующих промышленных способов получения водорода в

России в настоящий момент является использование промышленных генераторов водорода на основе протонообменных мембран, которые обладают рядом преимуществ в сравнении с их аналогами. Производительность таких установок можно регулировать во всем диапазоне от 0 до 100% от номинальной мощности в зависимости от потребностей и режима технологического процесса потребителя, а срок жизни электролизного модуля с сохранением заявленных характеристик составляет не менее 10 лет, в то время как, например, щелочные системы требуют замены электролизного модуля уже через 5-7 лет эксплуатации. На рисунке 1 изображен универсальный генератор водорода [1].

В настоящее время в России на период 2024-2035 гг. рассматривается целый комплекс проектов по созданию промышленных предприятий получения “зеленого” водорода [2]. На рисунке 2 отображены места, где планируется ввести в эксплуатацию производства по получению водорода (цвет соответствует типу получаемого водорода).



Рисунок 2 – Атлас российских проектов по производству водорода [2].

В рамках договора № 16/9201-Д от 29.07.2020 г. между Федеральным государственным бюджетным учреждением «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» и ООО «НПО «Центротех» «Экспериментальные исследования состава и структуры мембранно-электродного блока (МЭБ), изготовление и испытания образцов МЭБ и его компонентов, электролизных ячеек, сборок электролизных ячеек» была разработана лабораторная установка с твердополимерным электролизером воды для получения водорода при давлении до 20,0 МПа с асимметрией давления между водородным и кислородным контурами. В результате выполнения работы были изготовлены стенд для испытания электролизных ячеек, лабораторная электролизная ячейка с рабочей площадью 20 см² и сборка электролизных ячеек с рабочей площадью ячеек 200 см² с их количеством от 1 до 5. На рисунке 3 изображены внешний вид стенда, ячейки 20 см² и 200 см².

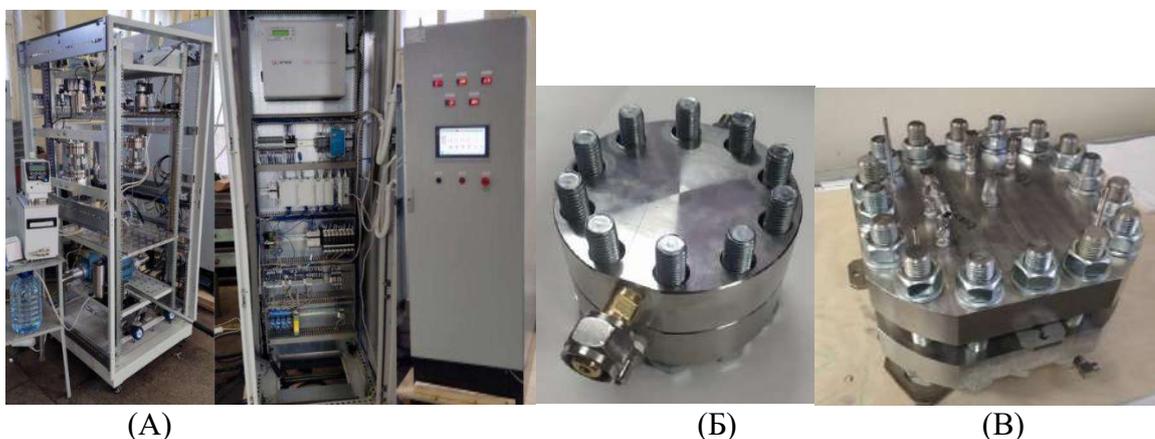


Рис. 3. Внешний вид стенда для испытаний (А), электролизных ячеек с рабочей площадью

электродов 20 см^2 (Б) и 200 см^2 (В).

Были проведены испытания ячеек в различных температурных режимах (в диапазоне $40\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$), а также в диапазонах давлений от $0,1$ до 20 МПа .

На рисунке 4 изображены вольтамперные характеристики МЭБ с рабочей площадью 200 см^2 в зависимости от рабочей температуры (слева) и рабочего давления (справа).

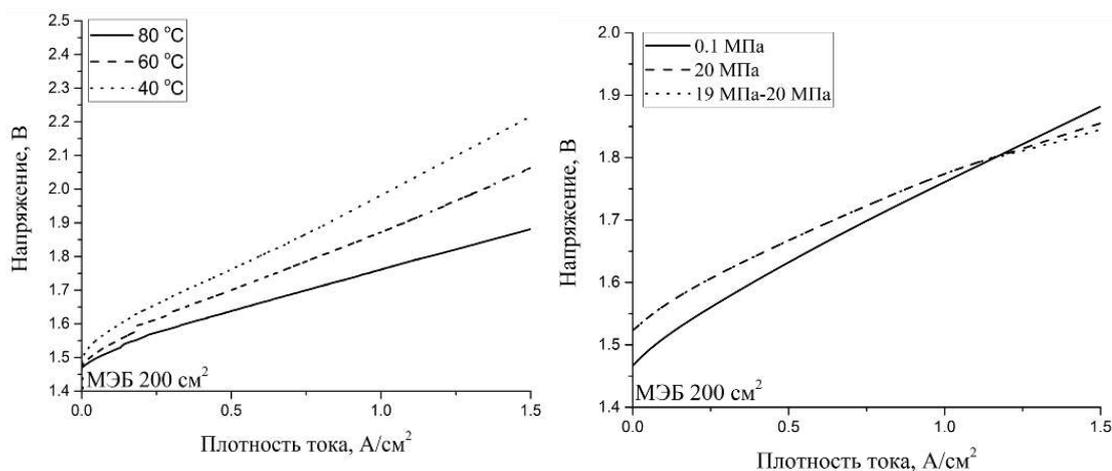


Рисунок 4 - Вольтамперные характеристики МЭБ с рабочей площадью 200 см^2 в зависимости от рабочей температуры (слева) и рабочего давления (справа).

Плотность тока $2 \text{ А}/\text{см}^2$ удастся достигнуть уже при значении напряжения в $1,85 \text{ В}$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует показателям для зарубежных коммерческих электролизеров. В настоящей работе повышение рабочего давления рассматривалось как с точки зрения предварительного компримирования водорода при его закачке в баллоны, так и для повышения эффективности работы ячейки в области высоких плотностей тока.

Представленные данные показывают, что негативный эффект от роста давления (обусловленный термодинамикой процесса) является определяющим лишь при малых плотностях тока до $0,5 \text{ А}/\text{см}^2$. После этого уменьшение объема газовой фазы становится более существенным фактором и при «рабочих» плотностях тока ($0,5 \text{ А}/\text{см}^2$ и более) для высоких давлений даже наблюдается снижение напряжения на ячейке, что отражается в снижении тангенса угла наклона кривой ВАХ к оси абсцисс.

В результате выполнения работы по заказу ООО «НПО «Центротех» была разработана лабораторная установка электролиза воды производительностью $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ и показана ее эффективность и работоспособность в сравнении с российскими и зарубежными аналогами.

Благодарность: Доклад подготовлен в рамках выполнения работ при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-29-01367.

Литература

- [1] «ПОЛИКОМ», генераторы водорода [электронный ресурс] // - URL: <http://vodorod.pro/> (дата обращения 20.03.22).
- [2] Neftegaz.RU [электронный ресурс] // - URL: <https://neftgaz.ru/news/Alternative-energy/701989-v-rossii-poyavitsya-33-proekta-po-proizvodstvu-vodoroda/> (дата обращения 20.03.22).

Разработка протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов

А.Б.Ярославцев

ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр, д.31

Development of proton-conducting membranes for low-temperature fuel cells

A.B.Yaroslavtsev

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,
119071, Moscow, Leninskii pr., 31*

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.17

Главным звеном водородной энергетики являются топливные элементы, обеспечивающие прямое преобразование энергии окисления водородсодержащего топлива в электроэнергию. Низкотемпературные топливные элементы на настоящий момент покрывают около 90% продаж на мировом рынке. Их ключевым элементом, во многом определяющим стоимость всего устройства, являются протонпроводящие мембраны. Они обеспечивают перенос протонов под действием градиента химического потенциала и должны минимизировать перенос топлива и кислорода в молекулярной форме, который определяет понижение КПД топливного элемента [1]. Наиболее часто в низкотемпературных топливных элементах используются перфторированные сульфокатионитные мембраны Нафион, которые представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира. Их основными преимуществами являются высокая химическая и термическая стабильность, высокая протонная проводимость и низкий газоперенос (кросовер).

В последнее время повышенное внимание уделяется мембранам с короткой боковой цепочкой, которым приписывается способность сохранять высокую протонную проводимость до 130°C [2]. Однако большинством авторов эта особенность не подтверждается. В то же время сопоставление перфторированных мембран с короткой и длинной боковой цепью показывает, что их протонная проводимость монотонно повышается с ростом ионообменной емкости в диапазоне 0.66 - 1.35 ммоль/г, изменяясь на 2-3 порядка при различных значениях влажности за счет роста концентрации носителей, объема пор и соединяющих их каналов. При этом газопроницаемость мембран повышается всего на пол порядка, что связано с переносом части газов через перфторированную матрицу [3].

Важной проблемой является деградация мембран, которая определяется формированием кислородсодержащих радикалов, образующихся за счет взаимодействия перекиси водорода с катионами переходных металлов, входящих в состав электрокатализаторов и обвязки топливного элемента [4]. Ограничить это негативное явление помогают присадки, захватывающие и нейтрализующие радикалы, например, оксид церия. Однако его внедрение в поры мембран обычно приводит к серьезному понижению проводимости мембран и мощности топливных элементов. В то же время показано, что модификация поверхности наночастиц оксида церия позволяет не только снизить эффект деградации мембран, но и повысить мощность топливных элементов [5].

Развитие водородной энергетики во многом ограничивается высокой стоимостью платиносодержащих катализаторов и перфторированных мембран. Несмотря на

выдающееся соотношение ионной проводимости и селективности, их применение по сути ограничивается топливными элементами и электролизом раствора хлорида натрия. Все остальные электромембранные технологии используют менее селективные, но существенно более дешевые гетерогенные мембраны. Их низкая селективность в первую очередь определяется наличием вторичной пористости между частицами ионообменного материала и пластификатора [6]. Одним из перспективных подходов для преодоления этого недостатка может быть прививочная полимеризация на сплошную пленку активированного материала. Наиболее распространенным способом является активация γ -радиацией. В то же время для активации некоторых полимеров можно использовать и ультрафиолетовое облучение. Варьируя степени прививки, сульфирования и сшивки можно получить мембраны с широким диапазоном величин проводимости и селективности. По сочетанию этих свойств лучшие образцы полученных привитых мембран делят пальму первенства с лучшими образцами перфторированных сульфокатионитных мембран [7]. Сопоставление привитых мембран с мембранами Nafion в топливных элементах также показали практически идентичные мощность и вольт-амперные характеристики [8].

Стоит отметить и перспективность создания топливных элементов на основе анионообменных мембран. Их развитие сулит перспективы существенного снижения стоимости низкотемпературных топливных элементов в связи с возможностью использования бесплатиновых (или содержащих малые количества платины) катализаторов и более дешевых (неперфторированных) мембран. Долгое время мощность таких топливных элементов оказывалась существенно ниже, чем для устройств на основе сульфокислотных аналогов, однако в последние годы ситуация изменяется [1]. Ключевым моментом при создании таких топливных элементов являются проблемы с подбором мембран с высокой ионной проводимостью, обеспечение водного баланса и очистки окислителя от примесей CO_2 [9]. Это определяет интенсивные поиски анионообменных мембран с высокой ионной проводимостью и селективностью, осуществляемые рядом научных коллективов [10,11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 21-73-20229.

Литература

- [1] С.П. Филиппов, А.Б. Ярославцев, “Водородная энергетика: перспективы развития и материалы.” *Успехи химии*, Т.90, №6, 627-643 (2021).
- [2] Y.-C. Park, K.Kakinuma, H.Uchida, M. Watanabe, M.Uchida, “Effects of short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes” *J. Power Sources*, vol.275, 384-391 (2015).
- [3] И.А. Прихно, Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, П.А. Юрова, А.Б. Ярославцев, “Зависимость транспортных свойств перфторированных сульфокатионитных мембран от ионообменной емкости.” *Мембраны и мембранные технологии*, Т.10, № 4, 273–280 (2020).
- [4] П.Ю. Апель, С. Велизаров, А.В. Волков, Т.В. Елисеева, В.В. Никоненко, А.В. Паршина, Н.Д. Письменская, К.И. Попов, А.Б. Ярославцев, “Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах.” *Мембраны и мембранные технологии*, Т.12, № 2, 81–106 (2022).
- [5] P.A. Yurova, V.R. Malakhova, E.V. Gerasimova, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev, “Nafion/Surface Modified Ceria Hybrid Membranes for Proton Exchange Fuel Cell Application.” *Polymers*, vol.13, N2513 (2021).
- [6] N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Yu. Volfkovich, “Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques.” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol.246. 196-216 (2017).
- [7] D.V. Golubenko, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev, “Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene.” *Separation Purification Tec.*, vol.207, 329–335 (2018).
- [8] D.V. Golubenko, E.V. Gerasimova, A.B. Yaroslavtsev, “Proton conductivity and performance

- in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated Polystyrene.” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46, 16999-17006 (2021).
- [9] Y. Zheng, G. Huang, L. Wang, J.R. Varcoe, P.A. Kohl, W.E. Mustain, “Effect of reacting gas flowrates and hydration on the carbonation of anion exchange membrane fuel cells in the presence of CO₂.” *J. Power Sources*, vol.467, 228350 (2020).
- [10] F. Xu, Y. Su, B. Lin, “Progress of Alkaline Anion Exchange Membranes for Fuel Cells: The Effects of Micro-Phase Separation.” *Front. Mater.*, vol.7, 4 (2020).
- [11] D.V. Golubenko, B. Van der Bruggen, A.B. Yaroslavtsev, “Novel anion exchange membrane with low ionic resistance based on chloromethylated/quaternized-grafted polystyrene for energy efficient electromembrane processes.” *J. Appl. Polymer Sci.*, vol.137, 48656 (2020).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Изучение кинетики восстановления композиционных подложек несущего анода в рабочих условиях среднетемпературных ТОТЭ

**Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.И.Тартаковский,
А.У.Шарафутдинов, Г.М.Кораблева, С.И.Бредихин**

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

Studies of reduction kinetics of composite anode supports in working conditions of intermediate-temperature SOFCs

**D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, D.S.Katrich, A.V.Samoilov, I.I.Tartakovskii,
A.U.Sharafutdinov, G.M.Korableva, S.I.Bredikhin**

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

e-mail: agarkov@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.18

В настоящее время среди коммерческих энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) наибольшее распространение получают электрохимические генераторы на базе ТОТЭ с несущей анодной подложкой. Основой такого ТОТЭ является субстрат на основе оксида никеля и анион-проводящего материала. Поскольку спекание всех слоев мембранно-электродного блока проходит в воздушной атмосфере, перед началом электрохимических испытаний необходимо провести восстановление оксида никеля, входящего в состав анодного электрода, до металлического состояния. Неполное восстановление или существенная неравномерность восстановления анодной подложки может влиять как на механическую стабильность конструкции ТОТЭ, так и на его электрохимические характеристики. По указанной причине изучение кинетики восстановления несущей анодной подложки является крайне актуальной и значимой задачей.

В наших предыдущих работах [1] исследовалась кинетика восстановления формирования электрического потенциала ТОТЭ с несущей анодной подложкой при помощи метода *in-situ* спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и традиционных электрохимических методик. Исследования проводились при помощи разработанной и созданной в ИФТТ РАН комбинированной методики, объединяющей возможности *in-situ* КРС, а также электрохимических методик и газового анализа [2,3].

В предыдущей работе было показано, что поведение зависимости потенциала и интенсивности спектров КРС могут быть условно разделены на два этапа. На начальном этапе, в первые секунды после подачи водорода, потенциал открытой цепи быстро поднимается и стабилизируется на значении около 0.85 В. Этот этап не сопровождается какими-то заметными изменениями в спектрах КРС. Затем происходит более плавный подъем, требующий десятков минут, до равновесного значения потенциала открытой цепи. Начало второго этапа роста напряжения открытой цепи совпадает с резким изменением интенсивности линии спектра КРС. Увеличение потенциала открытой цепи в первые секунды после подачи водорода объясняется ростом концентрации водорода на внешней границе анода ТОТЭ. Резкое изменение интенсивности спектра КРС, в свою очередь, можно объяснить процессом восстановления оксида никеля до металлического состояния в приэлектродной области.

В настоящей работе была построена более подробная модель восстановления керметной композиционной NiO-YSZ (92 мол.% ZrO₂ + 8 мол.% Y₂O₃) несущей подложки анод-поддерживающего ТОТЭ. Модель строилась в предположении, что скорость реакции восстановления оксида никеля в каждой точке образца зависит только от парциального давления водорода, доли окисленного никеля и температуры. В случае повторного восстановления и при высоких температурах можно считать, что реакция обладает кинетикой первого порядка, то есть зависит только от доли окисленного никеля в первой степени. При первичном восстановлении и температурах 400-600°C реакция описывается кинетикой Авраами-Ерофеева.

Диффузионный транспорт в модели рассчитывается по закону Фика. В части газового транспорта очень быстрая кинетика процесса приводит к тому, что скорость реакции восстановления определяется скоростью подвода водорода и отвода воды, которая, в свою очередь, зависит от устройства рабочей камеры. При больших расстояниях от конца подводящей топливо трубки до образца поток водорода отражается встречным потоком водяного пара.

В привязке к разным условиям эксперимента в зависимости от количества подаваемого топлива и температуры показано, что восстановление может протекать в четырех режимах: (I) равномерное восстановление по всему объему образца, скорость реакции ограничена количеством подаваемого водорода, (II) равномерное восстановление по всему объему образца, скорость реакции ограничена кинетикой реакции восстановления частиц NiO, (III) восстановление идет фронтом, скорость реакции ограничена кинетикой движения фронта, (IV) восстановление идет фронтом, скорость реакции ограничена количеством подаваемого водорода.

Различная кинетика восстановления частиц оксида никеля приводит к тому, что режим восстановления из спеченного состояния существенно отличается от последующих циклов. Так, повторные восстановления проходят в типичных условиях в режиме IV, тогда как первое восстановление начинается режимом IV, по мере замедления реакции входит в режим I и оканчивается режимом II.

Больше всего информации о кинетике восстановления никеля можно извлечь, удерживая процесс всё время в режиме II. Для этого нужно рассматривать тонкие образцы (10-20 мкм) с высокой пористостью. Однако в этом случае процесс проходит очень быстро и требуется газовая система с очень маленьким временем смены состава газа в рабочей камере.

Сопоставление модели и эксперимента по восстановлению несущей анодной подложки проводилось в режиме IV при повторных циклах восстановления образца.

Для проведения исследований был изготовлен модельный образец твердооксидного топливного элемента с двухслойной поддерживающей анодной подложкой, тонкопленочным 8YSZ электролитом и катодом на основе материала LSCF. Электрохимические и оптические исследования модельного образца проводились при помощи комбинированной методики, позволяющей проводить одновременные измерения при помощи электрохимических методов, а также при помощи спектроскопии КРС.

Была проведена серия окислительно-восстановительных циклов с измерением напряжения открытой цепи (НОЦ). Экспериментальные данные подтверждают линейную зависимость времени восстановления от степени окисления, причем порог реакции по соотношению концентраций H₂ и H₂O соответствует данным из литературы. . Постоянство скорости движения фронта восстановления можно подтвердить, рассмотрев начальные участки кривых НОЦ. Общей их особенностью является линейный участок в начале, оканчивающийся резким подъемом НОЦ по его окончании. Линейные участки имеют одинаковую высоту, и их наклон обратно пропорционален времени восстановления (рисунок 1).

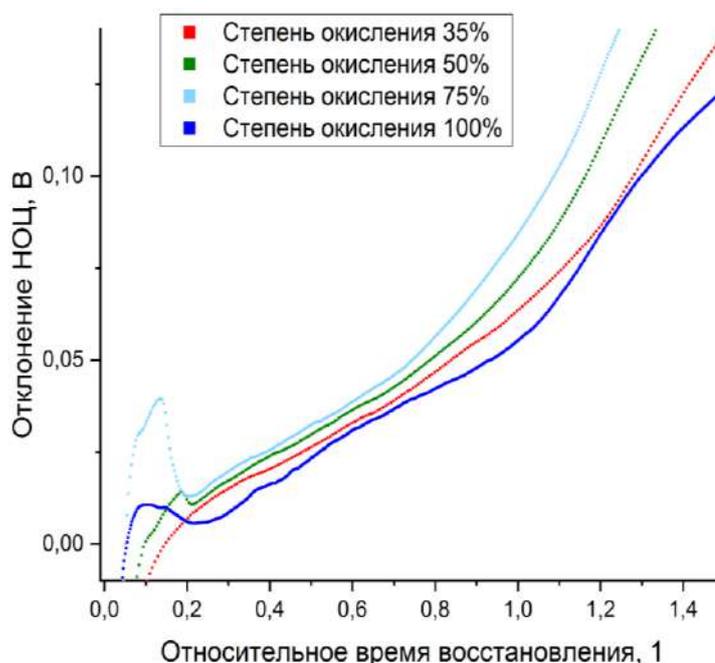


Рисунок 1 – Временная зависимость НОЦ, нормированная на время восстановления образцов с различной степенью окисления. Кривые смещены по напряжению для наглядности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-3775.2022.1.2 «In-situ изучение механизмов конверсии углеродсодержащих топлив на многокомпонентных катализаторах и электродных процессах в твердооксидных топливных элементах методом спектроскопии комбинационного рассеяния света».

Литература

- [1] А.А. Гамова, Г.М. Елисеева, И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, И.В. Ионов, А.А. Соловьев, И.И. Тартаковский, С.И. Бредихин «Исследование кинетики формирования электрического потенциала ТОТЭ с несущим анодом методами КР-спектроскопии и электрохимических измерений», "Шестая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (ISBN 978-5-6040595-3-1, 193-195, (2019).
- [2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte», *Solid State Ionics*, vol.302, 133-137, (2017).
- [3] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «Kinetics of NiO Reduction and Morphological Changes in Composite Anodes of Solid Oxide Fuel Cells: Estimate Using Raman Scattering Technique», *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.52, No.7, 600-605, (2016).

Электрохимические характеристики анод-поддерживающих ТОТЭ,
созданных на основе двухслойных анодных подложек производства АО
"НЭВЗ-Керамикс"

**Е.А.Агаркова¹, И.Н.Бурмистров¹, Д.В.Яловенко¹, С.В.Работкин², А.А.Соловьев²,
С.И.Бредихин¹**

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

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

Electrochemical performance of SOFCs, fabricated on the base of "NEVZ-
Ceramics" anode supports

**E.A.Agarkova¹, I.N.Burmistrov¹, D.V.Yalovenko¹, S.V.Rabotkin², A.A.Solovyev²,
S.I.Bredikhin¹**

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

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

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

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.19

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками прямого преобразования энергии химической реакции в электричество. Электролит-поддерживающие ТОТЭ – ТОТЭ первого поколения, помимо преимуществ топливных элементов (ТЭ) имеют и ряд недостатков. Это, в большей степени, связано с высокой рабочей температурой, которая обусловлена конструкцией единичного ТОТЭ. Механическую нагрузку в таком типе ТЭ несет мембрана твердого электролита – анионный проводник. Для обеспечения механической стабильности её толщина составляет 150-250 мкм. В связи с этим более половины омических потерь (в рабочих условиях) приходится именно на мембрану твердого электролита.

В ТОТЭ второго поколения данная проблема решена следующим образом: механическая прочность обеспечивается одним из электродов ТОТЭ (чаще анодным), что позволяет снизить толщину мембраны до 10-15 мкм. В случае изготовления анод-поддерживающих ТОТЭ возникают следующие трудности:

1. Изготовление прочной газопроницаемой анодной подложки.
2. Изготовление тонкой газоплотной бездефектной пленки твердого электролита на поверхности анодной подложки.

Данная работа посвящено изготовлению полноразмерной механически прочной пористой двухслойной анодной подложки для анод-поддерживающих ТОТЭ. Непосредственно изготовление анодных подложек проводилось методом литья на движущуюся ленту в АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск). В работе [1] подробно описан процесс изготовления пластин данным методом.

Показано, что механическая прочность пластин в большей мере зависит от качества предварительной обработки исходных порошков и от самих прекурсоров, чем от итоговой пористости структуры [2] (рис.1).

Механической стабильности анодной подложки в рабочих условиях ТОТЭ удалось добиться с помощью оптимизации микроструктуры спеченных подложек. Каркас составлен из более крупных (около 1мкм) зерен диоксида циркония, а более мелкие зерна оксида никеля (никеля) равномерно распределены по структуре. Именно мелкодисперсность зерен

оксида никеля обеспечивает сохранение механической прочности.

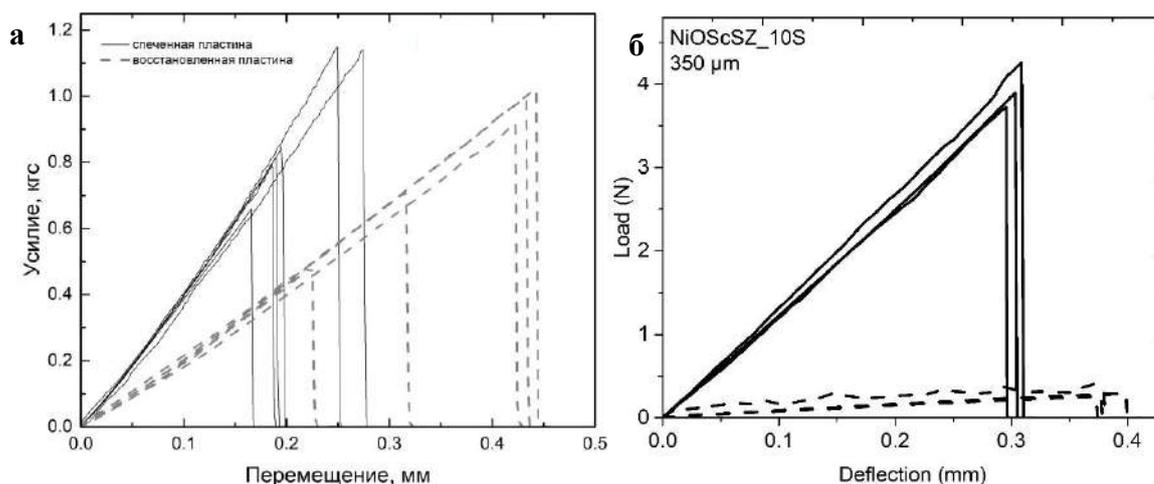


Рисунок 1 – нагрузочные кривые анодных пластин, полученные трехточечным методом. (а) – пластина изготовлена с использованием азотнокислого никеля и порообразователя, (б) - пластина изготовлена с использованием оксида никеля и порообразователя [2].

На основе разработанных анодных подложек были изготовлены единичные ТОТЭ. Их электрохимические характеристики представлены на рис. 2.

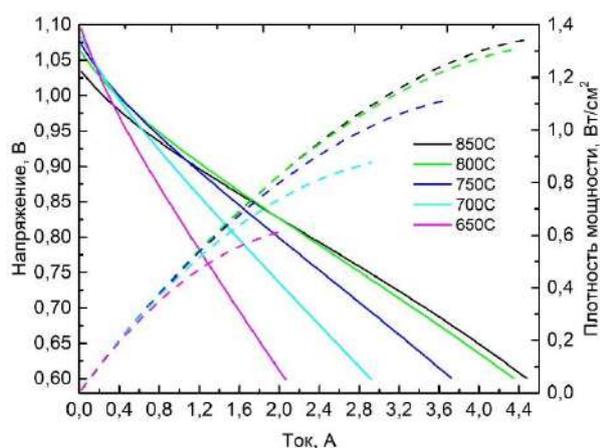


Рисунок 2 – вольтамперные и мощностные характеристики единичного ТОТЭ, созданного на основе анодной подложки с улучшенной механической прочностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

- [1] E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, D.A.Agarkov, O.Yu.Zadorozhnaya, A.V.Shipilova, A.A.Solovyev, Yu.K.Nepochatov, S.I.Bredikhin «Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance» *Materials Letters*, vol. 283, pp. 128752, (2021).
- [2] E.A.Agarkova, O.Yu.Zadorozhnaya, I.N.Burmistrov, D.V.Yalovenko, D.A.Agarkov, S.V.Robotkin, A.A.Solovyev, Yu.K.Nepochatov, M.N. Levin, S.I.Bredikhin «Relationships between mechanical stability the anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs» *Materials Letters*, vol. 303, p. 130516, (2021).

Создание высокоэффективных катализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной

А.А.Алексеевко, А.С.Павлец, К.О.Паперж, Е.А.Могучих, Ю.А.Баян, Е.Л.Кожокар, Д.В.Алексеевко, В.Е.Гутерман

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

Development of High-Performance Catalysts for Proton Exchange Membrane fuel cells

A.A.Alekseenko, A.S.Pavlets, K.O.Paperzh, E.A.Moguchikh, Yu.A.Bayan, E.L.Kozhokar, D.V.Alekseenko, V.E.Guterman

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

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

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.20

Использование топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) в качестве альтернативного источника энергии обусловлено рядом преимуществ, к которым относятся высокие мощностные характеристики, и КПД устройств, низкие рабочие температуры, экологичность [1]. Одним из основных компонентов ПОМТЭ, который обеспечивает высокоэффективное протекание токообразующих реакций в анодном (электроокисление водорода или метанола) и катодном (электровосстановление кислорода) пространствах, является катализатор, представляющий собой наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов, равномерно распределённые по поверхности углеродного носителя. Наряду с высокой активностью в токообразующих реакциях, протекающих на электродах, катализатор должен характеризоваться и повышенной стабильностью в процессе эксплуатации.

Разработка новых и оптимизация существующих методов получения высокоэффективных платиносодержащих катализаторов с возможностью управления их структурными и морфологическими характеристиками является актуальной задачей в области альтернативной энергетики и нанотехнологий [2]. Выделяют несколько подходов к повышению активности и стабильности электрокатализаторов, связанных с управлением их структурно-морфологических характеристик:

1) Получение электрокатализаторов с повышенной равномерностью пространственного распределения наночастиц на поверхности углеродного носителя и их узкой дисперсией по размеру. В работе [3] нами подтверждена гипотеза о том, что катализаторы содержащие малоразмерные наночастицы близкого диаметра, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя, могут быть как более активны, так и более стабильны, нежели катализаторы на основе частиц большего размера, но с меньшей равномерностью размерного и пространственного распределения.

2) Получение катализаторов на основе платины, легированной некоторыми d-металлами (Ni, Co, Cu). Атомы легирующего компонента способны увеличивать активность НЧ вследствие целого ряда эффектов: формирование новой электронной структуры металла; уменьшение межатомного расстояния в металлической решетке, облегчающее адсорбцию молекул кислорода; развитие поверхности; формирование тонкой оболочки из платины на поверхности частиц сплава; повышение устойчивости платины к окислению. Следует отметить, что во многих исследованиях показана необходимость проведения стадии предварительной кислотной обработки таких биметаллических катализаторов для

получения так называемых “de-alloyed” материалов с целью предотвращения отравления мембраны за счет растворения легирующего металла [4, 5].

3) Синтез платиносодержащих электрокатализаторов на основе модифицированных и допированных углеродных носителей. Очевидно, что состав и свойства углеродного носителя могут оказывать существенное влияние на стабильность нанесенных катализаторов. В недавнем исследовании нами показано, что присутствие азотсодержащих групп на поверхности носителя повышает равномерность распределения наночастиц платины и ее сплавов в процессе жидкофазного синтеза, что оказывает влияние на повышение активности таких катализаторов в реакции восстановления кислорода и повышение коррозионно-морфологической стабильности в длительных стресс-тестированиях [6].

Применение различных подходов в процессе синтеза к управлению структурно-морфологическими параметрами электрокатализаторов дает возможность существенно улучшить их функциональные характеристики. Катализаторы, синтезированные на основе допированного азотом углеродного носителя, содержащие биметаллические de-alloyed, характеризующиеся узкой дисперсией по размеру и равномерным пространственным распределением наночастиц на поверхности носителя представляют несомненный интерес для использования в мембранно-электродных блоках низкотемпературных топливных элементах, а также энергоустановках на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда №21-79-00258.

Литература

- [1] S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev «Hydrogen energy: development prospects and materials», *Russ. Chem. Rev.*, vol. 90, 627-643, (2021).
- [2] A.B. Yaroslavtsev, Y.A. Dobrovolskiy, N.S. Shaglaeve, L.A. Frolova, E.V. Gerasimova, E.A. Sanginov «Nanostructured materials for low-temperature fuel cells», *Russ. Chem. Rev.*, vol. 81, 191-201 (2012).
- [3] K. Paperzh, A. Alekseenko, V. Volochaev, I. Pankov, O. Safronenko, V. Guterman «Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? », *Beilstein J. Nanotechnol.*, i. 12, 593-606 (2021).
- [4] S. Kirakosyan, A. Alekseenko, V. Guterman, E. Gerasimova, A. Nikulin «De-Alloyed PtCu/C Catalysts of Oxygen Electroreduction», *Russ. J. Electrochem.* vol. 55, 1258-1268 (2018).
- [5] A. Pavlets, A. Alekseenko, V. Menshchikov, S. Belenov, V. Volochaev, I. Pankov, O. Safronenko, V. Guterman «Influence of Electrochemical Pretreatment Conditions of PtCu/C Alloy Electrocatalyst on Its Activity», *Nanomaterials*, vol. 11, 1499-1510 (2021).
- [6] A. Alekseenko, A. Pavlets, E. Moguchikh, M. Tolstunov, E. Gribov, S. Belenov, V. Guterman «Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction», *Catalysts*, vol. 12, 414-428 (2022).

«Изотопный обмен кислорода газовой фазы с кобальтито-ферритами щелочноземельных металлов, замещённых высокозарядными катионами»

А.Р.Ахмадеев¹, В.А.Еремин², М.В.Ананьев³, А.В.Ходимчук⁴, Б.В.Волошин⁵

¹УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Свердловская область, ул. Мира, д. 19

²ИХТТ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д. 91

³Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО Гиредмет), 111524, Москва, Московская обл., ул. Электродная, д. 2

⁴ИВТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, Свердловская обл, ул. С.Ковалевской, 22/ ул. Академическая, 20

⁵ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д. 18

«Gas phase oxygen isotopic exchange with cobaltite-ferrites of alkaline-earth metals, doped with high charged cations»

A.R.Akhmadeev¹, V.A.Eremin², M.V.Ananyev³, A.V.Khodimchuk⁴, B.V.Voloshin⁵

¹UrFU named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira str., 19

²Institute of Solid-State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620137, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomayskaya str., 91

³Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 111524, Moscow, Moscow region, Electrode str., 2

⁴Institute of high temperature electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620066, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, S.Kovalevskaya str., 22/ Akademicheskaya str., 20

⁵Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian brunch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze str., 18

e-mail: t0lpar@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.21

Сложный оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), обладая высокими значениями кислородной проницаемости [1] и электронной проводимости [2], известен как перспективный материал для воздушных электродов твёрдооксидных электрохимических устройств и смешанно проводящих мембран. Однако, широкое применение этого материала ограничивается его метастабильностью в условиях работы высокотемпературных устройств [3]. Допирование высокозарядных катионов в подрешётку кобальта и железа является известным способом стабилизации кристаллической структуры BSCF. Но слабо изученным остаётся влияние таких катионов на кинетику обмена и диффузию кислорода. Поэтому целью моей работы стало изучение влияния высокозарядных катионов, таких как Ta, W, Nb, Mo в оксидах на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на кристаллическую структуру, содержание кислорода и кинетику взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазы.

Все оксиды были синтезированы стандартным твердофазным методом. Для получение плотной керамики все порошки были спрессованы в таблетки и спечены при 1300°C. Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и микроструктура синтезированных оксидов.

На основе данных по кислородной нестехиометрии проведён анализ термодинамики дефектообразования и равновесия точечных дефектов. Установлено, что введение тантала приводит к значительному восстановлению $3d$ -металлов и увеличению концентрации катионов с зарядом $2+$.

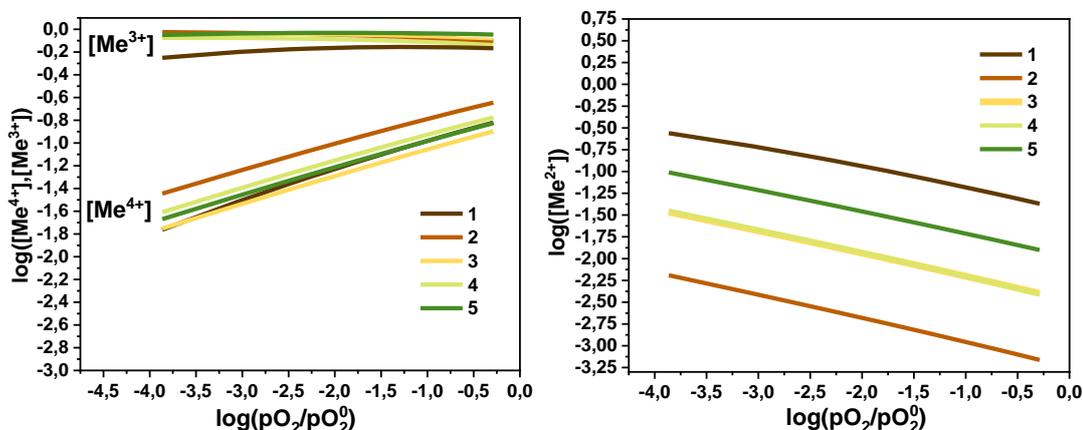


Рисунок 1 – барические зависимости концентраций катионов с зарядом $4+$, $3+$ и $2+$; 1 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$; 2 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$; 3 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; 4 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, 5 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 700°C .

Согласно данным по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, поверхностный слой на глубине до 5 нм всех керамических образцов содержит карбонат бария BaCO_3 . В то же время, у оксида с базовым составом и у оксида с танталом в поверхностном слое на глубине от 5 до 10 нм обнаружены фазы, содержащие барий и кобальт.

Методом изотопного обмена кислорода изучена кинетика обмена кислорода с синтезированными оксидами в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 6.7$ мбар. На основе экспериментальных данных были рассчитаны скорость межфазного обмена кислорода r_H и коэффициент диффузии кислорода D^* . Механизм обмена кислорода с оксидами был проанализирован в рамках двухступенчатой модели обмена кислорода, который включает в себя стадию диссоциативной адсорбции кислорода r_a и стадию инкорпорирования кислорода r_i .

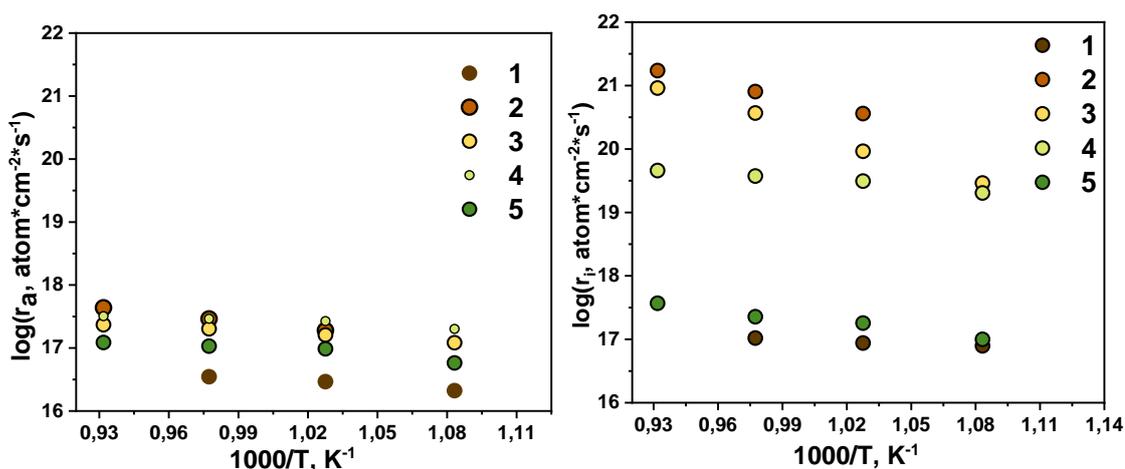


Рисунок 2 – Температурные зависимости скорости диссоциативной адсорбции r_a и скорости инкорпорирования кислорода r_i ; 1 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$; 2 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$; 3 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; 4 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, 5 – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 6.7$ мбар.

Методом релаксации давления изучена кинетика взаимодействия оксидов с

кислородом в неравновесных условиях. Методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа изучена стабильность Та-замещённого оксида в условиях длительного воздействия температуры и пониженного давления.

В работе обсуждается взаимосвязь между энергией дефектообразования, содержанием кислорода в оксидах и подвижностью кислородных вакансий. Анализируется влияние введения высокозарядных катионов на фазовый состав поверхности оксидов и кинетику обмена кислорода.

Литература

- [1] Kruidhof, H. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1993, V. 63-65. p. 816-822.
- [2] Wei, B. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) // *Journal of the European Society*. 2006, V. 26. p. 2827-2832.
- [3] Niedrig, C. Thermal stability of the cubic phase in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2011, V.197. p. 25-31.

Фазовые равновесия, кристаллическая структура, физико-химические свойства индивидуальных фаз в системе Pr-Ba-Fe-Co-O

М.В.Базуева, Н.Е.Волкова, В.А.Черепанов

УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19

Phase equilibria, crystal structure, physicochemical properties of individual phases in the Pr-Ba-Fe-Co-O system

M.V.Bazueva, N.E.Volkova, V.A.Cherepanov

UrFU, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira, 19

e-mail: maria.bazueva@urfu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.22

Соединения со структурой перовскита состава AA'BB'O₃ (где А - РЗЭ, А' – ЦЗЭ, В, В' – 3d-металлы) обладают рядом достоинств: химической и термической стабильностью в широком диапазоне парциального давления кислорода, а также высоким значением электропроводности. В связи с этим материалы на их основе находят свое применение в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 2], кислородных мембран [3], катализаторов и газовых сенсоров [4]. В данной работе рассмотрены сложные оксиды на основе феррита-кобальтита бария, допированного ионами Pr³⁺. Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определении физико-химических фаз в системах PrO_x – ½Fe₂O₃ – BaO – CoO при температуре T=1100°C на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов определяли методом рентгенофазового анализа. Содержание кислорода как функцию от температуры изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Абсолютный индекс содержания кислорода (δ) исследовали йодометрическим титрованием и восстановлением в токе водорода ТГ установке. Электротранспортные свойства изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур на воздухе. Коэффициент термического расширения рассчитывали с использованием высокотемпературной дилатометрии.

В системе PrO_x – BaO – ½Fe₂O₃ при 1100 °C на воздухе, подтверждено образование 5 квазибинарных оксидов: PrFeO₃, Pr_{1-x}Ba_{1+x}O_{3-δ}, BaFeO_{3-δ}, BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉.

В квазибинарной системе Ba-Fe-O установлено образование ферритов BaFeO_{3-δ}, BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉. В условиях эксперимента феррит BaFeO_{3-δ} обладает орторомбической структурой (пр.гр. P2₁2₁2) с параметрами $a = 6.0399(2) \text{ \AA}$, $b = 16.4715(4) \text{ \AA}$ и $c = 11.1062(6) \text{ \AA}$.

Оксиды PrFeO₃ и Pr_{1-x}Ba_{1+x}O_{3-δ} кристаллизуются в рамках орторомбической ячейки с пр. гр. Pbnm, параметры ячейки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов PrFeO₃ и Pr_{1-x}Ba_{1+x}O_{3-δ}.

Состав	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
PrFeO ₃	5.4763(4)	5.5615(3)	7.7745(5)	236.783(6)
PrBaO _{2.5}	6.1927(5)	6.2200(1)	8.7399(7)	336.648(6)
Pr _{1.1} Ba _{0.9} O _{3-δ}	6.1717(1)	6.2048(1)	8.7162(1)	333.780(1)

По результатам рентгенофазового анализа в системе $\text{PrO}_x - \text{BaO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °С на воздухе было зафиксировано образование четырех промежуточных фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{BaPr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ и $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.1}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ образуются в двух интервалах составов $0.1 \leq x \leq 0.5$ и $0.8 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограммы однофазных оксидов, обогащенных барием ($0.1 \leq x \leq 0.5$), описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. $Rm\bar{3}m$. Сложные оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с высоким содержанием празеодима ($0.8 \leq x \leq 1.0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pbnm$) и являются изоструктурными ферриту празеодима $\text{PrFeO}_{3-\delta}$.

Из рентгенографических данных установлено, что празеодим также замещает железо в феррите бария с образованием сложного оксида $\text{BaPr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, кристаллизующегося в рамках кубической ячейки (пр.гр. $Rm\bar{3}m$) с параметрами $a=4.0798(8)$ Å.

Установлено, что в системе образуется только один сложный оксид состава $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5 \pm \delta}$ гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{6}3mc$) с параметрами элементарной ячейки $a = 11.8157(1)$ Å, $c = 7.0513(1)$ Å. По данным РФА определено, что образец состава $\text{Ba}_{1.1}\text{Pr}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ является однофазным. Параметры кристаллической структуры, вычисленные из рентгеновских данных, составили $a = 3.9254(1)$ Å и $c = 20.4940(1)$ Å (пр. гр. $I4/mmm$).

По результатам РФА всех полученных 66 образцов, закаленных на комнатную температуру, фазовая диаграмма квазитройной системы $\text{PrO}_x - \text{BaO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °С на воздухе была разбита на 17 фазовых полей.

Дальнейшее изучение было посвящено физико-химических свойств индивидуальных фаз был твердых растворов состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ при $x=0.3$ и $y=0.2$, лежащие в интервалах составов $0.1 \leq y \leq 0.6$ и $0.1 \leq x \leq 0.7$. По результатам РФА установлено, что все однофазные оксиды кристаллизуются в рамках кубической ячейки пространственной группы $Rm\bar{3}m$.

Отмечено, что повышение концентрации празеодима в сложных оксидах $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению объема элементарной решетки, а введение кобальта в В-подрешетку несущественно влияет на размер кристаллической решетки образцов.

Методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии установлено, что для оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ абсолютный индекс кислородной нестехиометрии возрастает с увеличением концентрации Ва и Со, а также с ростом температуры на воздухе. Рассчитаны средние степени окисления 3d-металлов (таблица 1). Обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается вблизи 400°С.

Таблица 2. Содержание кислорода (3-δ), средняя степень окисления 3d-металлов (n_{Me}) и средняя степень окисления ионов железа (n_{Fe}) в оксидах состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ при 25 °С на воздухе

x	0.1	0.2	0.3					0.4	0.5
y	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2
3-δ	2.69	2.79	2.89	2.85	2.83	2.79	2.76	2.88	2.90
n_{Me}	3.28	3.39	3.48	3.40	3.36	3.28	3.22	3.35	3.30
n_{Fe}	3.35	3.48	3.53	3.50	3.51	3.47	3.44	3.45	3.38

Из результатов дилатометрических измерений рассчитаны значения КТР для $\text{Ba}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.6$), $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) в широком интервале температур на воздухе. существенного влияния концентрации допантов на термическое расширение образцов не обнаружено. В интервале температур 450-1000 °С значение КТР составляет 24.5-26.3, 10^6 T^{-1} .

Получены зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС при $T=25-1100$ °С на воздухе для керамических материалов $\text{Ba}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.6$), $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) (рисунок 1). Установлено, что данные составы облают дырочным типом проводимости во всем исследуемом температурном интервале.

Электропроводность достигает максимума около 400 °С. Наибольшее влияние на значение электропроводности оказывает допирование в А-подрешетку. Рассчитанное значение E_A (0.21-0.28 эВ) является типичным для соединений, обладающих проводимостью по перескоковому механизму.

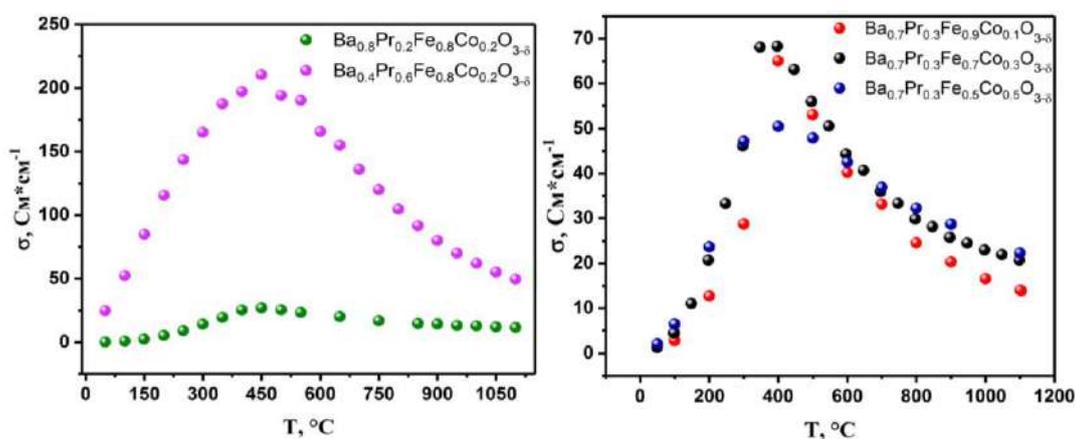


Рисунок 1 - Температурная зависимость общей электропроводности от температуры на воздухе для сложных оксидов состава $Ba_{1-x}Pr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (a) и $Ba_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (b)

Работа выполнена при поддержке субсидии из федерального бюджета, выделяемая для государственной поддержки научных исследований, № 075-15-2019-1924

Литература

- [1] Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // Progress in Materials Science. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
- [2] Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D., Cristiani C., Dotelli G. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: a brief review // Journal of Power Sources – 2015. – V. 298. – P. 46–67.
- [3] Bouwmeester H. J. M. Dense ceramic membranes for methane conversion // Catalysis Today – 2003. – V. 82. – P.141–150.
- [4] Zhu Y., Zhong X., Jin S., Chen H., He Z., Liu Q., Chen Y., Oxygen defect engineering in double perovskite oxides for effective water oxidation // Journal of Materials Chemistry– 2020. – V. 8. – P. 10957–10965.

Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложнооксидных соединений, образующихся в системе Dy-Ba-Fe-O

И.А.Бастрон, Н.Е.Волкова, В.А.Черепенов

УрФУ, 620000, Екатеринбург, Свердловская обл., ул.Мира, д.19

Crystal structure and oxygen nonstoichiometry of complex oxide compounds formed in the Dy-Ba-Fe-O system

I.A.Bastron, N.E.Volkova, V.A.Cherepanov

UrFU, 620000, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira, 19

e-mail: i.a.bastron@urfu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.23

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях науки и техники. Благодаря химической и термической стабильности, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов твердооксидных топливных элементов и т.д. Поэтому целью данной работы является получение и изучение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии образующихся сложнооксидных соединений на основе системы Dy – Ba – Fe – O.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиг прекурсоров проводили при 1100 °С в течение 60 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта с последующим медленным охлаждением (100°С/час) до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом Ле-Бейла в программе «FullProf 2008».

Образцы, номинальный состав которых может быть представлен формулой $Ba_{1-x}Dy_xFeO_{3-\delta}$ при $0.3 \leq x \leq 0.4$ с шагом, были получены по глицерин-нитратной технологии при 1100°С на воздухе. По результатам РФА установлено, что в указанных рядах образуется единственный сложный оксид состава $Ba_{0.65}Dy_{0.35}FeO_{3-\delta}$. Рентгенограмма указанного образца была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 3a_p$ (где a_p – параметр ячейки кубического перовскита) пространственной группы $P4/mmm$. Утроение параметра c , относительно параметра идеального кубического перовскита, связано с большим различием ионных радиусов лантаноида и бария, вследствие чего наблюдается последовательное чередования слоев, содержащих только атомы диспрозия или бария. Поэтому, структуру подобного соединения можно описать формулой $Dy_{1+q}Ba_{2-q}Fe_3O_{9-\delta}$ ($q = 0.05$).

Так как, для исследования нами были выбраны системы с лантаноидами маленьких радиусов, то можно предположить, возможность образования твердых растворов, замещенных по В-подрешетке. Из рентгеновских данных установлено, что твердые растворы $BaFe_{1-z}Dy_zO_{3-\delta}$ образуются при $z = 0.1, 0.15$ и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Помимо вышеуказанных составов было обнаружено еще 2 индивидуальные фазы в исследуемой системе: $Ba_3Fe_2DyO_{9-\delta}$ и фаза, близкая к составу $BaFeDyO_{4-\delta}$, которые

кристаллизуются в орторомбической ячейке с пр.гр. *Pnam*.

Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки. На рисунке 1 в качестве примера, представлена рентгенограмма образца $\text{BaDy}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная методом Ле-Бейла.

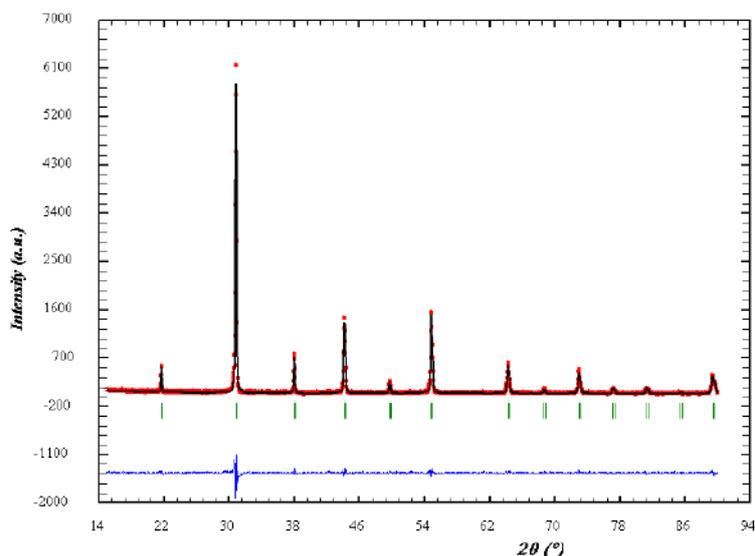


Рисунок 1 – Рентгеновские данные для $\text{BaDy}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$.

По результатам РФА всех синтезированных образцов системы Ba – Dy – Fe – O был предложен изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы состояния исследуемой системы при 1100 °С на воздухе.

Методом окислительно-восстановительного титрования для всех однофазных образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{BaFe}_{1-z}\text{Dy}_z\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\varepsilon}$ были рассчитаны абсолютные значения содержания кислорода и средние степени окисления ионов железа при комнатной температуре на воздухе, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Абсолютные значения содержания кислорода и средней степени окисления железа в однофазных образцах на воздухе при комнатной температуре

Состав	3-δ/9-ε	Z _{Me}
$\text{Ba}_{1.95}\text{Dy}_{1.05}\text{Fe}_3\text{O}_{9-\varepsilon}$	8.10(4)	3.05
$\text{BaFe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	2.57(4)	3.15
$\text{BaFe}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	2.56(4)	3.14
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\varepsilon}$	7.59(4)	3.09

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа были изучены зависимости кислородной нестехиометрии однофазных образцов от температуры. Установлено, что обмен кислородом с газовой фазой образцов с кубической структурой начинается при температуре выше 400 °С. Показано, что изменение содержания кислорода для образцов с тетрагональной структурой при варьировании температуры значительно меньше, чем для фаз с кубической структурой.

Оптимизация предобработки PtM/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов для повышения их функциональных характеристик

С.В.Беленов^{1,2}, А.К.Невельская¹, Е.А.Могучих¹, В.С.Меньщиков¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, Россия

²ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», г. Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова, 4г, Россия

Optimization of PtM/C catalysts pretreatment for low-temperature fuel cells to improve their functional characteristics

S.V.Belenov^{1,2}, A.K.Nevelskaya¹, E.A.Moguchikh¹, V.S.Menshchikov¹

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, Zorge st., 7, Russia

²Prometheus RD, Rostov-on-Don, Zhmailova st., 4g, Russia

e-mail: sbelenov@sfedu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.24

Для создания высокоэффективных низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) необходимо повысить удельные характеристики платиносодержащих катализаторов, которые являются важнейшим компонентом ТЭ. Использование би- и триметаллических платиносодержащих наночастиц (НЧ), нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель, позволяет понизить содержание благородных металлов в материале при сохранении или повышении активности и стабильности катализатора. Однако такие системы имеют ряд недостатков, например, склонность к растворению неблагородного компонента катализатора во время работы топливного элемента. Одним из способов предобработки катализатора для устранения этого недостатка является термическая обработка в инертной или восстановительной атмосфере [1]. Важным вопросом является устойчивость НЧ в процессе термической обработки, поскольку кроме процессов агломерации и укрупнения НЧ, может происходить перестройка архитектуры отдельных наночастиц. Такая перестройка может привести к образованию упорядоченного твердого раствора из неупорядоченного твердого раствора или к разрушению оболочки-ядро [2]. Кроме того, нагрев образца катализатора в инертной атмосфере может быть использован для оценки стабильности различных структур НЧ. Очевидно, что чем выше температура разрушения структуры НЧ, тем более устойчива данная архитектура НЧ.

Целью данной работы было изучение влияния термической обработки в инертной атмосфере на структуру и каталитическую активность PtCu/C и PtCo/C материалов.

Известно, что в процессе термической обработки при высоких температурах для биметаллических сплавов может увеличиваться степень сплавления. Установлено, что термообработка при 350 °С в течение 1 часа увеличивает степень сплавления полученных PtCu_x/C катализаторов различного состава, причем с увеличением содержания меди в образце, содержание меди в твердом растворе, определенное по закону Вегарда, также увеличивается. Последний эффект может быть связан с карботермическим восстановлением меди из рентгеноаморфных оксидов. Кроме того, после термической обработки на рентгенограммах PtCu/C образцов появляются сверхструктурные отражения, которые соответствуют фазе интерметаллида PtCu со структурой (R-3m). Данный факт важен, поскольку в литературе имеются указания о большей стабильности биметаллических материалов со структурой интерметаллида, по сравнению со структурой твердого раствора. В результате термической обработки средний размер кристаллитов растет тем сильнее, чем меньше общее содержание меди в материале.

Результаты нагрева до 350 °С PtCu/C материалов с различной архитектурой биметаллических НЧ в колонке просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) показали их высокую стабильность. Агломерация НЧ более характерна для материала со структурой твердого раствора, для которой характерно неравномерное распределение НЧ по поверхности носителя. В то же время элементное картирование и темнопольная сканирующая электронная микроскопия показывают перестройку НЧ со структурой ядро-оболочка в сторону образования более окристаллизованной структуры по сравнению с образцом до обработки.

Все исследованные PtCu/C катализаторы проявляют большую масс-активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором HiSPEC 4000. Термическая обработка катализаторов приводит к снижению их масс-активности в РВК. В то же время удельная активность (в расчете на единицу площади активной поверхности катализатора) после термической обработки увеличивается. Таким образом, ключевым фактором, обуславливающим снижение масс-активности катализаторов вследствие термообработки, является снижение ЭХАП. Показано, что термообработка увеличивает стабильность биметаллических катализаторов в условиях многократного вольтамперметрического стресс-тестирования, что, вероятно, обусловлено формированием интерметаллида состава PtCu и увеличением среднего размера НЧ в результате термообработки.

Осуществлен синтез ряда PtCo/C и PtCu/C катализаторов с различным составом и архитектурой наночастиц от однородных твердых растворов до наночастиц с ядром-оболочкой и «градиентной» структурой методами совместного и последовательного восстановления, разработанными ранее в нашей лаборатории [3-4]. Последующая обработка полученных катализаторов с различной архитектурой наночастиц проводилась с целью удаления легирующей составляющей из «дефектных» наночастиц с несовершенной платиновой оболочкой. Оптимизация условий кислотной обработки позволяет получать нанесенные наноструктурированные нелегированные катализаторы PtCu_(x-y)/C с более высокой стабильностью и активностью в электрохимических реакциях восстановления кислорода.

PtCo/C катализатор со структурой твердого раствора обработали при температуре 350 °С в атмосфере аргона в течение 1 часа. Согласно результатам рентгенофазового анализа, после термообработки происходит укрупнение кристаллитов и образования агломератов [5-6]. Последний факт также подтверждается методом просвечивающей электронной микроскопии. Также полученные материалы были изучены электрохимическими методами исследования. Так, рассчитанная по результатам циклической вольтамперметрии электрохимически активная площадь поверхности катализатора практически не изменяет своей величины (37 и 34 м²/г (Pt) до и после термообработки). Однако активность катализатора в реакции электровосстановления кислорода после термической обработки при 350 °С увеличивается в 1,5 раза. Стабильность материала оценивали по остаточной активности после многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0,6-1,4 В, результаты которого также показали бóльшую стабильность для материала после термообработки по сравнению с образцами до обработки.

Таким образом термообработка оказывает позитивное влияние на активность и стабильность биметаллических катализаторов, различия в степени этого влияния связаны с природой легирующего компонента и структурой полученных до обработки катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 20-79-10211.

Литература

- [1] D. Kaewsai, Yeamdee, S. Supajaron, M. Hunsom, «ORR activity and stability of PtCr/C catalysts in a low temperature/pressure PEM fuel cell: Effect of heat treatment temperature», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 5133-5144 (2018).
- [2] V.V. Pryadchenko, S.V. Belenov, D.B. Shemet, et al. «Effect of Thermal Treatment on the Atomic Structure and Electrochemical Characteristics of Bimetallic PtCu Core-Shell Nanoparticles in PtCu/C Electrocatalysts», *J. Phys. Chem. C.*, vol. 122, pp. 17199-17210 (2018).
- [3] V.S. Menshchikov, A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, etc. «Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell», *Nanomaterials*, vol. 10, p. 742 (2020).
- [4] A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov etc. «Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43. p. 3676 (2018).
- [5] Mai Yi-lang, Xie Xiang-sheng, Wang Zhi-da, Yan Chang-feng, Liu Guang-hua. «Effect of heat treatment temperature on the Pt3Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations», *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, vol. 50(1), pp. 114-121 (2022).
- [6] N. Chaisubanan, W. Maniwan, M. Hunsom, «Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell», *Energy*, vol. 127, pp. 454–461 (2017).

Исследование синтезированных в магнетроне анодов электролизеров разложения воды на основе иридия и функциональных разбавителей

Р.Г.Болдин, А.В.Рябухин, В.Е.Елецких, Д.В.Рудаков, С.И.Нефедкин

НИУ «МЭИ», 111250, ул. Красноказарменная 14, Москва, Россия

Investigation of anodes synthesized in a magnetron sputtering machine based on iridium and functional thinners for water electrolyzers

R.G.Boldin, A.V.Ryabukhin, V.E.Yeletsikh, D.V.Rudakov, S.I.Nefedkin

National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 111250, Krasnokazarmennaya str., h. 14, Moscow, Russia

e-mail: boldin.roma.98@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.25

В связи бурным развитием возобновляемых источников энергии актуальной задачей является крупномасштабное производство водорода в электролизерах разложения воды для целей накопления избытка энергии в этом энергоносителе. Сегодня объем производства такого «зеленого» водорода в мире оценивается в 1,4 млн тонн/год, а к 2050 ожидается, что он возрастет почти в 50 раз. Такие электролизеры должны иметь низкое энергопотребление, высокий ресурс, а главное быть значительно дешевле, чем предлагаемые сегодня на рынке аналоги. [1].

Актуальной задачей удешевления технологии электролиза воды с протонопроводящей мембраной (PEM WE) является разработка катализаторов с уменьшенным содержанием платиновых металлов на основе инновационных технологий. Одно из направлений — это использование более дешевых функциональных разбавителей, которые снизят стоимость электродов катализаторов, и улучшат их эксплуатационные характеристики. В качестве таких компонентов-разбавителей для катализатора анода PEM WE на основе иридия в данном исследовании исследуются молибден, цирконий и хром. Такой подход позволяет снизить закладку платины в электрод, и улучшить связь нано частицы катализатора с электродом, увеличивает его активность, также повышает коррозионные свойства носителя на основе титана.

Нанесение тонких дисперсных слоев проводилось на магнетронной установке «Краудион» путем распыления мишени из молибдена с вставками из иридия и хрома. Распыление комбинированной мишени проводилось при различных параметрах процесса. Активность катализатора определялась путем снятия анодных поляризационных кривых в трехэлектродной электрохимической ячейке с сернокислым раствором электролита. В результате получены активные аноды с минимальной закладкой благородной компоненты. Следует продолжить исследования для получения сведений по ресурсу и активности тонких каталитических структур на титановом электроде.

Литература

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

Компетенции научного блока госкорпорации «РОСАТОМ» в области ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.С.Солнцева¹, М.В.Боргулев¹, Е.А.Данилов², В.Л.Константинов¹, М.В.Ананьев³

¹Частное учреждение «Наука и инновации» ГК «Росатом», Москва, Россия

²АО «НИИГрафит», Москва, Россия

³АО «Гиредмет», Москва, Россия

Competence of the scientific unit of the «ROSATOM» State Corporation in the field of fuel cells

E.S.Solntseva¹, M.V.Borgulev¹, E.A.Danilov², V.L.Konstantinov¹, M.V.Ananyev³

¹“Science and Innovation” “ROSATOM” state corp., Moscow, Russia

²«NIIGrafit», Moscow, Russia

³“Giredmet”, Moscow, Russia

e-mail: MiVBorgulev@rosatom.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.26

Госкорпорация «Росатом» выступает одним из лидеров по развитию водородной энергетики в РФ, работая над становлением Госкорпорации в качестве драйвера развития сектора водородной энергетики в России, а также в качестве технологического лидера и девелопера водородных проектов.

Госкорпорация «Росатом» принимает участие в реализации «Плана мероприятий по развитию водородной энергетики в Российской Федерации на период до 2024 года» [1], «Концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации» [2], а также в формировании «Комплексной программы развития отрасли низкоуглеродной водородной экономики» Министерства энергетики Российской Федерации [1].

С 2019 года в Госкорпорации «Росатом» под управлением частного учреждения «Наука и инновации» реализуется комплексная программа НИОКР по водородной энергетике и декарбонизации. В феврале этого года утверждена стратегическая программа Госкорпорации «Росатом» по развитию водородной энергетики, которая ставит ключевыми приоритетами развитие науки, создание собственных технологий низкоуглеродной энергетики, охватывая всю водородную цепочку и снижение углеродного следа [3].

Благодаря накопленному за десятилетия опыту Госкорпорации «Росатом» обладает существенным технологическим и научно-исследовательским потенциалом в области водородных топливных элементов. Научные институты и научно-производственные объединения Госкорпорации «Росатом» являются одними из ведущих в стране в развитии технологий и импортонезависимых технологий решений в области водородной энергетики.

Значительные компетенции в области топливных элементов накоплены на предприятиях Блока науки и стратегии Госкорпорации «Росатом». Они реализуют НИОКР и разрабатывают технологические решения, включая, но не ограничиваясь:

- разработку материалов и технологий твердооксидных и твердополимерных электролизеров и топливных элементов;
- разработку протонпроводящих мембран для твердополимерных электролизеров и топливных элементов;
- разработку среднетемпературных твердооксидных топливных элементов;
- разработку твердооксидных мембранных реакторов со смешанной проводимостью (или электрохимических конвертеров) для получения водорода;

– разработку углеродных материалов для биполярных пластин, катализаторов и газодиффузионных слоёв твердополимерных электролизеров и топливных элементов.

Реализация научно-технического направления водородной энергетики невозможна без научно-технического сотрудничества, включающего диалог с потенциальными технологическими партнерами для применения лучших технологий и пилотных проектов и международную кооперацию для создания передовых технологий и решений. Госкорпорация «Росатом» в полной мере поддерживает возможность построения технологических партнёрств и открыта к научно-техническому сотрудничеству с российскими компаниями в интересах отечественной науки и промышленности. Институты Блока науки и стратегии Госкорпорации «Росатом» в развитии технологий водородной энергетики занимают важную нишу прикладной науки, находясь между фундаментальной наукой и производством, и заинтересованы в партнёрстве как с академическими исследовательскими коллективами, так и компаниями-потребителями и серийными производствами.

Литература

- [1] Распоряжение Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 г. № 2634-р.
- [2] Распоряжение Правительства Российской Федерации от 5 августа 2021 г. № 262-р.
- [3] Протокол заседания Стратегического совета Госкорпорации «Росатом») от 8 февраля 2022 г. № 1-СС/3-Пр.

Изучение структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава
 $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$)

И.Б.Головачев, А.А.Трушников, И.Л.Иванов, Н.Е.Волкова, В.А.Черепанов

УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19

Study of the Structure, Oxygen Nonstoichiometry, and Physicochemical Properties of Perovskite-Like Oxides of General Composition
 $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$)

I.B.Golovachev, A.A.Trushnikov, I.L.Ivanov, N.E.Volkova, V.A.Cherepanov

UrFU, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira st., 19

e-mail: ib.golovachev@urfu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.27

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В'- атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x=0.1 - 0.5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Таблица 1. Параметры решетки в сложных оксидах $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.5$).

Состав	a , Å
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	4.0119(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	4.0138(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	4.0155(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	4.0167(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	4.0184(1)

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0 - 0.5$) определяли термогравиметрически. Показано, что обмен

кислородом с газовой фазой начинается при температуре 300-350°C. Увеличение содержания кобальта приводит уменьшению содержания кислорода.

Для образцов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (при $x=0.1, 0.3, 0.5$) были получены зависимости относительного линейного расширения от температуры и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

Зависимости общей электропроводности от температуры и парциального давления кислорода были получены 4-х контактным методом для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Температурная зависимость проводимости, полученная на воздухе, имеет экстремальный характер, с максимумом при температуре 400°C. Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие увеличения концентрации вакансий кислорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла.

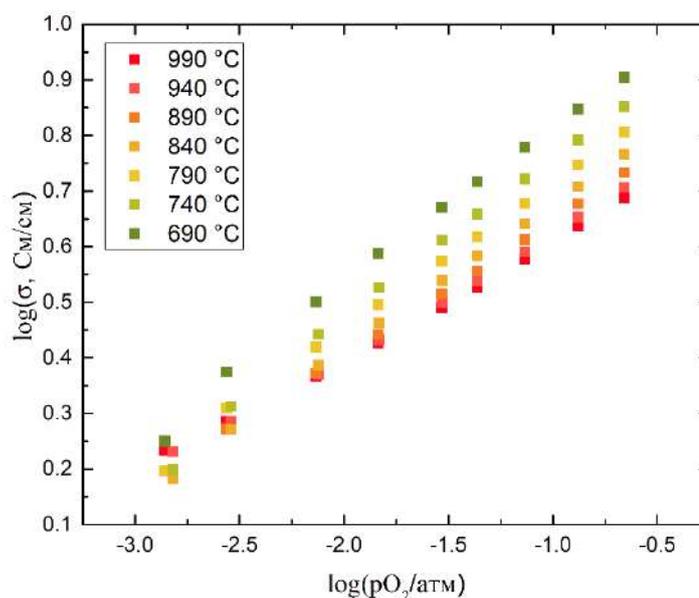


Рисунок 1 – изотермические зависимости общей электропроводности сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода.

Исследование влияния состава и структуры Pt-содержащих катализаторов на их активность и селективность в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО для получения чистого водорода из синтез-газа

А.М.Горлова^{1,2,3}, Д.И.Потемкин^{1,2}, П.В.Матренин^{3,4}, П.В.Снытников¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5*

²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д.1*

³*Научно-технологический университет «Сириус», 354340, Краснодарский край, федеральная территория «Сириус», пгт. Сириус, Олимпийский пр., д.1*

⁴*Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, д. 20*

The effect of the composition and structure of Pt-containing catalysts on their activity and selectivity in low-temperature water gas shift reaction for pure hydrogen production from synthesis-gas

A.M.Gorlova^{1,2,3}, D.I.Potemkin^{1,2}, P.V.Matrenin^{3,4}, P.V.Snytnikov¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia, Akademika Lavrentieva ave. 5*

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia, Pirogova str. 1*

³*Sirius University of Science and Technology, 354340, Krasnodar krai, Federal territory "Sirius", p.g.t. Sirius, Olympiiski ave. 1*

⁴*Novosibirsk State Technical University, 630073, Novosibirsk, Russia, Karla Marksa ave. 20*

e-mail: gorlova@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.28

В связи с тенденцией к снижению углеродного следа, проблемы развития технологий для водородной энергетики обрели высокую актуальность. В частности, широко обсуждается использование водорода в качестве энергоносителя в транспортном секторе. Безопасным и эффективным подходом является получение электроэнергии из водорода путем его электрохимического окисления кислородом воздуха в топливном элементе. Среди различных типов этих устройств наибольший интерес для транспорта представляют низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), поскольку они характеризуются наименьшим временем с момента включения до выхода на рабочий режим. Стоит отметить, что это важно для использования как в автомобилях, так и в железнодорожном транспорте – непосредственно на борту состава или на тяговой подстанции при повышенной нагрузке на сеть на участках с неровным рельефом местности.

Несмотря на то, что наименьшим углеродным следом характеризуется получение водорода путем электролиза воды с использованием возобновляемой энергии, этот подход далеко не всегда может быть реализован на практике, в первую очередь, из-за географических и климатических особенностей местности. Поэтому рассматривается также способ получения водорода из синтез-газа, который в свою очередь может быть получен из природного газа, метанола или биомассы. Однако водород для питания низкотемпературных ПОМТЭ должен соответствовать высоким требованиям к чистоте – в частности, концентрация примеси СО не должна превышать 10 ppm. Паровая конверсия СО (ПК СО) является одним из основных подходов к получению чистого водорода из синтез-газа. В ходе этого процесса происходит окисление СО до СО₂ водяным паром, после чего

CO₂ может быть удален адсорбционными методами. Чтобы ПК СО можно было с высокой эффективностью осуществлять не только в промышленных масштабах, но и в рамках портативных риформеров, необходимы катализаторы, характеризующиеся высокой активностью при относительно низких температурах, минимальным временем активации и исключающие протекание побочных реакций, в частности, метанирования оксидов углерода.

В данной работе были приготовлены, охарактеризованы и испытаны в ПК СО при атмосферном давлении Pt-содержащие катализаторы на основе смешанного оксида церия-циркония Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZ). Поскольку реальный синтез-газ более чем наполовину состоит из водорода, а также содержит CO₂, для каталитических испытаний использовали смесь следующего состава (об.%): 10 CO, 15 CO₂, 30 H₂O, 45 H₂. В случае катализатора 1.9 вес.% Pt/CZ равновесная концентрация СО в смеси на выходе из реактора достигалась при температуре около 325 °С (Рис. 1а). Нанесение рения (Pt:Re = 1:1 в молях) позволило снизить температуру достижения равновесия до 310 °С и добиться активности, сопоставимой с 5 вес.% Pt/CZ. Нанесение железа (Pt:Fe = 1:1 в молях) не способствовало заметному росту активности катализатора, однако позволило полностью подавить побочную реакцию метанирования оксидов углерода вплоть до 330 °С включительно (Рис. 1б). Стоит отметить, что, несмотря на схожую с 5 вес.% Pt/CZ активность в ПК СО, Pt-Re катализатор также показал более низкую селективность в отношении метанирования.

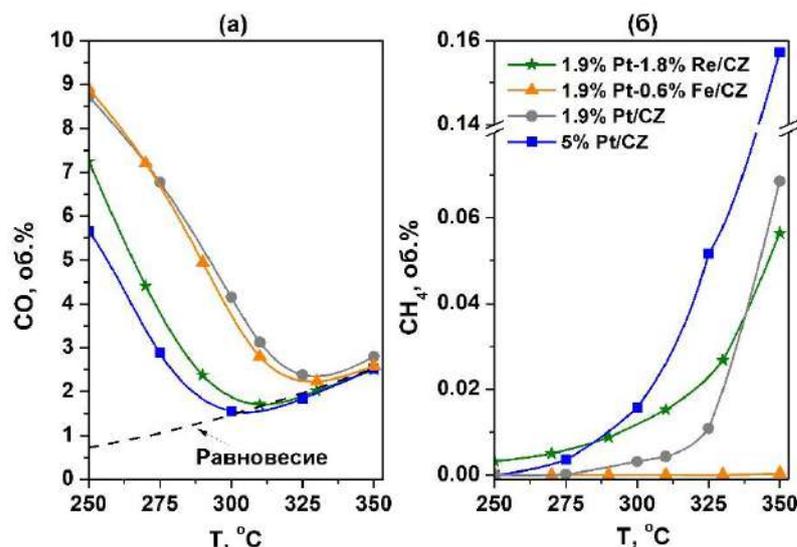


Рисунок 1 – Температурные зависимости концентраций СО (а) и CH₄ (б) во влажном газе в ходе реакции ПК СО. Исходная смесь (об.%): 10 СО, 15 СО₂, 30 Н₂О, 45 Н₂. Скорость подачи смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

Исследование катализаторов до и после реакции методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что нанесенные частицы металлов характеризуются высокой дисперсностью (< 2 нм), которая сохраняется в условиях реакции. Таким образом, были получены стабильные катализаторы, демонстрирующие активность и селективность в отношении целевой реакции ПК СО, которые сопоставимы или превосходят результаты для других описанных в литературе катализаторов, что говорит о перспективности представленных систем.

Работа поддержана из средств гранта РФФИ, научно-технологического университета «Сириус», ОАО «РЖД» и образовательного фонда «Талант и успех», проект 20-38-51007.

Изучение кинетических параметров оксида $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита с использованием метода релаксации парциального давления кислорода

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

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128 Кутателадзе 18, Новосибирск, Россия*

Study of kinetic parameters of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxide with perovskite structure using oxygen partial pressure relaxation technique

R.D.Guskov, M.P.Popov, I.V.Kovalev, A.P.Nemudry

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

e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.29

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) могут существовать как в широком диапазоне нестехиометрии кислорода, так и в широком диапазоне температур, а также парциальных давлений кислорода. Перспективы этих материалов определяются широкими возможностями их использования в качестве мембранных материалов, датчиков кислорода, при каталитической конверсии метана в синтез-газ и электродов для твердооксидных топливных элементов [1-2]. Однако широкий диапазон стабильности, упрощающий применение оксидов СИЭП в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в материалах этого типа [3-4]. В настоящее время в литературе наблюдается большой разброс экспериментальных данных, что, вероятно, связано с отсутствием правильного подхода к получению и анализу кинетических данных, необходимых для формирования представлений о механизме реакции.

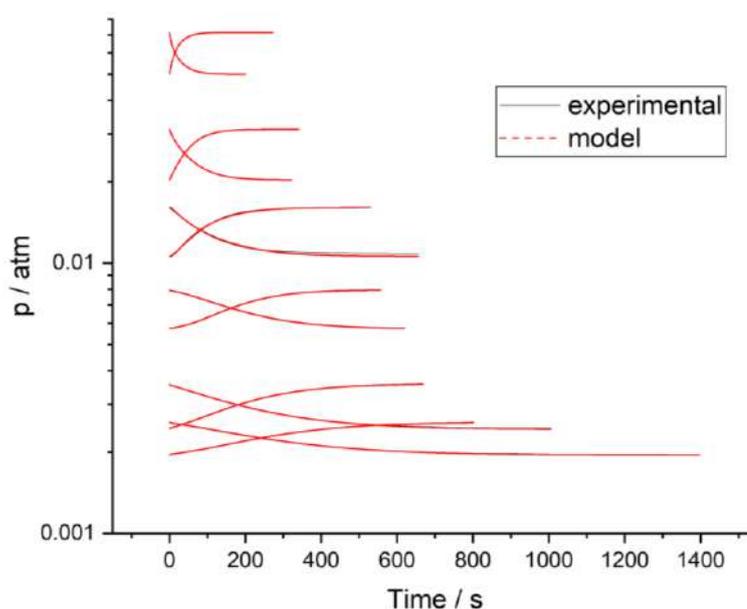


Рисунок 1 – Экспериментальные данные (850°C , $J_{\text{in}} = 50\text{--}100 \text{ ml/min}$), полученные с помощью метода РПДК и данные, полученные с помощью модели TIS.

Таким образом, данная работа посвящена изучению кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена. Новый метод релаксации парциального давления кислорода, а также новая теоретическая модель TIS (tanks in series), разработанная ранее, были использованы для изучения влияния нестехиометрии кислорода на перенос кислорода через плотные образцы цилиндрической формы заданного состава [5]. В качестве объекта был выбран кобальтит стронция, допированный танталом, $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 21-79-30051).

Литература

- [1] H. H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, S. Werth, J. Caro, “Partial oxidation of methane to syngas in a perovskite hollow fiber membrane reactor”, Catal. Commun., vol.7, pp. 907-912 (2006).
- [2] X. Tan, Z. Wang, B. Meng, X. Meng, K. Li, “Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes”, J. Membrane Sci., vol.352, pp. 189-196 (2010).
- [3] J. Wang, T. Yang, L. Lei, K. Huang, “Ta-Doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ as a Promising Bifunctional Oxygen Electrode for Reversible Solid Oxide Fuel Cells: A Focused Study on Stability”, Journal of Materials Chemistry A., vol.5, pp. 8989-9002 (2017).
- [4] S. A. Chizhik, S. F. Bychkov, B. V. Voloshin, M. P. Popov and A. P. Nemudry, “The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase”, Physical Chemistry Chemical Physics Journal, vol.23, pp. 1072-1081 (2021).
- [5] I. A. Starkov, S.F. Bychkov, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry, “Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ -pO₂-T” diagrams for MIEC oxides”, Physical Chemistry Chemical Physics Journal, vol.16, pp. 5527-5535 (2014).

Термомеханические свойства, электропроводность и электрохимическая
активность $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$

М.С.Дякина, Е.В.Ципис, Д.В.Жигачева, В.В.Хартон, С.И.Бредихин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка,
Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д 2, Россия*

Thermomechanical properties, electrical conductivity and electrochemical activity
of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$

M.S.Dyakina, E.V.Tsipis, D.V.Zhigacheva, V.V.Kharton, S.I.Bredikhin

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

e-mail: dyakinamasha@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.30

Перовскитоподобные манганиты обладают существенным уровнем электронной проводимости и умеренным термическим расширением, совместимым с расширением твёрдых электролитов из стабилизированного диоксида циркония. Это делает манганиты привлекательными в качестве материалов электродов для высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры (ТОТЭ/ТОЭЛЭ). Допирование акцепторного типа в А-подрешетку $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при умеренных значениях x существенно увеличивает электропроводность и электрохимическую активность. Введение дефицита в А-подрешетку манганитов также увеличивает их электрохимическую активность, что является результатом подавленного химического взаимодействия с электролитами на основе стабилизированного диоксида циркония, более высокого содержания кислородных вакансий и, зачастую, более высокой ионной проводимости. Наиболее широко используемыми катодами ТОТЭ являются $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ с $x = 0.2-0.3$ и $y = 0.02-0.05$ (LSM). Однако, литературные данные о влиянии типа катиона редкоземельного элемента в $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ на электродные характеристики достаточно противоречивы, вероятно из-за влияния микроструктуры электродов и их химического взаимодействия с твёрдым электролитом.

Данная работа нацелена на сравнительный анализ термомеханических свойств, общей электропроводности и электродных характеристик $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.4$) по отношению к LSM. Известно, что для $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ и Gd) реакционная способность с диоксидом циркония с образованием фазы пироклора $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ снижается при уменьшении радиуса лантаноида. Кроме того, наличие каталитически активной редокс-пары $\text{Pr}^{4+/3+}$ может улучшать электродные характеристики пористых электродных слоев ТОТЭ/ТОЭЛЭ.

Однофазные порошки составов $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ синтезировали глицин-нитратным методом с последующими отжигами на воздухе при 1173-1273 К. Плотную газонепроницаемую керамику спекали на воздухе при 1673 К в течение 5 часов. Параметры элементарной ячейки и плотность керамики приведены в таблице 1. Дилатометрические измерения проводили на воздухе в режиме постоянного охлаждения со скоростью 3 К/мин либо с изотермическими выдержками в атмосферах O_2 , воздуха и Ar . Изменения кислородной нестехиометрии изучали методом термогравиметрического анализа. Измерения удельной

электропроводности проводили при помощи четырех-зондового метода на постоянном токе. Для изготовления электрохимических ячеек в качестве твердого электролита использовали мембрану из 10 мол. % Sc_2O_3 - и 1 мол. % Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 (10Sc1YSZ). Электродные слои в форме полукруга площадью 0.8 см^2 наносили на поверхность электролита методом трафаретной печати. Для предотвращения химического взаимодействия материалов электрода и электролита сначала наносили защитный подслои из $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10). Рабочий электрод из чистого $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ или композитного $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ - GDC10 (60-40 вес.%) порошка наносили на подслои тем же методом в 3-4 этапа с промежуточными просушиваниями. Полученные электродные слои спекали на воздухе при температуре 1473-1573 К в течение 2-х часов. Электродное перенапряжение (η) и поляризационное сопротивление (R_η) в зависимости от плотности тока (i) исследовали в температурном интервале 1023-1173 К трехэлектродным методом в потенциостатическом режиме.

Таблица 1. Свойства керамики $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å	$d_{\text{эксп}}$, г/см ³	$d_{\text{эксп.}}/d_{\text{теор}}$, %	Средний температурный коэффициент линейного расширения	
				T, К	ТКЛР $\times 10^6$, К ⁻¹
$(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_3$ (<i>Pnma</i>)	$a = 5.493(7)$ $b = 7.738(6)$ $c = 5.479(6)$	6.186	97.4	573-873 873-1143	10.57 \pm 0.01 11.13 \pm 0.01
$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ (<i>Pnma</i>)	$a = 5.442(4)$ $b = 7.677(3)$ $c = 5.484(4)$	6.312	97.6	573-873 873-1273	12.30 \pm 0.01 13.41 \pm 0.01
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ (<i>R3c</i>)	$a = 5.485(1)$ $c = 13.348(3)$	6.186	95.9	573-873 873-1273	11.68 \pm 0.01 12.73 \pm 0.01
$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ (<i>R3c</i>)	$a = 5.518(3)$ $c = 13.362(6)$	6.037	95.3	573-873 873-1273	12.27 \pm 0.01 13.28 \pm 0.01

* $d_{\text{эксп}}$ и $d_{\text{теор}}$ - экспериментальное и теоретическое значения плотности соответственно

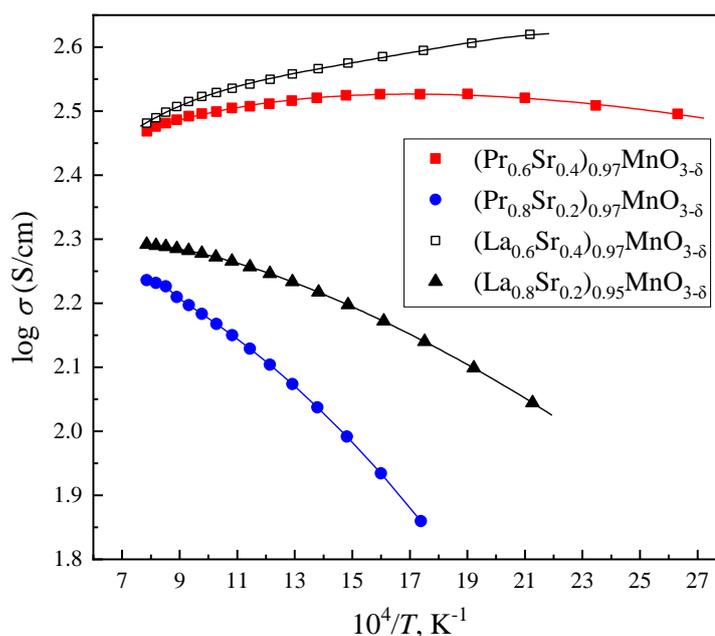


Рисунок 1 - Температурные зависимости удельной электропроводности керамики $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ на воздухе.

Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) керамики $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (таблица 1) близки к ТКЛР твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония, $(10-11)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Введение стронция в решетку манганитов приводит к увеличению ТКЛР, химического расширения и общей электропроводности (рис. 1), преимущественно электронной р-типа на воздухе; замещение лантана празеодимом имеет противоположный эффект. Легирование стронцием частично компенсируется увеличением концентрации электронных дырок, локализованных на ионах марганца, и провоцирует увеличение изменений кислородной нестехиометрии при изменении температуры и парциального давления кислорода. Тем не менее, термомеханические и транспортные характеристики всех исследованных материалов являются приемлемыми для использования их в качестве электродов ТОТЭ/ТОЭЛЭ.

Примеры катодных и анодных поляризационных кривых показаны на рисунке 2. Добавка GDC слабо влияет на катодное перенапряжение, однако значительно уменьшает анодную поляризацию. В режиме работы ТОТЭ пористые электродные слои на основе LSM показывают более высокую электрохимическую активность по сравнению с материалами на основе $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$. Обратная ситуация возникает при анодной поляризации, особенно при больших плотностях тока. Такое поведение связано с различием в механизмах восстановления и окисления кислорода. В последнем случае уровень кислород-ионной проводимости в электродном слое явно играет важную роль. Поэтому, наиболее предпочтительными анодными материалами ТОЭЛЭ являются композиты $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC. Следует отдельно отметить, что полученные результаты характеризовались хорошей воспроизводимостью (вставка на рис. 2).

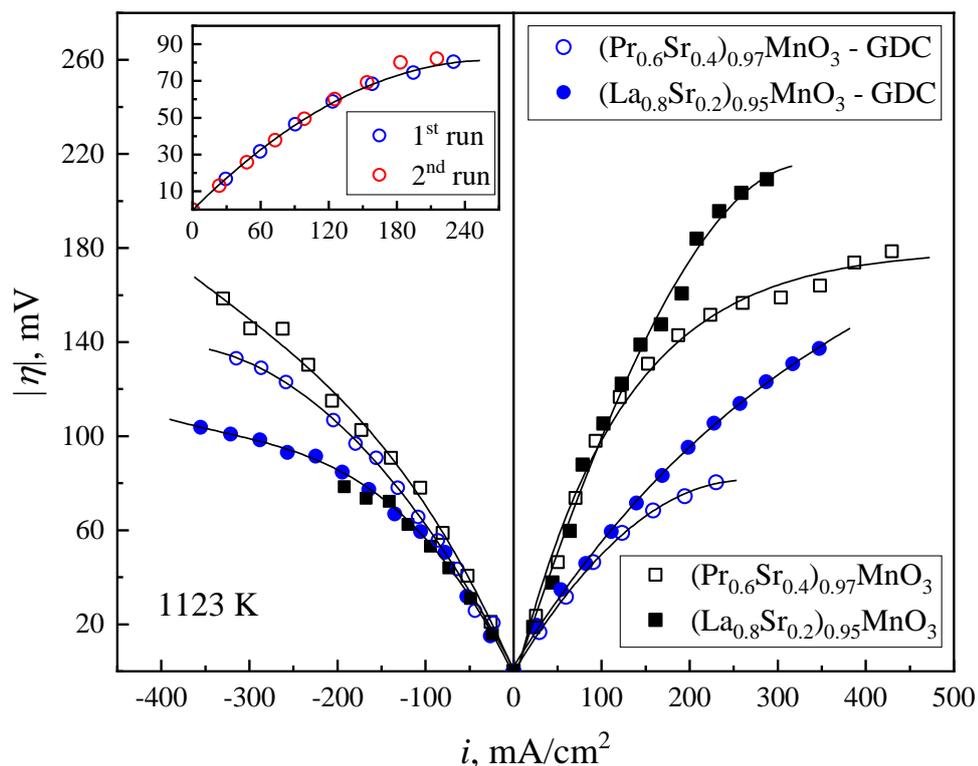


Рисунок 2 - Зависимости катодного и анодного перенапряжения пористых слоев на основе $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ от плотности тока на воздухе при 1123 К. Вставка показывает анодную поляризационную кривую для $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ - GDC10 (60-40 вес.%), измеренную первоначально и после измерений при температурах 1023-1073 К в течение ~70 часов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-19-00478).

Ударное аэрозольное осаждение в вакууме для формирования функционального анодного слоя металл-поддерживающих твердооксидных топливных элементов

И.С.Ерилин¹, И.Н.Бурмистров¹, Д.В.Яловенко¹, М.Н.Левин^{1,2}, С.И.Бредихин¹

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

²*ООО «Инновационные энергетические системы» (ИНЕСИС) ГК ЭФКО, Москва, Овчинниковская набережная, д.20*

Impact aerosol vacuum deposition of anode functional layer for metal-supported solid oxide fuel cells

I.S.Erilin¹, I.N.Burmistrov¹, D.V.Yalovenko¹, M.N.Levin^{1,2}, S.I.Bredikhin¹

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

²*LLC "Innovative Energy Systems" (INESIS) EFKO Group of Companies, Moscow, Ovchinnikovskaya naberezhnaya, 20*

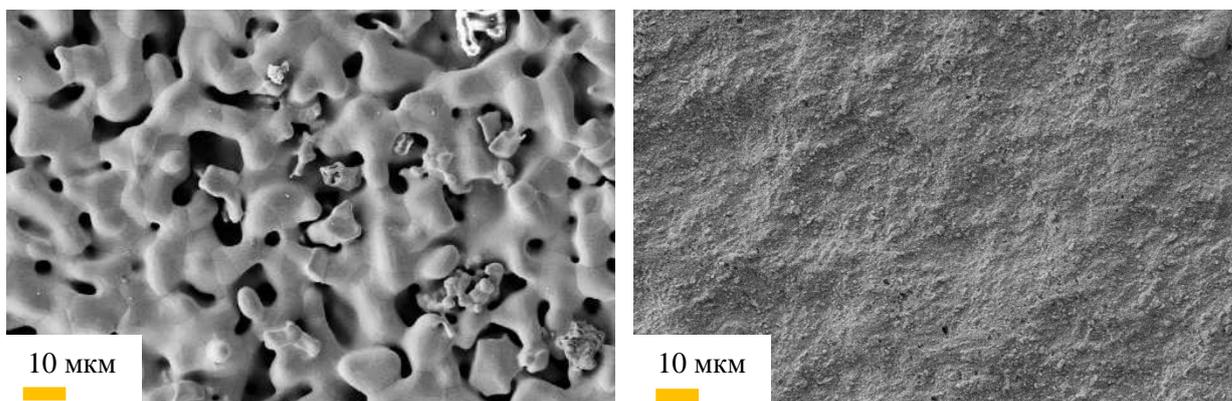
e-mail: ivanerilin@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.31

Метод ударного аэрозольного осаждения в вакууме (AD) используется для формирования пленок из металлов, керамик и композитов в диапазоне толщин от 100 нм до 100 мкм. Работа метода заключается в напылении частиц порошка со скоростями порядка 100 – 400 м/с на подложку в условиях вакуума порядка 100 – 1000 Па и без внешнего нагрева [1].

При изготовлении металл-поддерживающих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) недопустимым является воздействие высоких температур (500 °С и более) на металлическую подложку в атмосфере воздуха, вследствие чего используемые для формирования функциональных слоев методы не должны включать в себя высокотемпературный нагрев или использование органических связующих, которые нельзя удалить при относительно низких температурах. При формировании функционального анодного слоя металл-поддерживающих ТОТЭ необходимо получить пористую структуру с развитой трехфазной границей толщиной порядка 5 - 20 мкм. Кроме того, в идеальном случае анодный слой с требуемой структурой будет формироваться или сразу после нанесения, или в процессе вывода металл-поддерживающего ТОТЭ на рабочий режим.

Метод AD сочетает в себе возможность формирования нанокристаллитных толстых пленок с высокой плотностью без добавления в исходный порошок связующего с отсутствием агрессивного воздействия на подложку. На рисунке 1а приведено SEM-изображение поверхности пористой металлической подложки, на которой впоследствии был сформирован анодный функциональный слой состава Ni-GDC, SEM-изображение поверхности которого показано на рисунке 1б. Осаждение анодного слоя толщиной около 10 мкм на площадь 4,5 см² длилось в течении 20 минут, при этом удалось достичь полного закрытия поверхности металлической подложки. На рисунке 2 и в таблице 1 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа сформированного анодного Ni-GDC слоя в массовых долях, из представленных данных видно, что хотя в слое присутствуют области с массовым составом отличающимся на 50%, тем не менее средний состав слоя соответствует целевому, и в любой точке присутствует существенное количество как Ni, так и GDC.



а) Металлическая пористая подложка

б) Сформированный анодный слой

Рисунок 1 – SEM-изображения поверхности металлической пористой подложки до и после формирования анодного слоя Ni-GDC методом AD.

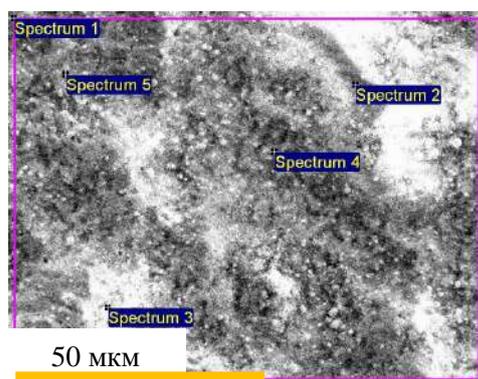


Рисунок 2 – Области проведения рентгеноспектрального микроанализа анодного слоя Ni-GDC.

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа областей, представленных на рисунке 2, массовые %.

Spectrum	O	Ni	Ce	Gd
Spectrum 1	10.23	43.17	40.60	6.01
Spectrum 2	12.59	33.30	47.31	6.79
Spectrum 3	14.92	24.33	53.80	6.96
Spectrum 4	11.40	46.16	37.50	4.94
Spectrum 5	13.08	40.61	40.66	5.65
Mean	12.44	37.51	43.97	6.07
Std. deviation	1.77	8.78	6.56	0.83
Max.	14.92	46.16	53.80	6.96
Min.	10.23	24.33	37.50	4.94

На рисунке 3а-г представлены SEM-изображения поперечного сечения анодного слоя сразу после осаждения и после спекания в вакууме при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С. Из рисунка 3а видно, что после осаждения анодный слой представляет из себя нанокристаллическую структуру с высокой плотностью. После вакуумного отжига при температуре 900 °С (рисунок 3б) наблюдается укрупнение всех зерен и увеличения размера пор, что свидетельствует о произошедшей диффузии между кристаллитами каждой из фаз композита Ni-GDC. После вакуумного отжига при температуре 1000 °С наблюдается дальнейший рост всех зерен и формирование четко выраженного скелета. При вакуумном отжиге при температуре 1100 °С наблюдается дальнейший рост зерен с формированием областей низкой пористости, кроме того, при вакуумном отжиге при данной температуре наблюдалась агломерация Ni на поверхности образца в агломераты размером порядка 10 мкм, что указывает на избыточность данной температуры отжига.

Заметный рост зерновой структуры анодного слоя Ni-GDC при вакуумном отжиге при температуре 900 °С, нанесенного методом AD, указывает на возможность его формирования в условиях запуска ТОТЭ в работу при кратковременном повышении температуры до 900 °С, что открывает возможность удаления всех промежуточных температурных отжигов из процесса создания металл-поддерживающих ТОТЭ.

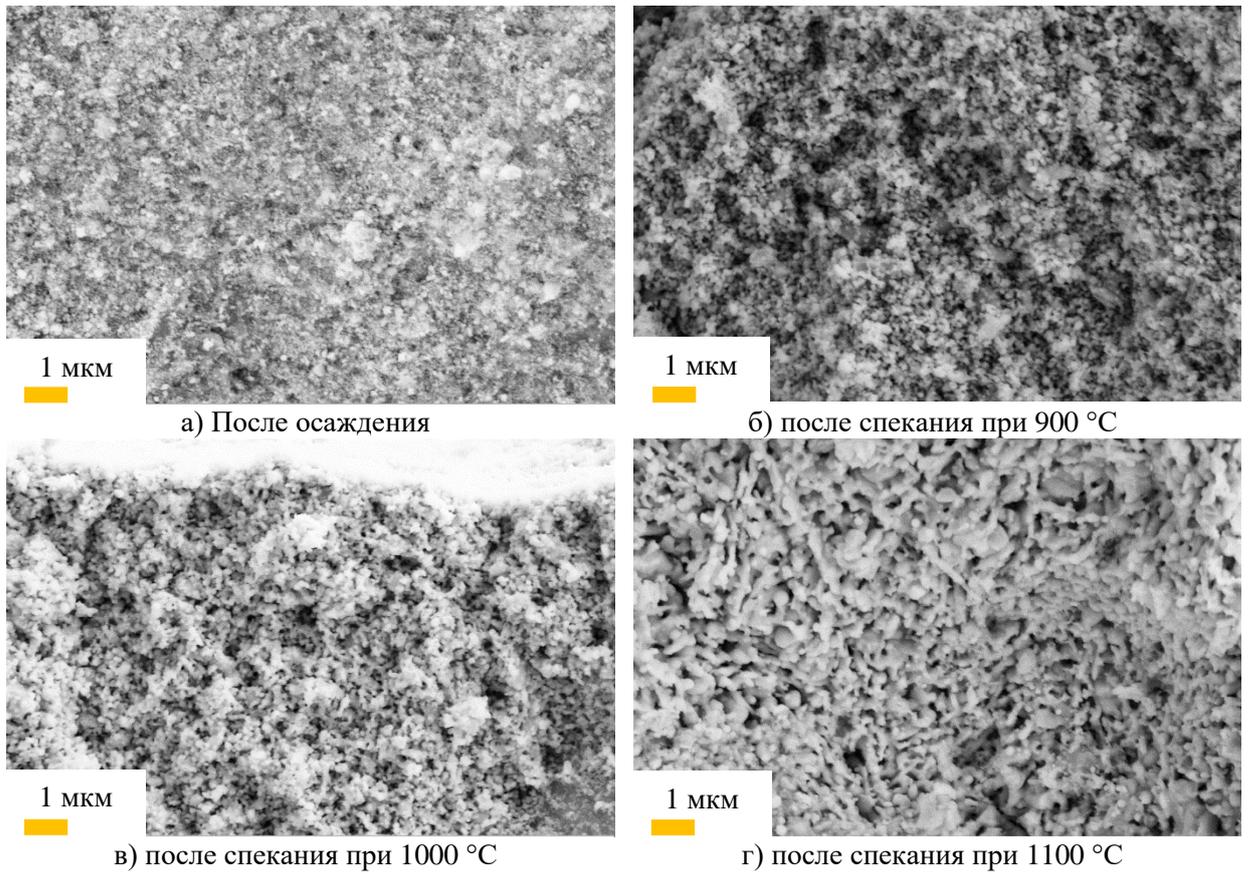


Рисунок 3 – SEM–изображения поперечного сечения анодной пленки Ni-GDC, нанесенной методом AD, до и после спекания в вакууме при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С.

Литература

- [1] D. Hanft, et al., “An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications”, *J. Ceram. Sci. Technol*, vol.6, N3, pp.147–182 (2015).

История, традиции, достижения, современное состояние и перспективы развития водородных технологий в НПКВЭ

С.А.Живулько, В.Б.Аваков, В.Н.Половинкин

*ФГУП «Крыловский государственный научный центр», научно-производственный комплекс водородной энергетики (НПКВЭ),
196158, Санкт-Петербург, Московское шоссе, д. 44*

History, traditions, achievements, current state and development prospects of hydrogen technologies in Hydrogen R&D Branch

S.A.Zhivulko, V.B.Avakov, V.N.Polovinkin

*FSUE Krylov State Research Centre, Hydrogen R&D Branch,
196158, St. Petersburg, Moskovskoe highway, 44*

e-mail: szhivulko@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.32

В 2022 году исполнилось 44 года с момента выхода Постановления ЦК КПСС и СМ СССР, во исполнение которого соответствующими актами Правительства страны и Министерства Судостроительной промышленности были определены необходимость и задачи развития корабельной водородной энергетики, назначены Головное предприятие страны в этой области - Специальное конструкторское бюро котлостроения (СКБК) и Главный конструктор корабельной водородной энергетики - В.Б. Аваков.

«Научно-производственный комплекс водородной энергетики» (НПКВЭ) - правопреемник СКБК в области корабельной водородной энергетики, располагающий значительным научно-техническим заделом и достижениями в этой области, сохраняющий сложившиеся за несколько десятилетий традиции научно-производственной деятельности.

Следует выделить, по крайней мере, четыре периода развития корабельной водородной энергетики с 1978 года после назначения СКБК головным разработчиком.

Первый период - с 1978 до 1986 года, завершению которого сопутствовало сокращение государственного финансирования опытно-конструкторских работ (ОКР), связанное с началом «перестройки». В этот период в крайне сжатые сроки была сформирована кооперация из нескольких десятков специализированных предприятий, совместно с которыми выполнены проектные проработки четырех типов энергетических установок (ЭУ) – «Кристалл-10», «Кристалл-20», «Кристалл-30» и «Кристалл-60». ЭУ отличались уровнем мощности, типом топливных элементов (ТЭ) и систем генерации водорода и кислорода. Проработки, в ряде случаев, доведены до уровня технического проекта с изготовлением и испытаниями опытных образцов оборудования. Основным достижением этого периода можно считать создание опытного образца ЭУ «Кристалл-10» на базе полупроводниковых элементов системы магний-вода, ранее никем в мире не используемой для принятых удельных мощностей. Также детально изучены системы хранения и генерации водорода и кислорода соответственно из боргидрида натрия и перекиси водорода с изготовлением и испытанием опытных образцов генераторов применительно к ЭУ «Кристалл-20» [1].

Второй период - с 1986 до конца 1991 года целиком связан с созданием ЭУ «Кристалл-20», поскольку работы по другим типам ЭУ из-за отсутствия финансирования были закрыты. К его завершению создана первая отечественная корабельная ЭУ на ТЭ, которую Межведомственная комиссия рекомендовала к изготовлению и опытной эксплуатации в

составе малой подводной лодки (МПЛ) «Пиранья» (бюро-проектант - АО «СПМБМ «Малахит»). ЭУ «Кристалл-20» прошла всесторонние испытания по подтверждению функциональных характеристик и ресурса на стенде в г. Севастополе в течение 3000 часов, а также по подтверждению пожаровзрывобезопасности и надежности на специальном плавучем стенде в бухте Владимирской в г. Приозерск. Ряд принятых технических решений по ЭУ, такие как хранение водорода в титановых криволинейных баллонах в забортном пространстве между шпангоутами, хранение кислорода под давлением 40 МПа (впервые в мире) в баллонах в титановых чехлах за бортом, размещение баллонной арматуры за бортом в специальных капсулах и др., обеспечивали достижение уникальных характеристик МПЛ по дальности непрерывного подводного плавания, скрытности и безопасности эксплуатации. К сожалению, 1991 год ознаменовался развалом СССР и отказом от планов строительства МПЛ «Пиранья».

Третий период длился с конца 1991 года по ноябрь 2003 года в условиях сильнейших ограничений по государственному финансированию ОКР. Тем не менее, он характеризуется рядом серьезных технических прорывов и достижений в сочетании с изменениями в направленности выполнения работ, а именно:

- разработкой технического проекта ЭУ на ТЭ второго поколения «Кристалл-27» для неатомной подводной лодки (НАПЛ) «Лада» (бюро-проектант - АО «ЦКБ МТ «Рубин») с хранением водорода в интерметаллидных накопителях с опытной отработкой таких накопителей;

- созданием на средства частных инвесторов и успешными демонстрационными испытаниями макета ЭУ второго поколения на базе СПбГМТУ в г. Приморске в составе комплекса «Сокол»;

- разработкой и утверждением на уровне министерств Концепции развития водородной энергетики для НАПЛ, предусматривающей ускорение разработок и внедрение на Заказы ТЭ с твердополимерным электролитом и технологией генерации водорода из органического топлива на борту Заказа. Аналогичные Концепции в части генерации водорода появились у ведущих мировых держав на десятилетие позже;

- расширением номенклатуры и типов разрабатываемых ЭУ и возможных областей их использования в качестве гражданской и оборонной продукции. В частности, уместно отметить совместные работы с НИЦ «Курчатовский институт» по ТЭ с твердополимерным электролитом, с НИЦ МГТУ им. Баумана применительно к специальным транспортным средствам и, наконец, значительный объем научно-исследовательских работ по высокотемпературным ТЭ и ЭУ на их основе, выполненных совместно с ИВТЭ УрО РАН, в том числе по твердооксидным ТЭ с неразделенным газовым пространством.

В ноябре 2003 года направление водородной энергетики СКБК было переведено во ФГУП «ЦНИИ СЭТ» (позже филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр») с передачей ему всего имеющегося задела по ЭУ на ТЭ и функций головного разработчика страны по этим ЭУ судового и корабельного назначения. Этот период можно считать четвертым. Длился он с ноября 2003 до сентября 2021 года и может быть отмечен следующими основными достижениями:

- созданием мощной опытно-производственной и экспериментальной базы водородной энергетики, дооснащение которой продолжается и в настоящее время;

- созданием первого поколения водородо-кислородных (водородо-воздушных) батарей ТЭ с твердополимерным электролитом киловаттного и мегаваттного классов со сдачей их Государственным комиссиям;

- созданием на базе этих батарей опытных образцов ряда энергоустановок различного назначения, в том числе судовой гибридной ЭУ на твердополимерных ТЭ, работающей на конвертируемом дизельном топливе в комбинированном цикле с газовой турбиной;

- разработкой и испытаниями макетного образца низкотемпературного высокоэффективного конвертора органического топлива в водород высокой чистоты с отбором водорода из зоны реакции [2];

- демонстрацией представителям администрации города, научному и инженерному сообществу России «Водородного трамвая», созданного совместно с ГУП «Горэлектротранс», с отечественным макетным образцом ЭУ на ТЭ;

- в кооперации с ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», ИФХЭ РАН и СПбГУПТД решением на лабораторном уровне задач освоения технологий создания отечественных материалов и комплектующих для мембранно-электродных блоков (МЭБ) и собственно МЭБ на имеющемся в организации оборудовании.

Решение руководства ФГУП «Крыловский государственный научный центр» о преобразовании Направления водородной энергетики в НПКВЭ [3] самым прямым образом связано с резко возросшим в последние годы интересом [4] к водородным технологиям в сочетании с теперь уже для всех понятной необходимостью развития отечественных высоких технологий, чтобы не стать сырьевым придатком высокоразвитых стран и жертвой санкций недружественных стран. Основная цель создания НПКВЭ - форсировать развитие водородных технологий на уровне не ниже мирового с реализацией и апробацией их в производстве в рамках ограниченных партий и последующей передачей в серийное производство. Основные задачи НПКВЭ, опираясь на имеющиеся научно-технический задел, опытно-производственную базу и вновь разработанные прорывные научно-технические решения, могут быть сформулированы следующим образом:

- создание в ближайшие два года опытных образцов судовых и корабельных батарей на ТЭ с твердополимерным электролитом второго поколения и энергоустановок на их основе с последующей конвертацией их на другие области использования и реализацией в производстве;

- завершение формирования опытно-производственной и экспериментальной базы НПКВЭ - в настоящий момент наиболее развитой в России или, по крайней мере, на Северо-Западе, где предполагается создание Северо-Западного кластера водородной энергетики [4];

- решение в имеющейся кооперации на опытно-промышленном уровне задач освоения технологий создания отечественных материалов и комплектующих для МЭБ и создания собственно МЭБ, ранее решенных на лабораторном уровне;

- создание опытных образцов высокоэффективных генераторов водорода высокой чистоты из органического топлива с декарбонизацией уходящих газов.

Помимо решения основных задач, НПКВЭ готово продолжить выполнение работ по ЭУ на базе высокотемпературных ТЭ, по гибридным ЭУ, по ЭУ на базе альтернативной энергетики и открыто для сотрудничества с заинтересованными организациями с целью содействия скорейшему развитию водородных технологий в России.

Литература

[1] Половинкин В.Н., Фомичев А.Б. Отечественное кораблестроение. Библиотека Всемирного клуба петербуржцев. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: АИР (2017).

[2] Аваков В.Б., Хайров Д.А., Ландграф И.К., Живулько С.А. Создание первого отечественного моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции для энергоустановок на топливных элементах. Труды Крыловского государственного научного центра, 2(388): 112–122 (2019).

[3] Приказ Генерального директора ФГУП «Крыловский государственный научный центр» от 17.09.2021 г. № 778.

[4] «Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации», Распоряжение Правительства РФ от 05 августа 2021 г. № 2162-р.

Стекло системы CaO-B₂O₃-SiO₂ как герметик для ТОТЭ

А.О.Жигачев, Е.А.Агаркова, Д.В.Матвеев, С.И.Бредихин

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

CaO-B₂O₃-SiO₂ glass sealant for SOFC

A.O.Zhigachev, E.A.Agarkova, D.V.Matveev, S.I.Bredikhin

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

e-mail: zhigachev@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.33

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

Важная составляющая, необходимая для получения батареи ТОТЭ с высоким КПД, – качественная герметизация, обеспечивающая разделение потоков топлива, окислителя и окружающей среды. К материалу герметика предъявляется ряд требований: он должен быть газоплотным при рабочей температуре ТОТЭ и иметь коэффициент термического расширения (КТР) близкий к другим материалам батареи ТОТЭ (~ 10·10⁻⁶ 1/К). Последнее позволяет избежать разрушения единичных ТОТЭ из-за термических напряжений, возникающих при RedOx и термическом циклировании. Кроме того, материал герметика должен быть химически устойчив в течение тысяч часов в условиях работы батареи ТОТЭ (повышенная влажность, высокие температуры, агрессивные среды), должен быть механически стабильным и обладать хорошей адгезией к биполярным пластинам (ферритная сталь) и непосредственно к единичным ТОТЭ.

Этим требованиям в общем виде удовлетворяют некоторые стёкла и стеклокерамики [1,2]. Выбор состава герметика для батареи ТОТЭ – непростая задача, на выбор влияют температурный режим работы ТОТЭ, материалы биполярных пластин и электролита. На настоящий момент существует множество видов стеклогерметиков для ТОТЭ, но почти все коммерчески поставляемые стеклогерметики – это материалы западных компаний. На фоне ограничений в поставках возникает необходимость получения собственного стеклогерметика для ТОТЭ.

В этой работе мы исследовали применимость стекол системы CaO-B₂O₃-SiO₂ в качестве герметиков в ТОТЭ с рабочей температурой 850 °С, синтезированных в ИФТТ РАН. Выбор химического состава был обусловлен тем, что стёкла CaO-B₂O₃-SiO₂ в зависимости от соотношения компонентов могут иметь температуру размягчения в диапазоне 800-1000 °С и температуру стеклования ниже 600 °С [3–5]. К сожалению, на настоящий момент возможности применения материалов этого химического состава в качестве герметиков в ТОТЭ практически не изучены – статьи, посвящённые им, описывают в первую очередь их диэлектрические свойства. Таким образом, целью нашей работы стала оценка возможности использования стекол CaO-B₂O₃-SiO₂ в качестве герметиков для батарей ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции.

В данном исследовании был синтезирован герметик состава: 0,38 CaO, 0,26 B₂O₃, 0,36 SiO₂. В качестве исходных веществ были использованы CaCO₃, B(OH)₃ и SiO₂, все с чистотой не ниже ХЧ. Исходные вещества перемешивались вручную в дистиллированной

воде до гомогенизации суспензии, затем воду удаляли при 120 °С в течение 12 часов. Высушенную смесь помещали в платиновый тигель и нагревали в печи с вертикальной загрузкой до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин. Расплав выдерживали при 1500 °С в течение 5 часов для того, чтобы компоненты расплава успели равномерно распределиться по всему объему. После выдержки расплав закачивали в дистиллированной воде. После закалки стекло измельчали в мельнице-ступке путем перетирания.

Для первичного теста по герметизации проводилось склеивание двух металлических пластин из материала Crofer 22APU (нержавеющая сталь, используемая для создания биполярных пластин для батарей ТОТЭ). Для этого небольшое количество порошка стекла было размещено между металлическими пластинками. Такую склейку выдерживали при 950 °С в течение 2 ч. Для обеспечения равнотолщинности между двумя металлическими пластинами размещались ограничители фиксированной толщины.

На рисунке 1 показана рентгеновская дифрактограмма исследованного стекла после закалки. На дифрактограмме видны только два расплывчатых гало, указывающих на аморфное состояние закалённого вещества.

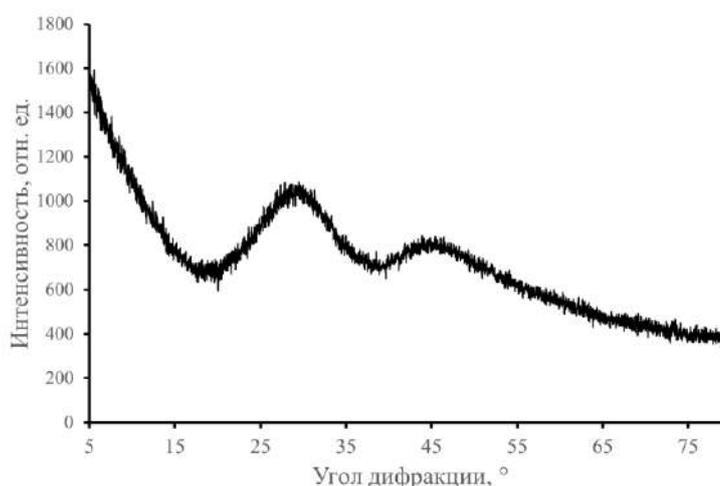


Рисунок 1 – рентгеновская дифрактограмма вещества герметика после закалки.

Для оценки фазового состояния герметика после заклейки герметик отделялся от пластин стали и измельчался. Результаты дифракционного исследования представлены на рисунке 2. Как видно, после выдержки при температуре 950 °С образовалось значительное количество кристаллических фаз. Основные обнаруженные фазы включают в себя кристобаллит (SiO_2), CaB_2O_4 , CaSiO_3 . Необходимо, однако, отметить, что на дифрактограмме остаётся и достаточно интенсивное аморфное гало, что указывает на неполную кристаллизацию герметика.

На рисунке 3 представлено СЭМ изображение шлифованной поверхности поперечного сечения склейки двух пластин. Тёмная полоса в центре изображения – слой стеклогерметика. Видно, что в объёме стекла есть небольшое количество крупных дефектов (пор), которые могут повлиять на качество герметизации. Фазовый контраст позволяет рассмотреть наличие фазы в виде дендритных выростов на интерфейсе биполярная пластина|герметик. Наиболее вероятная причина их появления – химическая реакция между герметиком и сталью. Подобная реакция может обеспечивать хорошую адгезию и предотвращать отслаивания герметика из-за разностей КТР.

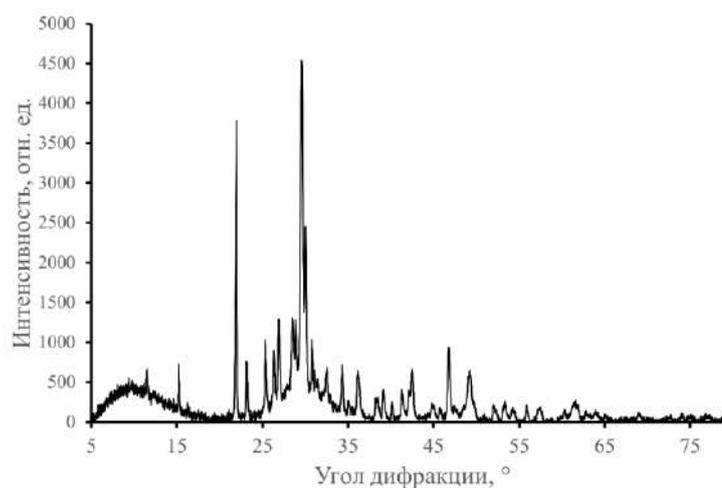


Рисунок 2 – рентгеновская дифрактограмма вещества герметика после склейки двух стальных пластин.

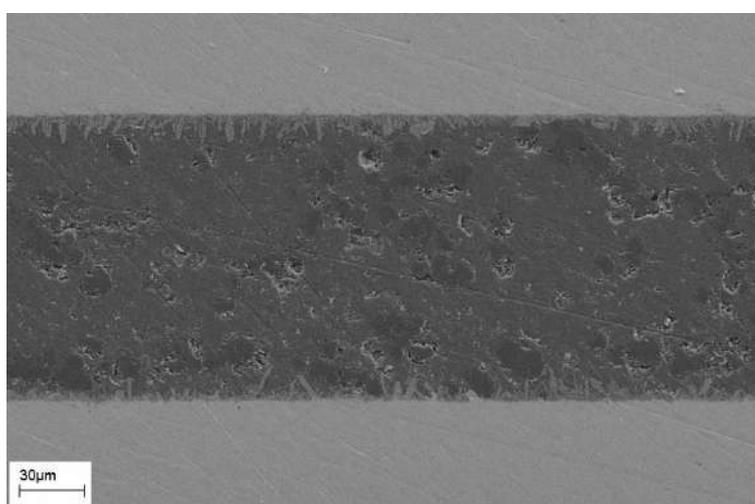


Рисунок 3 – СЭМ изображение склейки двух стальных пластин стеклогерметиком $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

Полученные предварительные результаты позволяют рассматривать стекло состава 0,38 CaO, 0,26 B_2O_3 , 0,36 SiO_2 как перспективный материал для герметизации ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-3060.2022.1.2.

Литература

- [1] K. Singh, T. Walia, "Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell." *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, № 15, pp. 20559-20582 (2021).
- [2] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V. V Kharton, J.M.F. Ferreira, "Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review." *J. Power Sources*, vol. 242, pp. 486–502 (2013).
- [3] T. Yan, W. Zhang, H. Mao, X. Chen, S. Bai, "The effect of CaO/SiO₂ and B₂O₃ on the sintering contraction behaviors of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics" *Int. J. Mod. Phys. B.*, vol. 33 pp. 1950070 (2019).
- [4] H. Zhu, M. Liu, H. Zhou, L. Li, A. Lv, "Study on properties of CaO--SiO₂--B₂O₃ system glass-ceramic " *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, pp. 1137-1144 (2007).
- [5] B. Dai, H. Zhu, H. Zhou, G. Xu, Z. Yue, "Sintering, crystallization and dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass ceramics" *J. Cent. South Univ.*, vol. 19, pp. 2101-2106 (2012).

Электрохимическая активность перовскитоподобных $(\text{Ce,Ca})\text{VO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях

Д.В.Жигачева, Е.В.Ципис, С.И.Бредихин, В.В.Хартон

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

Electrochemical activity of perovskite-type $(\text{Ce,Ca})\text{VO}_{3-\delta}$ under reducing conditions

D.V.Zhigacheva, E.V.Tsipis, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton

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

e-mail: zhigacheva@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.34

Одним из основных преимуществ твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является значительная толерантность к типу и чистоте топлива, которая позволяет использовать углеводороды и сбросные газы. Однако сероводород, часто входящий в состав многих потенциальных топлив, по-прежнему представляет проблему, поскольку даже малые его количества приводят к деградации никель-содержащих анодов и их коррозии. Это осложняет прямое использование природных и сбросных газов, крайне выгодное с экономической точки зрения.

Оксидные фазы на основе CeVO_3 с перовскитоподобной структурой представляют интерес для применения в качестве компонентов анодов ТОТЭ благодаря высокой каталитической активности к электрохимическому окислению H_2S (1-3). Легирование ванадата церия щелочноземельными катионами обеспечивает обратимый фазовый переход устойчивого в атмосфере воздуха ортованадата CeVO_4 в устойчивый в восстановительных условиях перовскитоподобный метаванадат без образования дополнительных примесных фаз, а также приводит к увеличению удельной электропроводности за счет сжатия решётки и образования дополнительных электронных дырок, локализованных на ионах церия (4-7).

Настоящая работа направлена на изучение электрохимической активности $(\text{Ce,Ca})\text{VO}_3$ в контакте с твёрдым электролитом из стабилизированного диоксида циркония в режимах анода ТОТЭ и катода твердооксидных электролизеров (ТОЭЛЭ).

Однофазные порошки $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($x=0-0,4$) со структурой типа циркона получали методом золь-гель синтеза с последующими отжигами на воздухе при 773-1073 К; в качестве исходных реактивов использовали V_2O_5 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав контролировали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Для изготовления плотных керамических образцов полученные порошки прессовали в диски и спекали при 1373-1473 К в течение 2-х часов. Дилатометрические измерения проводили на воздухе в режиме постоянного охлаждения со скоростью 3 К/мин. Измерения удельной электропроводности проводили при помощи четырехзондового метода на постоянном токе на воздухе и в потоке газовой смеси 3% H_2O - 5% H_2 - Ar .

Для изготовления электрохимических ячеек в качестве твердого электролита использовали мембрану из 10 мол. % Sc_2O_3 - и 1 мол. % Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 (10Sc1YSZ). Электродные слои в форме полукруга площадью 0.7 cm^2 наносили на поверхность электролита методом трафаретной печати. Для предотвращения химического взаимодействия материалов электрода и электролита сначала наносили защитный подслои из $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10). Рабочий электрод из чистого $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ или композитного Ce_{1-x}

$x\text{Ca}_x\text{VO}_3$ - GDC10 (60-40 вес.%) порошка наносили на подслои тем же методом в 4 этапа с промежуточными просушиваниями. Полученные электродные слои спекали на воздухе при температуре 1373-1473 К в течение 2-х часов. После спекания поверхностная плотность полученных пористых защитного и электродных слоев составляла 2 мг/см^2 и $10 \pm 1 \text{ мг/см}^2$, соответственно. Электрод сравнения диаметром $\sim 1 \text{ мм}$ наносили на расстояние не менее 6 мм от рабочего электрода. Для изготовления противоэлектрода и электрода сравнения использовали платиновую пасту, после нанесения отожженную на воздухе при 1223 К в течение 30 минут. Затем полуячейку герметично заклеивали герметиком Kerafol. На рабочий электрод подавали газовые смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{Ar}$. Парциальное давление кислорода, $p(\text{O}_2)$, в этих смесях контролировали электрохимическим кислородным датчиком; на противоэлектрод подавали воздух. Электродное перенапряжение (η) и поляризационное сопротивление (R_η) в зависимости от плотности тока (i) исследовали при температуре 1123 К трехэлектродным методом в потенциостатическом режиме.

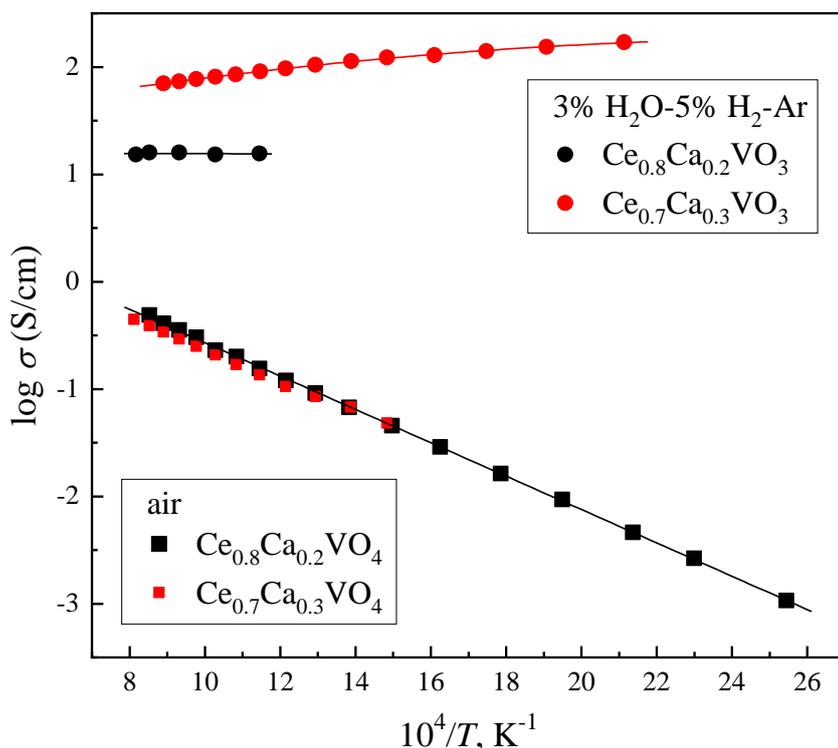


Рисунок 1 – Температурная зависимость общей электропроводности керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ на воздухе и $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{3-\delta}$ в потоке 5% H_2 .

Установлено, что температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) керамики $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ довольно низки, $(5-6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Удельная электропроводность $\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{VO}_4$, преимущественно электронная, растет с x при $0 \leq x \leq 0,2$ и слабо зависит от x при дальнейшем легировании. При понижении парциального давления кислорода фаза типа циркона переходит в перовскит $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{3-\delta}$ с образованием следовых количеств CeO_{2-y} . При этом общая электропроводность, преимущественно электронная, резко возрастает (в 30-100 раз при 873-1173 К), а характер изменения проводимости демонстрирует так называемое псевдо-металлическое поведение со слабой зависимостью от температуры (рис.1). Уровень электронного транспорта в восстановительных условиях достаточен для использования данных материалов в качестве компонентов анода ТОТЭ/катода ТОЭлЭ.

Понижение температуры спекания электродов на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ позволяет получить слои с гомогенной пористой микроструктурой и снизить химическое взаимодействие с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония. Электрохимические процессы на электродах на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{3-\delta}$ лимитируются

электронным транспортом. Поляризационное сопротивление пористого электродного слоя в потоке увлажнённого H_2 достаточно велико и быстро растёт со временем. Значение поляризационного сопротивления резко растёт в случае анодной поляризации, то есть в условиях работы ТОТЭ, в то время как катодная поляризация приводит к снижению перенапряжения и поляризационного сопротивления. Последнее, вероятнее всего, связано с уменьшением химического потенциала кислорода на поверхности электрода. При большой плотности тока сопротивление снова возрастает из-за увеличивающегося вклада концентрационной поляризации.

В заключение, фазы на основе легированного ванадата церия могут использоваться в качестве каталитически активных добавок к электродам ТОТЭ и ТОЭЛЭ, а последний режим является наиболее предпочтительным.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-19-00478).

Литература

- [1] Cheng, Zh., Zha, Sh., Aguilar, L., Wang, D., Winnick, J., Liu, M., A solid oxide fuel cell running on H_2S/CH_4 fuel mixtures, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, p. A31.
- [2] Cooper, M., Channa, K., De Silva, R., Bayless, D.J., Comparison of LSV/YSZ and LSV/GDC SOFC anode performance in coal syngas containing H_2S , *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B1713.
- [3] Danilovic, N., Luo, J.-L., Chuang, K.T., Sanger, A.R., $Ce_{0.9}Sr_{0.1}VO_x$ ($x = 3, 4$) as anode materials for H_2S -containing CH_4 fueled solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, p. 247.
- [4] Tsipis, E.V., Patrakeev, M.V., Kharton, V.V., Vyshatko, N.P., Frade, J.R., Ionic and p-type electronic transport in zircon-type $Ce_{1-x}A_xVO_{4\pm\delta}$ ($A = Ca, Sr$), *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 3738.
- [5] Watanabe, A., Highly conductive oxides, $CeVO_4$, $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Ca, Sr, Pb$) and $Ce_{1-y}Bi_yVO_4$, with zircon-type structure prepared by solid-state reaction in air, *J. Solid State Chem.*, 2000, vol. 153, p. 174.
- [6] Petit, Ch.T.G., Lan, R., Cowin, P.I., Kraft, A., Tao Sh., Structure, conductivity and redox stability of solid solution $Ce_{1-x}Ca_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.4125$), *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46, p. 316.
- [7] Petit, Ch.T.G., Lan, R., Cowin, P.I., Tao Sh., Structure and conductivity of strontium-doped cerium orthovanadates $Ce_{1-x}Sr_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.175$), *J. Solid State Chem.* 2010, vol. 183, p. 1231.

Синтез и исследование Ir-катализатора для электрохимических устройств с твердополимерным электролитом

А.А.Засыпкина¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Р.М.Меншарапов¹, Н.А.Иванова¹

¹НИИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1
²НИУ «Московский энергетический институт», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Synthesis and research of an Ir catalyst for electrochemical devices with a proton-exchange membrane

A.A.Zasypkina¹, D.D.Spasov^{1,2}, R.M.Mensharapov¹, N.A.Ivanova¹

¹NRC «Kurchatov Institute», 123182, Moscow, sq. Academician Kurchatov, 1
²NRU «Moscow Power Engineering Institute», 111250, Moscow, st. Krasnokazarmennaya, 14

e-mail: adelinazasypkina@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.35

Промышленный метод получения водорода из природного газа вносит негативный вклад в состояние окружающей среды. В данном ключе рядом преимуществ обладает метод электролиза для получения водорода, однако стоимость продукта все еще значительно выше. Снизить затраты на производство «зеленого» водорода возможно путем использования электролизеров и обратимых топливных элементов (ОТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), за счет уменьшения габаритов системы [1]. Такие двухрежимные электрохимические устройства сочетают в себе электролизер, расщепляющий воду, для получения водорода и кислорода и топливный элемент для их последующего преобразования в электроэнергию.

В качестве анодного катализатора в режиме электролизера используется металлический иридий. С уменьшением размера каталитических частиц возрастает электрохимически активная поверхность, однако слишком маленькие частицы обуславливают ускорение деградационных процессов каталитического слоя, что влияет на эффективность и долговечность устройства в целом [2]. Оптимизировать структурные и морфологические характеристики частиц катализатора возможно на стадии его синтеза.

В данной работе синтез иридиевого катализатора осуществлялся при помощи методов химического восстановления гексахлориридиевой кислоты до металлических частиц. Восстановление проводилось при помощи этиленгликоля (ЭГ) и боргидрида натрия (БГ) как с использованием гидроксида натрия для придания раствору щелочной среды, так и с использованием гидроксида калия. Полученный в результате порошок Ir представлен на рисунке 1.

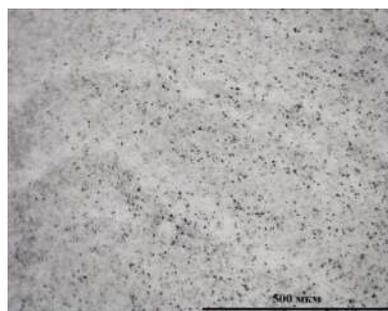


Рисунок 1 - Частицы иридиевой черни – фотография.

Анализ удельной поверхности частиц иридиевой черни проводили методом сорбции и

капиллярной конденсации азота, измеренной на объемной высоковакуумной адсорбционной установке Micrometrics Tristar 3000. Результаты, представленные в таблице 1, говорят о влиянии метода синтеза на размер частиц иридиевой черни. Наиболее мелкие частицы были получены в процессе синтеза восстановлением в ЭГ, средний ориентировочный размер частиц (из представления, что все частицы идеальные сферы) составляет около 4 нм. Частицы максимального размера получены в результате синтеза катализатора восстановлением в БГ с использованием NaOH (средний размер частиц составил около 40 нм).

Таблица 1. Основные результаты исследований структуры и удельной поверхности катализатора Ir чернь

Метод синтеза	Дата изготовления	Номер партии	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Ориентировочный средний размер частиц, нм
Восстановление в ЭГ	01.09.21	1	64,6	4
	02.09.21		69,4	4
Восстановление в БГ (NaOH)	03.09.2021	2	7,0	40
	28.02.2020		7,3	40
	25.01.2021		7,1	40
	28.02.2020		7,3	40
Восстановление в БГ (KOH)	03.03.2021	3	7,8	30
	16.12.2020		8,5	30
	21.01.2021		9,4	30
	27.01.2021		9,2	30
	01.02.2021		8,9	30
	15.02.2021		9,8	30

Для проведения электрохимических исследований изготавливались каталитические чернила путем диспергирования суспензии в течение 25 минут в ультразвуковом гомогенизаторе Bandelin Sonopuls GM mini20. В состав суспензии входили расчетное количество катализатора, раствор иономера Nafion в виде дисперсии марки D1021 (лак) и растворитель (изопропанол). Затем чернила наносились на коллектор тока, изготовленный из пористого титана, при помощи аэрографа. При распылении осуществлялся нагрев коллектора до 70°C при помощи лабораторной электрической плиты для испарения растворителя.

В таблице 2 представлены составы мембранно-электродных блоков (МЭБ), в составе которых были испытаны партии катализатора иридиевая чернь. Содержание лака в составе каталитических слоев (КС), а также катализатора, указанные в таблице 1, определены по результатам теоретической оптимизации, которая была проведена на предыдущем этапе работ. Катализатор Pt⁴⁰/C выбран исходя из его высокой стабильности и сниженного содержания благородных металлов.

Таблица 2. Составы МЭБ для испытания катализатора Ir-чернь.

Анод	Катод	Мембрана	ГДС
Ir – партия 1; 1 мг/см ² ; 25 мас. % лака	Pt ⁴⁰ /C; 1 мг/см ² ; 30 мас. % лака	Nafion 117	Пористый титан
Ir – партия 2; 1 мг/см ² ; 25 мас. % лака	Pt ⁴⁰ /C; 1 мг/см ² ; 30 мас. % лака	Nafion 117	Пористый титан

Ir – партия 3; 1 мг/см ² ; 25 мас. % лака	Pt ⁴⁰ /C; 1 мг/см ² ; 30 мас. % лака	Nafion 117	Пористый титан
---	---	------------	-------------------

Данные испытания МЭБ в процессе электролиза воды в зависимости от используемой партии катализатора иридиевая чернь представлены на рисунке 2. Видно, что вольтамперная характеристика (ВАХ) зависит от размера частиц иридия нелинейно и носит экстремальный характер. Наиболее эффективно процесс электролиза протекает в присутствии частиц среднего размера. Низкие характеристики МЭБ с КС на основе мелких частиц иридия объясняются его быстрой деградацией за счет ускоренного растворения частиц, что отражается на снижении эффективности работы устройства. Использование мелких частиц также приводит к формированию плотного слоя с низкой пористостью, что снижает эффективность отвода продукта реакции – кислорода. В случае использования более крупных частиц в качестве основной причины снижения характеристик МЭБ можно выделить меньшую активность катализатора. В данном случае процесс лимитирован стадией химического превращения, скорость которой недостаточна, что отражается ухудшением ВАХ.

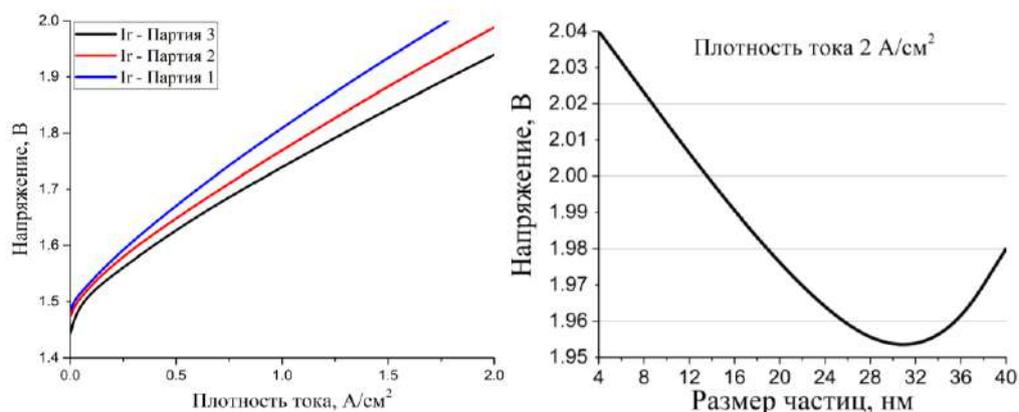


Рисунок 2 - Вольтамперная характеристика для МЭБ в зависимости от партии катализатора Ir-чернь, используемом для каталитического слоя анода (слева) и размера каталитических частиц (справа).

В результате проведенных исследований оптимизирована методика синтеза Ir-катализатора, а именно химического восстановления иридиевого прекурсора посредством боргидрида натрия с использованием КОН. Данный метод позволил получить металлические наночастицы иридия с размером, обеспечивающим наиболее эффективную работоспособность МЭБ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4120.2022.1.3.

Литература

- [1] M. Gabbasa, K. Sopian, A. Fudholi, N. Asim «A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements» *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 39, N31, 17765-17778, (2014).
- [2] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P.K. Babu, T. Kobayashi, J.H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski «Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and ¹⁹⁵Pt EC-NMR study» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, N42, 4932–4939, (2006).

Синтез и исследование поляризационных свойств композитных анодных материалов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$ для применения в ТОТЭ

**А.В.Иванов^{1,2}, О.С.Безкревная¹, А.Ю.Строева^{1,2}, О.С.Бервицкая¹,
М.С.Бобро¹, В.А. Воротников^{1,2}, А.В.Кузьмин^{1,2}**

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

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д. 18.*

Synthesis and study of polarization properties composite anode materials $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$ for use in SOFC

**A.V.Ivanov^{1,2}, O.S.Bezkrevnaya¹, A.Yu.Stroeva^{1,2}, O.S.Bervitskaya¹,
M.S.Bobro¹, V.A.Vorotnikov^{1,2}, A.V.Kuzmin^{1,2}**

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

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Kutateladze, 18.*

e-mail: alehaww@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.36

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) на сегодняшний день являются перспективными источниками энергии. Самым распространенным видом топлива для ТОТЭ является водород. Однако его небольшая плотность, низкая температура ожигения, высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов формирует трудности с хранением и транспортировкой. Данные факторы создают потребность в применении других видов топлива, в частности углеводородного. Для эффективной утилизации различных энергоносителей необходимо адаптировать анодные электродные материалы, на которых происходит окисление топлива. Наибольшее распространение получили композитные аноды – керметы, состоящие из матрицы электролита, наполненной металлом/сплавом. Этот выбор обусловлен хорошей термической и химической совместимостью с материалами ячейки ТОТЭ, высокой электропроводностью, механическими свойствами и высокой каталитической активностью к окислению топлива. В качестве металла в кермете применяют никель, однако при использовании углеводородного топлива, протекает реакция Будуара и, соответственно, разложение топлива с образованием сажи в порах электрода, что провоцирует ухудшение мощностных характеристик ТОТЭ и в крайнем случае приводит к разрушению анода. Одним из перспективных способов ослабления протекающих побочных реакций является частичная замена никеля на другие металлы в составе кермета, при этом внося ограниченные изменения в термические и механические характеристики анода. С этой целью рассмотрено применение никель-кобальтового металлического компонента композитов, что может способствовать минимизации образования углерода и обеспечить высокие удельные характеристики ТОТЭ.

В нашей предыдущей работе мы изучали процессы спекания ТОТЭ с пленочным электролитом методом нагревательной микроскопии и выявили сильное влияние предыстории формирования композитного анода на характеристики и морфологию ячейки ТОТЭ [1]. В данной работе выполнен синтез и исследованы физико-химические и поляризационные свойства композитов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$, где SSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия), при $x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Синтез

порошков $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ проведен золь-гель методом и методом сжигания. Композитные материалы $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{SSZ}$ (50:50) были получены твердофазным смешением электролитной фазы SSZ и составов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Отработана методика восстановления керметов, обеспечивающая переход $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ в $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Полученные индивидуальные и композитные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, дилатометрии. При концентрации 80 % кобальта, наблюдается расслоение на две фазы – кубическую и гексагональную, что негативно сказывается на спекании и микроструктуре образцов. Измерение сопротивления в диапазоне температур 600-900 °С в водороде проводилось на плотных образцах, полученных при 1500 °С (рис. 1). Сопротивление монотонно возрастает до достижения концентрации 60 % кобальта.

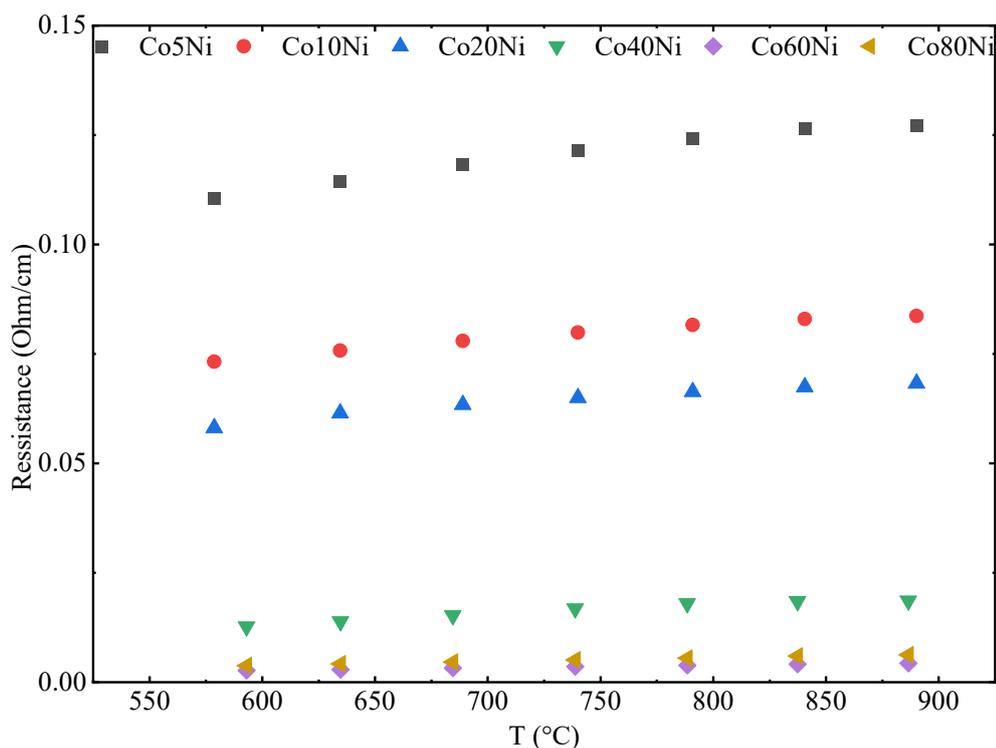


Рисунок 1 – Электрическое сопротивление плотных композитных образцов $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$.

Удельные характеристики анодов в зависимости от температуры определены методом импеданс-спектроскопии с применением метода DRT на симметричных ячейках $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}/\text{SSZ}/\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{SSZ}$.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда 21-79-30051.

Литература

- [1] Alexey Ivanov, Maxim Plekhanov, Anton Kuzmin «The influence of formation features on SOFC electrochemical performance and long-term stability.» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.52, 743-753, (2022).
- [2] Chien, Andrew, Steven Chuang «Effect of gas flow rates and Boudouard reactions on the performance of Ni/YSZ anode supported solid oxide fuel cells with solid carbon fuels.» *Journal of Power Sources*, vol.196, Issue 10, 4719-4723, (2011).

А.И.Иванов, М.В.Патракеев, С.И.Бредихин, В.В.Хартон

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

Thermal and chemical induced expansion of $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ceramics

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.37

Близость коэффициентов термического расширения (КТР) к компонентам ячеек твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и минимальные объемные изменения при редокс-циклировании являются одними из ключевых требований к материалам ТОТЭ. В данной работе проведен сравнительный анализ термомеханического поведения смешанных ионно-электронных проводников на основе флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$), которые имеют потенциал применения в качестве компонентов композиционных электродов и многофункциональных электродных подслоев [1-4].

Однофазные высокодисперсные порошки $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ получали с помощью глицин-нитратного метода; детали синтеза подробно описаны ранее [1]. Финальный отжиг порошков проводили при 1223 К в течение 4 ч. Газоплотную керамику для исследования термомеханических свойств получали с помощью одноосного гидравлического прессования (~100 МПа) порошков в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной 2.5-3 мм. Спекание прессовок проводили при 1723 К в течение 10 ч на воздухе со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5 К/мин. Затем из спеченной керамики изготавливали образцы в форме параллелепипедов с плоскопараллельными гранями длиной 8-12 мм и с шириной и высотой 1.0-1.5 мм. Полученные материалы были аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрондового рентгенофлюоресцентного анализа.

Термомеханические измерения проводили на вертикальном dilatометре Linseis L75VS1400, откалиброванном на цилиндрическом образце из Al_2O_3 . Испытания проводились в двух режимах. При динамическом режиме образец непрерывно нагревался (3 К/мин) до 1373 К с дальнейшим охлаждением (3 К/мин) до комнатной температуры. В режиме термоциклирования образец нагревался до 1273 К с выдержкой 2-7 ч с последующим ступенчатым охлаждением до температур 973-1223 К с шагом 50 К с изотермической выдержкой на каждой из температур до полного уравнивания материала с газовой средой. В процессе измерения образец находился в потоке газовых смесей кислород+воздух, аргон+воздух, аргон+водород и смеси $\text{CO}-\text{CO}_2$, получаемой путем восстановления CO_2 при помощи электрохимического насоса. Парциальное давление кислорода ($p(\text{O}_2)$) в газовых средах контролировали с помощью датчика, расположенного на выходе из dilatометра. Электрохимический насос и датчик давления кислорода были изготовлены из твердого электролита на основе стабилизированного диоксида циркония с нанесенными платиновыми электродами.

Значения КТР определялись из наклона зависимости относительного удлинения ($\Delta L/L_0$) образца от температуры. Значения изотермического химически индуцированного расширения ϵ при окислении/восстановлении материала в заданной атмосфере

относительно воздуха рассчитывалось по уравнению: $\varepsilon = (L_{\text{atm}} - L_{\text{air}}) / L_{\text{air}}$, где L_{atm} и L_{air} длины образца в изучаемой атмосфере и на воздухе соответственно. Затем комбинируя данные по зависимости ε от $p(\text{O}_2)$ и равновесные $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграммы, полученные в работе [2], были вычислены соотношения $\varepsilon / \Delta\delta$, где $\Delta\delta = \delta_{\text{atm}} - \delta_{\text{air}}$, т.е. разница кислородной нестехиометрии в заданной атмосфере и на воздухе соответственно.

Установлено, что в низкотемпературном диапазоне КТР $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ практически не зависит от содержания празеодима. Рост концентрации вакансий, который начинается при 600–700 К, приводит к резкому увеличению КТР за счет химического вклада. При этом увеличение концентрации Pr приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и росту коэффициентов термического расширения в среднетемпературной области от $(13.2 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0$ до $(18.5 \pm 0.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $x=0.2$. Также показано, что уровень химического расширения при изотермическом переходе от воздуха к восстановительным атмосферам растет с x и соответствует значениям относительного удлинения (ε) на уровне 0.25–0.40% для $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Величины соотношений $\varepsilon / \Delta\delta$ практически не зависят от температуры и составляют ~ 0.10 и ~ 0.06 для $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ соответственно, что сопоставимо со значениями для родственных материалов [5].

Работа была выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИФТТ РАН. Авторы отмечают с благодарностью важный вклад В.А. Колотыгина в выполнение dilatометрических измерений.

Литература

- [1] А.И. Иванов, А.А. Загитова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Синтез и смешанная проводимость $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов.”, *Альтернативная энергетика и экология*, т.160, №20, с.15-25 (2014).
- [2] А.И. Иванов, В.В. Колотыгин, М.В. Патракеев, А.А. Марков, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Кислородная нестехиометрия и транспортные свойства смешанных проводников $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$.”, *Электрохимия*, т.54, №6, с.561–569 (2018).
- [3] А.И. Иванов, И.И. Зверькова, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов.”, *Электрохимия*, т.56, №2, с. 149–157 (2020).
- [4] А.И. Иванов, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Смешанная ионно-электронная проводимость флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в восстановительных условиях.”, *Электрохимия*, т.58, №2, с. 85–94 (2022).
- [5] S.R. Bishop, D. Marrocchelli, C. Chatzichristodoulou, N.H. Perry, M.B. Mogensen, H.L. Tuller, E.D. Wachsman, “Chemical Expansion: Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices.”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol.44, pp.205-239 (2014).

Повышение устойчивости компонентов МЭБ топливного элемента с ТПЭ в циклах З/О

**Н.А.Иванова¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, В.Р.Тарасов¹, Р.М.Меншарапов¹, А.А.Засыпкина¹,
Е.А.Серегина¹, В.Н.Фатеев¹**

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

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

Improving the stability of the MEAs components of PEMFC in F/T cycles

**N.A.Ivanova¹, D.D.Spasov^{1,2}, V.R.Tarasov¹, R.M.Mensharapov¹, A.A.Zasypkina¹,
E.A.Seregina¹, V.N.Fateev¹**

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

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

e-mail: Ivanovana.1989@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.38

В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с эксплуатацией портативных твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ/ ТЭ с ТПЭ) в условиях отрицательных температур окружающей среды. ТЭ с ТПЭ могут применяться в широком диапазоне условий внешней среды, включая температуру и влажность [1]. В портативных ТЭ важнейшими являются массогабаритные характеристики, из-за чего необходимо исключать дополнительные системы поддержания влажности и рабочей температуры. Для сохранения высоких электрохимических характеристик ТЭ в различных условиях внешней среды требуется введение в состав мембранно-электродного блока (МЭБ) различных модификаторов [2].

Модификаторы – соединения, целью добавления которых может являться увеличение долговечности каталитических слоёв, уменьшения содержания платины в электрокатализаторах, стабилизация водного баланса МЭБ. Введение дополнительных соединений в состав МЭБ, как правило, негативно влияет на электрохимические характеристики, приводя к росту сопротивления и снижению электропроводности в компонентах МЭБ. Введение любого модификатора требует оптимизации состава и концентрации в МЭБ.

В настоящей работе будет изучено влияние различных модификаторов (SiO_2 и SnO_2) МЭБ на электрохимические характеристики ТЭ в критических условиях низкой температуры, моделирующих климатические условия Арктического региона. Изучение влияния низких температур на работу мембранно-электродного блока оценивается в ходе циклов заморозки/оттаивания (З/О) от -40°C до комнатной температуры [3].

Для этого МЭБ замораживают при -40°C с последующим оттаиванием при 50°C , причем продолжительность стадии заморозки составляет не менее 2 часов. Скорость заморозки образцов составила $4,5-5^\circ\text{C}/\text{мин.}$, что равно скорости оттаивания.

Регистрация ВАХ производится каждые 10 циклов З/О после оттаивания. Регистрацию годографов импеданса проводят при следующих условиях: входящие газы катодного и анодного пространств – кислород/воздух и водород при давлении 1 атм. соответственно. Температура ячейки - комнатная. Перед началом измерений катодное пространство ячейки предварительно проливалось деионизованной водой с целью частичного восстановления

влагоемкости компонентов.

С целью установления влияния низких температур на характеристики работы МЭБ с модифицированным каталитическим слоем (КС) были проведены циклы заморозки-оттаивания (моделирование Арктических условий) и последующие измерения. На рисунке 1 представлен внешний вид ячейки после замораживания.



Рисунок 1 - Внешний вид ячейки ТЭ после замораживания (1 см^2) в сборе.

Результаты измерений при циклировании ячейки 1 см^2 представлены на рисунке 2.

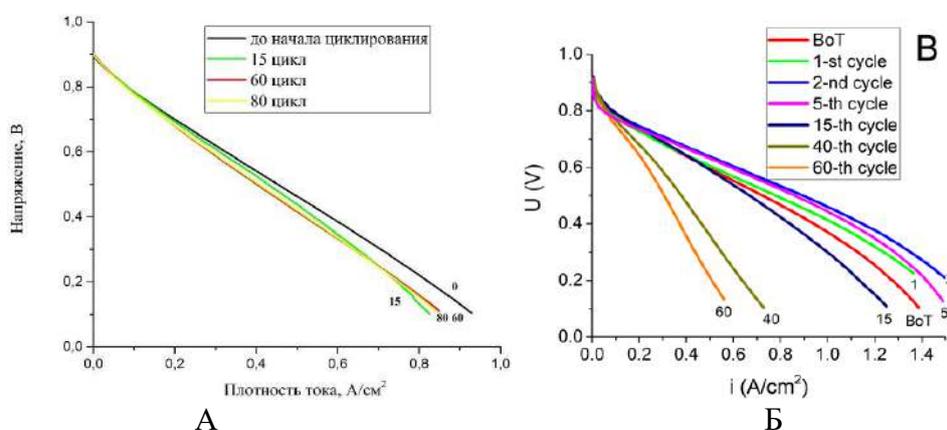


Рисунок 2 - А- Кривые ВАХ ячейки топливного элемента с площадью электродов 1 см^2 в течение циклов заморозка-оттаивание (Анодный каталитический слой модифицирован диоксидом кремния). Б - Кривые ВАХ ячейки ТЭ с площадью электродов 1 см^2 в течение циклов заморозка-оттаивание (без модификатора) [3]

На рисунке 2 представлены кривые ВАХ, зарегистрированные в процессе циклирования. Наблюдается тенденция к уменьшению плотности тока в рабочей области ($0,5 \text{ В}$) по мере испытаний в циклах З-О. Такой эффект является следствием негативных процессов, происходящих в МЭБ, связанных с деструкцией его компонентов при замерзании в слое свободной воды. Однако при сравнении с аналогичными испытаниями стандартной ячейки ТЭ (МЭБ на основе стандартного КС) видно, что изменения носят незначительный характер, снижение плотности тока составляет не более 10%. Потери плотности тока для стандартного МЭБ составляют около 55% уже к 60 циклу З-О (рисунок 2Б). Таким образом введение модификатора в КС снижает содержание в объеме МЭБ свободной воды и повышает устойчивость МЭБ к воздействию низких температур. Однако в абсолютных значениях ВАХ для стандартного МЭБ до испытаний в 1,5 раза превышает ВАХ для МЭБ с модифицированным КС в аналогичных условиях.

Следует отметить, что флуктуации измерения ВАХ являются следствием кратковременного слабого улучшения параметров работы в связи с изменением структуры ГДС при избыточном увлажнении либо недостаточного увлажнении иономера, что вызвано появлением застойных зон/байпаса внутри ГДС и каталитического слоя.

Более ярко проявляется влияние деградационных процессов на работу ячейки при масштабном переходе, поэтому для ячеек с большей площадью электродов сильнее заметен

отклик на изменения в структуре компонентов МЭБ вследствие циклов заморозка-оттаивание. С целью снижения влияния сопротивления КС с модификатором на первоначальные характеристики, было снижено содержание электрокатализатора с модификатором в составе КС. Использовался комбинированный двуслойный электрод в комбинации модифицированного ЭК со стандартным. Вольтамперные кривые для МЭБ различного состава изображены на рисунке 3.

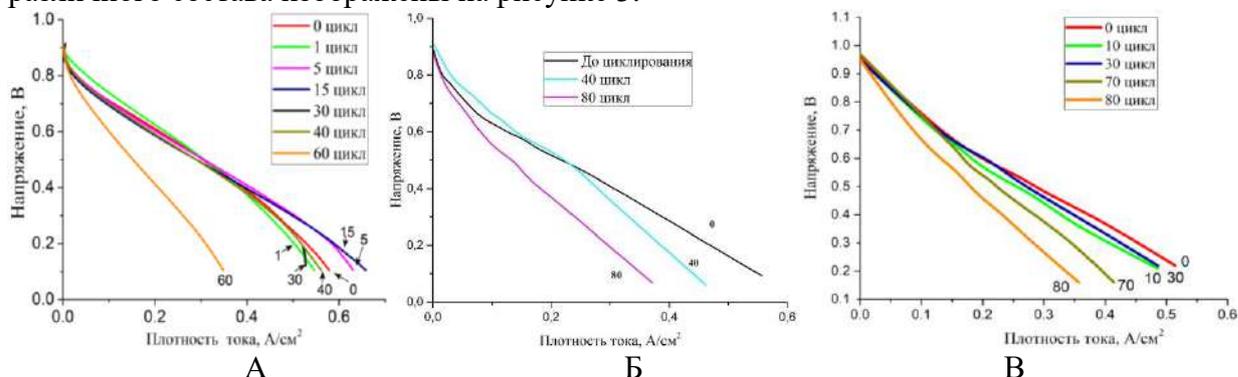


Рисунок 3 - Кривые ВАХ ячейки топливного элемента (7 см²) в течение циклов заморозка-оттаивание: А - со стандартным МЭБ (дополнительное увлажнение) [3]; Б - с КС модифицированным кремнезёмом; В - с КС модифицированным диоксидом олова.

Наглядная иллюстрация динамики изменения плотностей тока в ходе всей серии экспериментов для каждого МЭБ изображена на рисунке 4.

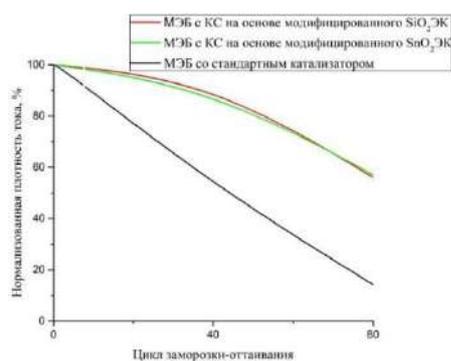


Рисунок 4 - Динамика изменения плотности тока топливной ячейки (7 см²) при потенциале 0,5 В в процессе циклирования температур.

Видно, что у МЭБ с КС без модификатора резко снижается плотность тока, тогда как для образцов с модифицированным КС это снижение практически в два раза меньше (~43%-потери плотности тока для модифицированных ячеек и ~85% для немодифицированной). Введение модифицированного ЭК в состав КС позволяет вдвое снизить влияние низких температур на характеристики МЭБ вне зависимости от типа используемого модификатора. При этом сравнение абсолютных значений ВАХ показывает снижение плотности тока для МЭБ с модифицированным ЭК не более, чем на 5%.

Благодарность: Проект выполнен при поддержке НИЦ «КИ» приказ № 2758 от 28 октября 2021 г. «Прикладные научные исследования в целях обеспечения экологической безопасности Арктического региона», подтема 5.

Литература

- [1] V.N. Fateev, et al., “Electrochemical Technologies for Low Temperatures.”, *Chemical Problems*, vol.17, pp.349–357 (2019).
- [2] R.M. Mensharapov, V.N. Fateev, “The Membranes with Modified Surface to Stabilize Water Balance of Fuel Cell under Low Humidity Conditions: A Model Study.”, *Nanotechnologies in Russia*, vol.15, p.363 (2020).
- [3] N.A. Ivanova, et al., “On the influence of methanol addition on the performances of PEM fuel cells operated at subzero temperatures.”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.46(34), pp.18116-18127 (2021).

Формирование двухслойных электролитных мембран на основе церата бария и диоксида церия на пористых никель-керметных анодах методом прямого электрофоретического осаждения

Е.Г.Калинина^{1,2}, Д.С.Русакова^{1,2}, Д.А.Осинкин^{2,3}, Е.Ю.Пикалова^{2,3}

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

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

³*ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20*

Formation of two-layer electrolyte membranes based on barium cerate and cerium dioxide on porous nickel-cermet anodes by direct electrophoretic deposition

E.G.Kalinina^{1,2}, D.S.Rusakova^{1,2}, D.A.Osinkin^{2,3}, E.Yu.Pikalova^{2,3}

¹*Institute of Electrophysics UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Amundsena, 106*

²*UrFU, 620002, Yekaterinburg, Mira, 19*

³*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Akademicheskaya, 20*

e-mail: jelen456@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.39

Для развития и коммерциализации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в среднетемпературном интервале 600–750 °С, является актуальным поиск недорогих, эффективных методов формирования газоплотных тонкопленочных электролитных мембран на пористых анодных подложках [1]. Данные методы могут быть применены для формирования и анодных барьерных слоев в ТОТЭ с электролитом на основе диоксида церия, проявляющего электронную проводимость в анодных условиях [2]. В частности, в данной работе для ТОТЭ на основе допированного самарием диоксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) предлагается способ формирования барьерного анодного слоя на основе церата бария $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3+1}$ масс.% CuO (BCS-CuO). Электролит BCS-CuO обладает высокой со-ионной проводимостью (кислород-ионной и протонной) в анодных условиях ТОТЭ, а также совместим по термомеханическим свойствам с базовым SDC электролитом [3]. В данной работе мы исследуем возможность получения двухслойного тонкопленочного электролита BCS-CuO/SDC на несущей пористой анодной подложке методом электрофоретического осаждения (ЭФО). Этот метод является простым в реализации, не требует сложного технологического оборудования и позволяет получить пленки на основе широкого ряда керамических оксидных материалов практически любой дисперсности с временем осаждения, исчисляемого в минутах [4]. При формировании пленок электролитов на плотных несущих подложках методом ЭФО необходимо предварительная организация проводящих слоев на их поверхности [3]. При использовании в качестве подложек для осаждения электролитных слоев непроводящих пористых никель-керметных анодов, при соблюдении требований к ее пористости, возможна реализация прямого осаждения, при котором механизм формирования покрытия связан с образованием проводящих путей в пористой структуре подложки при заполнении её суспензией [5].

Пористые анодные подложки NiO-BCS-CuO были изготовлены полусухими одноосным прессованием под давлением 6 МПа из смеси порошков соотношении 50/50 масс.% и крахмала (10 масс. %) в качестве порообразователя. Подложки спекали при температуре 1200°C, 4 ч, затем было проведено шлифование их поверхности, ультразвуковая чистка (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия), и отжиг при

температуре 900°C, 1 ч. Относительная плотность анодных подложек составила 59 %. В качестве электролитного материала использовали порошок BCS-CuO, синтезированный цитратно-нитратным методом. Удельная поверхность порошка BCS-CuO составила 6.3 м²/г (СОРБИ N 4.1, Meta, Россия). По данным РФА порошковый материал BCS-CuO являлся однофазным и характеризовался орторомбической структурой с пространственной группой Pnma (62) и параметрами решетки a = 6.2305(9) Å, b = 8.8010(14) Å, c = 6.22681(11) Å (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония). Электролит SDC-гс был синтезирован глицин-цитратным методом. Удельная поверхность порошка SDC-гс составила 12 м²/г. Порошок SDC-гс был однофазным (кубическая структура, Fm-3m) с параметром решетки a = 5.4305(1) Å. В качестве дисперсной добавки к SDC-гс был добавлен нанопорошок SDC-лес (5 масс.%), полученный методом лазерного испарения конденсации с удельной поверхностью 83 м²/г, однофазный (кубическая структура, Fm-3m) с параметром решетки a = 5.429(3) Å и ОКР=18(2) нм. По данным электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6390 LA, JEOL, Япония) микроразмерные порошки BCS-CuO и SDC характеризовались схожей морфологией, содержали частицы неправильной формы размером 1-3 мкм и их агрегаты, частицы нанопорошка SDC-лес имели форму близкую к сферической со средним размером 9 нм (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100, JEOL, Япония). Суспензии на основе порошков SDC-гс+5 масс.% SDC-лес и BCS-CuO концентрацией 10 г/л готовили в изопропиловом спирте и обрабатывали ультразвуком в течение 125 мин. Для проведения устойчивого процесса ЭФО к суспензии BCS-CuO добавляли молекулярный йод концентрацией 0.4 г/л. Были проведены исследования электрокинетического дзета-потенциала (электроакустический метод, анализатор DT-300, Dispersion Technology, США) для всех исследуемых суспензий. Показано, что добавка нанопорошка SDC-лес к микроразмерному порошку SDC-гс позволила увеличить дзета-потенциал до значения +13 мВ при pH=3.6, что позволило провести ЭФО и получить сплошной однородный слой SDC. Для суспензии BCS-CuO значения ζ-потенциала и pH составили +11 мВ и 4.3, соответственно. Добавка молекулярного йода не изменила значение дзета-потенциала, однако позволила провести процесс ЭФО, без йода осаждение не происходило.

Формирование BCS-CuO/SDC на пористых анодных подложках NiO-BCS-CuO проводили последовательным проведением прямого ЭФО каждого из слоев: прямое ЭФО из суспензии 10 г/л BCS-CuO в режиме осаждения 200 В, в течение 1 мин (слой BCS-CuO 13 мкм) и прямое осаждение из суспензии 10 г/л SDC-гс + 5 масс.% SDC-лес в том же режиме (слой SDC 10 мкм). Спекание образцов провели при температурах 1550°C (BCS-1) и 1500°C (BCS-2) с одинаковой длительностью - 5 ч. По данным электронной микроскопии, для образца BCS-1 произошло обогащение зерен и межзеренной фазы барием с миграцией бария в межзеренную фазу вследствие диффузионного перераспределения при высокотемпературном спекании и его активации, обусловленной добавлением меди в электролитный материал BCS-CuO и анодную подложку NiO-BCS-CuO. В результате сформировалась сплошная плотная электролитная мембрана, состоящая из зерен со средним размером ~15 мкм. Снижение температуры спекания для образца BCS-2 привело к уменьшению сегрегации бария на границах зерен, средний размер зерен не изменился. Эксперименты показали необходимость снижения температуры спекания до 1450°C, 5 ч, данный режим был применен при изготовлении образца BCS-3 (двуслойная мембрана BCS-CuO (7 мкм)/SDC (13 мкм) на пористой анодной подложке NiO-BCS-CuO) (рисунок 1). Измерения образца BCS-3 в режиме топливного элемента (воздух/влажный водород, модельный Pt+Pr₆O₁₁ катод) показали, что формирование BCS-CuO слоя является эффективным для блокирования электронной проводимости SDC электролита. Так, при 750°C ЭДС топливного элемента в режиме разомкнутой цепи составило более 1 В. Омическое сопротивление и удельная мощность топливной ячейки оказались хуже ожидаемых величин. Причиной этого может быть низкая активность несущего анода и неоптимальное качество границы анод/электролит. Об этом косвенно могут

свидетельствовать результаты варьирования состава топливной газовой смеси, результаты которого показали, что в зависимости парциального давления водорода на аноде ТОТЭ, весь спектр электрохимического импеданса ячейки претерпевает изменения.

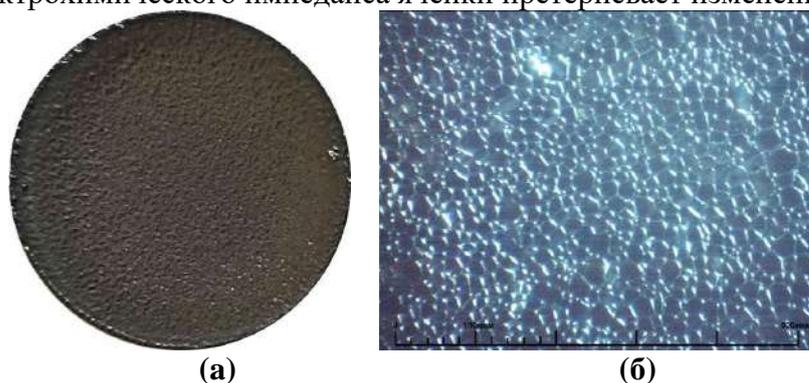


Рисунок 1 – Образец BCS-3 – двуслойная мембрана BCS-CuO/SDC на пористой анодной подложке NiO-BCS-CuO, спеченная при температуре 1450°C, 5 ч: (а) – фото; (б) - оптическое фото (микроскоп ST-VS-520, Россия).

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность применения простого и эффективного метода прямого ЭФО в технологии формирования двуслойных бездефектных мембран BCS-CuO/SDC на несущих пористых анодных подложках NiO-BCS-CuO при создании ячеек ТОТЭ. Для достижения высоких характеристик требуется модификация несущего анода.

Работы по синтезу электролитов, изготовлению подложек, по электрофоретическому осаждению и аттестации двухслойных электролитов выполнены при поддержке проекта РФФИ № 20-03-00151. Исследование электрокинетических характеристик суспензий выполнено в рамках государственного задания ИЭФ УрО РАН (тема № 122011200363-9). Работа была выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”), ИЭФ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Литература

- [1] E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina, “Place of Electrophoretic Deposition Among Thin-Film Methods Adapted to the Solid Oxide Fuel Cell Technology: a Short Review”, *Int. J. Energy Prod. Manag.*, vol.4, N1, pp.1–27 (2019).
- [2] Е.Ю. Пикалова, Е.Г. Калинина, “Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью.”, *Успехи химии*, т.90, вып.6, стр. 703–749 (2021).
- [3] E. Kalinina, K. Shubin, E. Pikalova. “Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped BaCeO₃ Barrier Layers on a Supporting Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} Solid-State Electrolyte.”, *Membranes*, vol.12, N3, pp.308 (2022).
- [4] E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina, “Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol.116, pp.109440 (2019).
- [5] L. Besra, C. Compson, M. Liu, “Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO–YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application”, *J. Power Sources*, vol.173, N1, pp. 130–136 (2007).

Исследование влияния допирования Nb (V) на свойства $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0,25$) для применения в качестве катода твердооксидных топливных элементов

И.В.Ковалев, Р.Д.Гуськов, В.П.Сивцев, М.П.Попов, Н.В.Булина, А.П.Немудрый

Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе 18

Study of Nb (V) doped $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0,25$) properties for application as a cathode material of the solid oxide fuel cells

I.V.Kovalev, R.D.Guskov, V.P.Sivcev, M.P.Popov, N.V. Bulina, A.P.Nemudry

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

e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.40

Сложные оксиды со структурой перовскита (рисунок 1), обладающие смешанной ион-электронной проводимостью, привлекают внимание исследователей благодаря своим выдающимся показателям газовой проницаемости, нехарактерной для твердых тел. Впервые аномальная проводимость кислорода была обнаружена более 35 лет назад Y. Teraoka и др. при изучении перовскита $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [1]. С тех пор активно ведутся работы по модификации известных составов [2, 3] и изучению возможностей их внедрения в современные технологии, например, мембранная сепарация кислорода [4], каталитическая конверсия природного газа [5], пиролиз метана для получения ацетилена [6], эффективное сжигание топлива с утилизацией углекислого газа [7], а также использовании в качестве катодного материала в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [8].

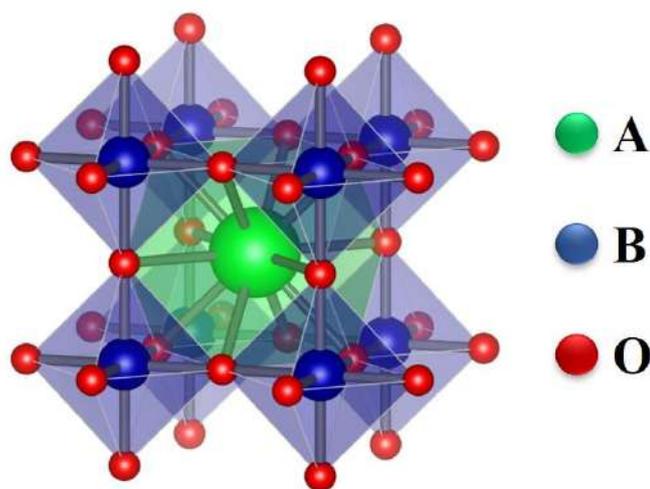


Рисунок 1 – Структура идеального кубического перовскита.

Требования к катодному материалу ТОТЭ включают высокую электропроводность и каталитическую активность, низкую ионную проводимость, инертность к материалам ТОТЭ и коэффициент теплового расширения, близкий к материалу электролита. Одним из

популярных катодных материалов, подходящих под описанное выше, является перовскит $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Известно, что допирование перовскита высокозарядными катионами в В-позицию может значительно повысить электропроводность состава и его стабильность [9, 10], что в свою очередь положительно сказывается на мощности ячейки топливного элемента.

Данное исследование направлено на изучение влияния допирования катионом Nb^{5+} перспективного катодного материала состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ для дальнейшего применения в твердооксидных топливных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

Литература

- [1] Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S., Yamazoe N. «Oxygen permeation through perovskite-type oxides», *Chem. Lett.*, vol.14, N11, 1743-1746, (1985).
- [2] Shao Z. et al. «Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane», *Journal of Membrane Science*, vol.172, 177–188, (2000).
- [3] Asadi A. A. et al. «Preparation and oxygen permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite-type membranes: experimental study and mathematical modeling», *Industrial & engineering chemistry research*, vol.51, N7, 3069-3080, (2012).
- [4] Marques F.M.B. et al. «Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments», *Solid State Ionics*, vol.177, 1697-1703, (2006).
- [5] Pei S. et al. «Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas», *Catal. Lett.*, vol.30, N1, 201-212, (1994).
- [6] Ten Elshof J.E., van Hassel B.A. and Bouwmeester H.J.M. «Activation of methane using solid oxide membranes», *Catal. Today*, vol.25, N3-4, 397-402, (1995).
- [7] Leo A., Liu S. and Diniz da Costa J.C. «Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery», *Int. J. Greenh. Gas Con.*, vol.3, N4, 357-367, (2009).
- [8] Mahato N. et al. «Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review», *Progress in Materials Science*, vol.72, 141-337, (2015).
- [9] Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. «Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta (v) cations», *Journal of Materials Chemistry A*, vol.3, N46, 23240-23251, (2015).
- [10] Hou Y. et al. «Effect of high-valence elements doping at B site of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ » *Ceramics International*, vol.48, N3, 4223-4229, (2022).

Анионообменный электролизер с динамической подачей воды
производительностью 5 нм³/ч

Д.Г.Кондратьев, К.Г.Большаков, А.Н. Зарубин, А.В.Потанин

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

Anion exchange electrolyzer with dynamic water supply with a productivity of
5 nm³/h

D.G.Kondratyev, K.G.Bolshakov, A.N.Zarubin, A.V.Potantin

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

e-mail: DmGKondratyev@rosatom.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.41

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

В ходе реализации проекта был разработан, изготовлен и испытан генератора водорода - электролизер производительностью 5 нм³/час основе анионообменного электролизного элемента. Отличительной особенностью данной разработки является динамический способ подачи воды в батарею путём циркуляции паро-водородной смеси через испаритель и электролизную батарею. Динамический способ подачи воды в электролизёр предполагает носитель воды, объёмный расход которого создаётся соответствующим побудителем расхода. В качестве такого носителя может быть, либо поток водного раствора электролита, либо поток пароводородной смеси.

Изготовленный электролизёр состоит из пяти контуров: контур пароводородной смеси (ПВС); контур парокислородной смеси (ПКС); контур азота; контур хладагента (воды); контур теплоносителя.

При изготовлении электролизера была разработана математическая модель для расчёта стационарного режима работы электролизёра воды с динамической подачей паров воды в виде пароводородной смеси, а также логика работы в различных режимах эксплуатации.

Таблица 1. Технические характеристики электролизера.

№	Наименование, единица измерения	Значение
1	Номинальная производительность по водороду, нм ³ /ч	5
2	Диапазон производительности по водороду, %	от 0 до 115 от ном.
3	Чистота водорода, без учета паров воды (без системы очистки водорода), %	99,9 (H ₂ O не более 0,5)
4	Рабочее давление, МПа	1,5
5	Рабочая температура (БЭЛЭ), °С	(85 ± 5)
6	Удельная мощность потребления при номинальной производительности (без очистки и осушки) по водороду, кВт·ч/нм ³	5,0

7	Величина переходного сопротивления цепей заземления (между контуром заземления и деталью оборудования, подлежащей заземлению), Ом	< 0,1
10	Масса составных частей ЭЛУ, не более, кг:	915



Рисунок 1 - Общий вид электролизного блока.

Основные преимущества электролизера планарной конструкции с динамической подачей воды через пароводородную смесь:

- очень хорошая кинетика реакции на кислородном электроде (аноде);
- ни какие из примесей, реально в пароводородной смеси через которую подается вода не отравляют катализаторы электродов;
- повышенный электрический КПД в области умеренных токовых нагрузок ($100 \dots 600 \text{ mA/cm}^2$) из-за более высокого потенциала кислородного электрода и малых диффузионных потоков водорода и кислорода через электролит;
- как следствие низкое (менее $4,5 \text{ кВт. час/нм}^3$) удельное потребление электричества;
- наличие у НПО отработанных приемов обеспечения идентичной работы электролизных элементов в многоэлементных батареях.

Расчет схемы автономного энергоснабжения на основе ветрогенераторов и водородного накопления энергии поселка мостостроителей Погиби (Сахалин)

Д.Б.Коростелева, Е.Е.Корытченкова, С.И.Нефедкин

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

Calculation of an autonomous power supply scheme based on wind turbines and hydrogen energy storage for the settlement of Pogibi bridge builders (Sakhalin)

D.B. Korosteleva, E.E.Korytchenkova, S.I.Nefedkin

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

e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.42

В данной работе приводится расчет схемы автономного энергоснабжения на основе ветрогенераторов и водородного накопления энергии виртуального поселка мостостроителей Погиби (Сахалин). Поселок Погиби находится в месте самого узком месте пролива, связывающего материк с островом Сахалин. В прошлые годы предпринимались безрезультатные попытки связать остров Сахалин с материком тоннелем. В настоящее время после строительства Крымского моста появилась реальная технологическая возможность построить через пролив мост в самой узкой его части (около 6 км). В связи с этим актуальным является проектирование и строительство инфраструктуры для мостостроителей, которая в будущем могла бы быть использована для освоения данного района (Рис. 1-а).

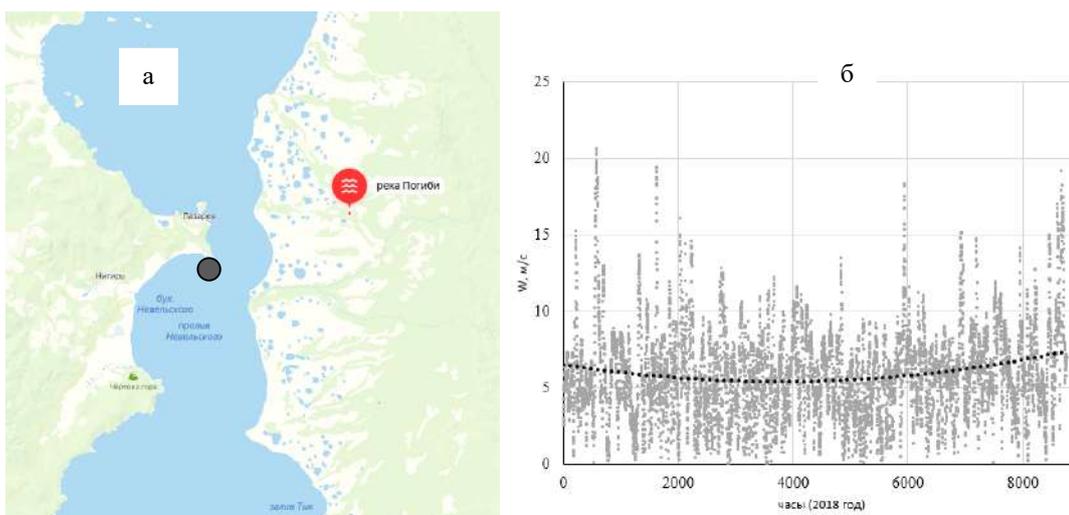


Рисунок 1- а- место расположения на карте виртуального поселка мостостроителей в районе Погиби (Сахалин); б- ветровой потенциал (высота 100 м).

Исследование ветропотенциала в поселке Погиби, который находится на стороне, острова показали, что он достаточно высокий и на его основе можно построить схему

*- авторы благодарны Киселевой С. В. (лаборатория ВИЭ МГУ им. М.В. Ломоносова) и Тарасенко А.Б. (ОИВТ РАН)

за предоставленные данные ветропотенциала Погиби и консультации энергоснабжения (Рис. 1-б). Ранее нами предложена альтернативная схема автономного энергоснабжения без использования привозного топлива [1]. Альтернативная схема содержит ветроэнергетический комплекс из парка ветрогенераторов, размещенных локально в точках с высоким потенциалом ветра, которые обеспечивают гарантированное электроснабжение даже в периоды слабого ветра (Рис.2). Для теплоснабжения потребителя весь избыток электроэнергии идет на термоэлектрический нагрев воды в электрических бойлерах, а также на получение водорода методом электролиза воды, когда нет текущей потребности в тепловой энергии [2]. Таким образом теплоснабжение в период дефицита тепловой энергии осуществляется за счет сжигания запасенного водорода в конденсационных водородных котлах. Проведен расчет такого котла.

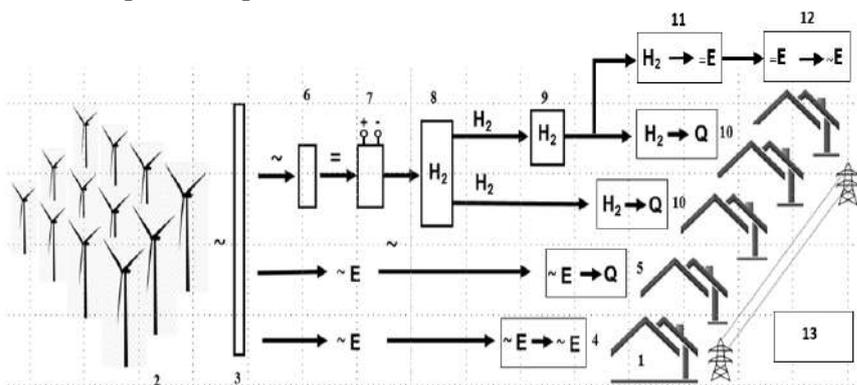


Рисунок 2 - Схема автономного электро-теплоснабжения. 1- потребитель; 2 - ветроэнергетический комплекс; 3 - система управления комплекса; 4 - трансформатор; 5 - электрический бойлер; 6 - AC/DC преобразователь; 7 - электролизер; 8 - газгольдер с водородом; 9 - система хранения водорода; 10 - водородный котел; 11 - топливный элемент (резервный источник электроэнергии); 12 - инвертор; 13 - система управления локальной сетью.

Было принято, что поселок состоит из 60 домов и необходимой социальной инфраструктурой. Рассчитаны годовые и суточные графики потребления электрической энергии, а также потребление теплоты исходя из климатических данных в данной точке. рте двух объектов с примерно одинаковой электрической и тепловой нагрузкой, но с различным географическим месторасположением.

Для реализации предложенной альтернативной схемы электро-теплоснабжения является важным, чтобы ветропотенциал был высоким с минимальными периодами слабого ветра, а его внутригодовое распределение максимально совпадало с графиком потребления тепловой энергии потребителем. Как видно из рисунка 3-а, данный потребитель и его месторасположение соответствует этому критерию. Рассчитан годовой баланс энергии запаасаемо/извлекаемой из водорода для теплоснабжения потребителя (Рис. 3-б), также подобрано оборудование для реализации схемы.

Проведен расчет предложенной схемы и выбрано оборудование для ее реализации.

Оборудование для данной схемы включает в себя: ветроэнергетический комплекс, инверторы, электролизное оборудование, водородные котлы и электрические бойлеры.

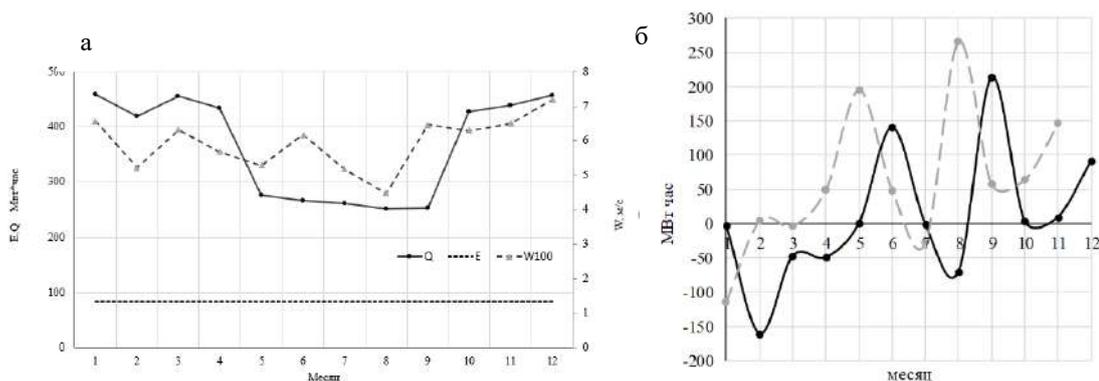


Рисунок 3 - а) Потребление электрической (E) и тепловой энергии (Q) и средняя скорость ветра W_{100} на высоте 100 метров в месячном разрезе. б) Баланс энергии извлекаемой и потребляемой из водорода в схеме теплоснабжения поселка мостостроителей Погиби (о. Сахалин): 1- полный баланс; 2 – без учета электроэнергии, вырабатываемой в дни безветрия в топливных из запасенного водорода.

Рассчитан годовой баланс энергии запасемо/извлекаемой из водорода для теплоснабжения потребителя (Рис. 3-б). Исходя из этого подобрано оборудование для реализации схемы.

В качестве ветроэнергетических установок в расчетах использовались кривые зависимости мощности от скорости ветра ВЭУ 2,5 МВт L 100 2.5MW (Россия-Голландия, АО «НоваВинд», ГК «Росатом», по лицензии Lagerwey) [3]. Оказалось, что для реализации схемы достаточно 2 таких ветрогенераторов, которые, кроме энергообеспечения поселка, снабжают электроэнергией строительные работы (60 МВтчас/мес). В расчетах использовались эксплуатационные характеристики щелочных электролизных установок NEL AC- 300 и NEL AC-150, а также электролизеров с протонообменной мембраной M-200 (Норвегия, NEL). Для теплоснабжения использованы электробойлеры, водородный конденсационный котел.

Важным является вопрос гарантированного снабжения электрической энергией поселка в часы безветрия (соростью ветра менее 3 м/с). Совокупно таких дней для данной точки со составляет от 2-3 дней в декабре-феврале до 5 - 7 дней в летние месяцы. Для ветрогенератора L 100 2.5MW такая скорость ветра является значением «скорости страгивания», т.е. начала генерации мощности. В качестве резервного источника питания для таких периодов в такой схеме предлагается использовать энергоустановку на водород-воздушных топливных элементах и запасенный водород. Ее можно рассматривать и как резервный источник электроэнергии.

Также проведен экономический расчет схемы энергоснабжения, позволяющий ее сравнить с традиционной схемой автономного энергоснабжения, основанной на использовании привозного дизельного топлива. Показано, что она требует значительных начальных инвестиций и в первые годы ее эксплуатации стоимость произведенной электрической и тепловой энергии превышает стоимость дизель-электро-тепло генерации. Однако через несколько лет за счет отказа от завоза дизельного топлива и существенној сокращения текущих затрат инвестиции начинают быстро окупаться.

Литература

- [1] С.И.Нефедкин, А.О.Барсуков, М.И.Мозгова, М.С.Шичков, М.А.Климова Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 9;16-18:12-26.
- [2] С.И.Нефедкин Автономные энергетические установки и системы: – М.: Издательство МЭИ, 2018. – 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8
- [3]<https://novawind.ru/>.

Слоистые перовскитоподобные манганиты как основа новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов

**В.С.Кудякова¹, Б.В.Политов¹, О.В.Меркулов¹, П.А.Ваньшина¹, А.М.Шаламова¹,
А.Ю.Сунцов¹**

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

Layered perovskite manganites as the basis for new electrode materials for solid oxide fuel cells

**V.S.Kudyakova¹, B.V.Politov¹, O.V.Merkulov¹, P.A.Vanshina¹, A.M.Shalamova¹,
A.Yu.Suntsov¹**

¹*Institute of Solid State Chemistry Ural branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region,
Pervomaiskaya st., 91*

e-mail: v.s.kudyakova@urfu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.43

Благодаря высоким значениям ионной и электронной проводимости наряду с термодинамической устойчивостью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода перовскитоподобные оксиды находят широкое применение в современных электрохимических устройствах. В частности, было показано, что электроды твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе упорядоченного по А-подрешетке двойного манганита $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBM) обладают высокой электропроводностью, стабильностью в окислительных и восстановительных условиях, а также каталитической активностью при окислении углеводородов и устойчивостью к коксованию [1]. Перечисленные характеристики делают материалы на основе PBM пригодными для изготовления симметричных топливных элементов, обладающих рядом преимуществ по сравнению с традиционными: пониженные энергозатраты при производстве, благодаря уменьшению количества стадий термообработки, а также решение проблемы отравления анода при использовании углеводородного топлива благодаря возможности циклически переключать потоки анодных и катодных газов, окисляя осевшие на аноде частицы углерода и серосодержащих соединений. Следует отметить, что большинство работ ориентированы на исследования функциональных характеристик манганитов, в то время как изучению фундаментальных свойств уделяется заметно меньшее внимание.

В настоящей работе исследованы фазовая стабильность, особенности кислородного обмена, дефектная структура и термодинамические свойства слоистого манганита PBM, а также твёрдых растворов на его основе $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.11, 0.33, 0.67, 1.00$), $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.11, 0.33$), $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBSM). В частности, показана фазовая стабильность PBM в воздушной атмосфере до температуры 970 °С, выше которой наблюдается разложение основной фазы с образованием BaMnO_3 и оксидов празеодима. Частичная замена ионов марганца на железо приводит к увеличению фазовой стабильности сложных оксидов при повышенных температурах как в окислительной, так и восстановительной средах. С ростом концентрации железа уменьшается обратимость процессов обмена кислородом между оксидами и газовой средой вследствие сужения каналов диффузии кислорода в кристаллической структуре, вызванного подавлением анизотропии теплового расширения при допировании [2]. На основе экспериментальных результатов, полученных методом кулонометрического титрования, впервые была

предложена модель дефектной структуры базового манганита $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBM) при низких значениях p_{O_2} , а также твёрдых растворов $\text{PrBaMnFeO}_{6-\delta}$ (PBMF) и $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ в широком диапазоне парциальных давлений кислорода, определены парциальные мольные термодинамические функции слабосвязанного кислорода, рассчитаны значения подвижностей электронов и дырок [3-5].

Основная сложность при определении транспортных характеристик слоистых манганитов заключается в получении плотных керамических однофазных образцов, пригодных для измерения электропроводности четырехзондовым методом. Такие образцы удалось получить для оксида PBSM и определить его электропроводность в зависимости от парциального давления кислорода. Измеренные значения превосходят проводимость базового манганита на воздухе, а меньшая склонность к химическому взаимодействию стронций содержащей композиции с материалами электролитов, позволяет рассматривать состав в качестве перспективного катодного материала.

Для твёрдого раствора $\text{PrBaMn}_{1.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{6-\delta}$ определена стабильность величины кислородной ёмкости при циклических испытаниях путем последовательного изменения состава газовой среды воздух \leftrightarrow 5% H_2/Ar при 950 °С. Таким образом, состав устойчив к переключению потоков анодных газов на воздух с целью окисления осевших углерод- и серосодержащих частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-79-10147.

Литература

- [1] S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y.-W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin, J. T. S. Irvine, G. Kim, “Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells”, *Nat. Mater.*, vol. 14, pp.205–209 (2015).
- [2] V.S. Kudyakova, A.M. Shalamova, A.V. Chukin, A.Y. Suntsov, “Enhanced thermal stability and red-ox activity of $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ oxides”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 140, 111309 (2021).
- [3] V.S. Kudyakova, B.V. Politov, A.Y. Suntsov, V.L. Kozhevnikov, “Phase stability and thermodynamic properties of $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ”, *J. Solid State Chem.*, vol. 287, 121382 (2020).
- [4] V.S. Kudyakova, A.M. Shalamova, B.V. Politov, A.Y. Suntsov, “Phase equilibria and thermodynamic analysis of defect formation in perovskite-like $\text{PrBaMnFeO}_{6-\delta}$ at elevated temperatures”, *J. Alloys Compd.*, vol. 886, 161133 (2021).
- [5] V.S. Kudyakova, B.V. Politov, O.V. Merkulov, A.Y. Suntsov, “Tremendous oxygen capacity, defect equilibration and thermodynamic stability of $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{6-\delta}$ solid solutions”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 149 111717 (2022).

8кВт 140кГц двунаправленный DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC MOSFET для гибридного автотранспортного средства

С.В.Кузнецов¹, Н.Ф.Вершинин^{1,2}, А.М.Карпов³, А.А.Кузьмин¹, С.И.Бредихин^{1,2}

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

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

³ФГУП "ЭЗАН" 142432, Черноголовка, Московская обл, пр-кт Академика Семенова, д. 9

8kW 140 kHz SiC MOSFET isolated bidirectional DC/DC converter for SOFC battery to adapt with power system electric vehicle

S.V.Kuznetsov¹, N.F.Vershinin^{1,2}, A.M.Karpov³, A.A.Kuzmin¹, S.I.Bredikhin^{1,2}

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

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

³*EZAN, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov prosp.,9*

e-mail: kuznetsov@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.44

В предыдущих работах был описан принцип действия PSFB – полномостового преобразователя с фазовым сдвигом и представлен макет 6кВт преобразователя. В нынешнем докладе будут описаны рабочие характеристики макета полномостового двунаправленного преобразователя с фазовым сдвигом мощностью 8 кВт.

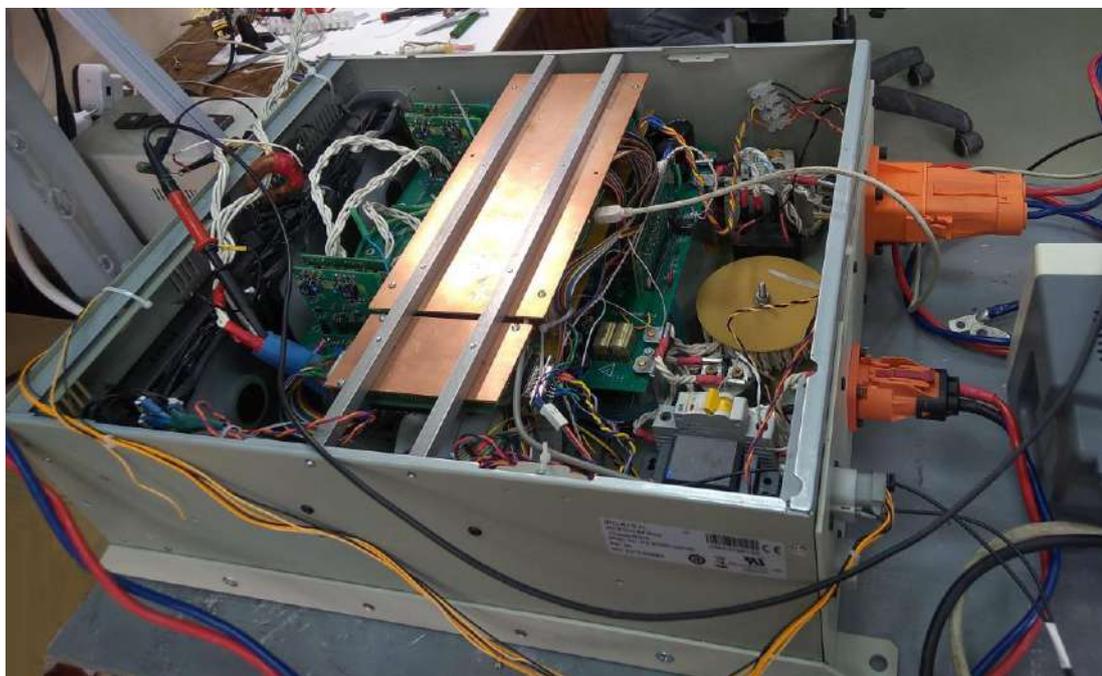


Рисунок 1 — Макет двунаправленного DC/DC преобразователя мощностью 8 кВт.

Рабочая частота преобразователя 140 кГц. Ширина импульса составляет 4.5 мкс и фазовый сдвиг контролируется в пределах от 1 мкс до 3.5 мкс с точностью 0,05 мкс. При этом напряжение меняется в диапазоне от максимального до 50% от входного.

Осциллограммы Рабочего режима преобразователя представлены на рис. 2 — 3

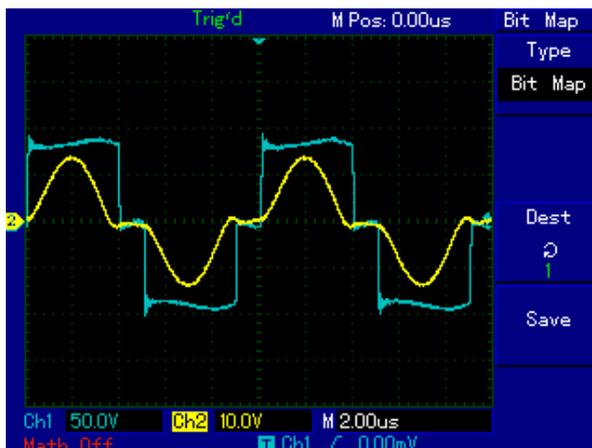


Рисунок 2 — Осциллограмма работы на полной мощности.

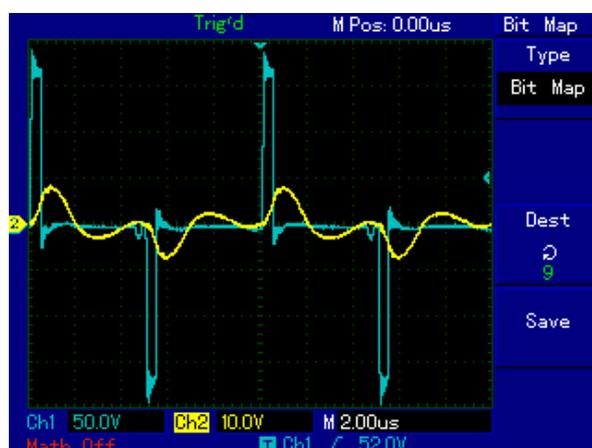


Рисунок 3 — Осциллограмма работы на 25% мощности.

Преобразователь способен работать полностью в автоматическом режиме, были проработаны режимы постоянного тока и постоянного напряжения в обоих направлениях.

Для работы в двунаправленном режиме была модернизирована система охлаждения. Вместо воздушной установлена водовоздушная система охлаждения. При её использовании на полной мощности температура SiC MOSFET не превышает 70°C. Одним из критериев безопасности является контроль подключения входного и выходного силовых разъёмов согласно стандарту безопасности работы электротранспортных устройств. Данные сигналы являются первыми блокировками. Пока входной и выходной разъем не подключены преобразователь не начнёт работу. Помимо этого, автоматика замеряет напряжение на входном и выходном разъёме и, если они не лежат в рабочем диапазоне, преобразователь не начинает свою работу.

Также подключён сигнал внешней готовности, который поступает из управляющего центра. Связь с управляющим центром осуществляется по CAN – Common Area Network. Система управления преобразователем питается от внутренней автомобильной сети +24 В, внутри преобразователя размещены 200 Вт преобразователи 24/5 В и 24/12 В. От сети 5 В питается плата управления на Discovery, измерительные цепи напряжений и токов, от 12 В питаются вентиляторы системы охлаждения.

Данный преобразователь прошёл вибрационный тест (ускорение 2g, частота 50 Гц) и климатические испытания в диапазоне от минус 40°C до плюс 60°C.

Функциональные материалы для твердооксидных электрохимических устройств

А.В.Кузьмин^{1,2}

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

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д. 18.*

Functional materials for solid oxide electrochemical devices

A.V.Kuzmin^{1,2}

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

²*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Kutateladze, 18.*

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

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.45

В настоящее время актуальной задачей на пути снижения выбросов диоксида углерода (декарбонизации) является переход к «зеленой» энергетике, включающей концепции водородной и распределенной энергетике. В Энергетической стратегии РФ на период до 2035 г. водородная энергетика обозначена в качестве одного из важнейших и перспективных направлений развития. Основные направления Концепции развития водородной энергетике России (2021 г.) предусматривают расширение производства и потребления водорода, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Крупнейшие российские компании планируют или уже реализуют инвестиционные проекты в области водородной энергетике. Тем не менее, далеко не все технологии этой области приводят к эффективной декарбонизации, а некоторые (например, технология получения водорода паровым риформингом метана) наоборот отличаются высоким углеродным следом.

Твердооксидные и твердополимерные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства энергии, получения чистого водорода и т. д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетике, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Полученный путем электрохимических преобразований чистый водород может стать универсальным энергоносителем, позволяющим наиболее эффективным способом построить глобальную и локальные системы энергоснабжения, объединить в единый комплекс производство, транспортировку, аккумулирование и использование энергии различными потребителями.

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

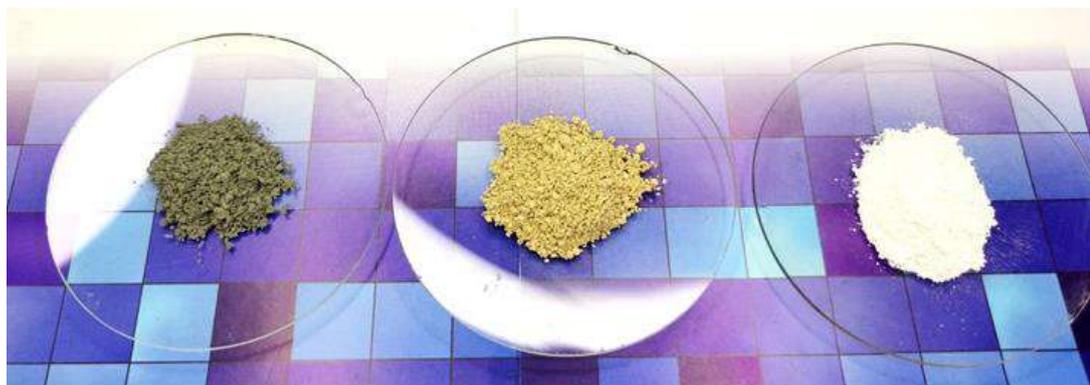


Рисунок 1 – Порошки оксидных и композитных материалов для формирования функциональных слоев протонно-керамических электрохимических устройств.

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



Рисунок 2 – Изделия из стеклогерметика для коммутации твердооксидных топливных элементов, полученные методами 3D печати и штампования.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Функциональные свойства катодных материалов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$.

**Т.Ю.Максимчук^{1,2}, С.М. Пикалов³, Е.А.Филонова², А.Р. Гилев², Н.С. Пикалова^{2,3},
Е.А.Федотовских^{1,2}, Е.Ю.Пикалова^{1,2}**

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, Екатеринбург,
Россия, Академическая д.20*

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

³*Институт металлургии УрО РАН, 62001, Екатеринбург, Россия, Амундсена д.101*

Functional properties of cathode materials $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$.

**T.Yu.Maksimchuk^{1,2}, S.M. Pikalov³, E.A.Filonova², A.R.Gilev², N.S.Pikalova^{2,3},
E.A.Fedotovskikh^{1,2}, E.Yu.Pikalova^{1,2}**

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Russia,
Akademicheskaya st. 20*

²*Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia, Mira st. 19*

³*Institute of Metallurgy UB RAS, 62001, Yekaterinburg, Russia, Amundsen st. 101*

e-mail: vfrcbvxernfyz@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.46

Среди различных систем производства и преобразования энергии твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) признаны одной из наиболее перспективных технологий благодаря высокой плотности мощности и многочисленным экологическим и техническим преимуществам. Использование сложнооксидных фаз со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и их легированных производных является весьма перспективным для разработки конструкционных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ характеризуется самой высокой термической стабильностью среди нелегированных фаз $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Согласно литературным данным, одновременное легирование La-подрешетки кальцием и Ni-подрешетки медью имеет преимущества как в увеличении общей проводимости, так и в улучшении электрохимической активности электродов в контакте с электролитами ТОТЭ.

В рамках данной работы было проведено исследование взаимосвязи между особенностями кристаллической структуры, электротранспортными и электрохимическими свойствами электродов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (LCNC) с/без коллекторного слоя в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC).

Материалы серии LCNC $y = 0,0 - 0,4$ и SDC были синтезированы методом твердофазной реакции. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) с графитовым монохроматором в излучении $\text{CuK}\alpha_1$ при 25°C на воздухе. Уточнение структуры в серии LCLC было выполнено с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета FullProf Suite. Значения нестехиометрии кислорода (δ) было рассчитано по данным восстановления образцов внутри термоанализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Германия) в смеси 50% $\text{H}_2/50\%$ Ar. Электропроводность компактных образцов LCNC измеряли четырехзондовым методом в диапазоне температур $200-900^\circ\text{C}$ на воздухе с использованием лабораторной экспериментальной установки, оснащенной автоматическим регулятором температуры и парциального давления кислорода Zirconia 318 (Россия). Характеристики электродов исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии с использованием электрохимической станции, состоящей из частотного анализатора SI-1260 (Великобритания) и электрохимического интерфейса SI-1287

(Великобритания). Измерения проводились в диапазоне частот 0,01 Гц – 0,5 МГц. Функции распределения времен релаксации были получены методом регуляризации Тихонова в версии MATLAB программного обеспечения DRT tools.

Данные рентгенографии при комнатной температуре для отожженных при 1150°C порошковых образцов показали образование непрерывной серии твердых растворов LCNC ($y = 0,0 - 0,4$) с тетрагональной структурой. Параметр элементарной ячейки c и объем увеличиваются при легировании Cu. Значения нестехиометрии кислорода δ составили 0,05, 0,01, 0,01, 0,01, 0,02 для $y = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$, соответственно. Как видно, абсолютное содержание кислорода уменьшается с увеличением легирования Cu по сравнению с нелегированным образцом. Наблюдаемое изменение концентрации Cu-легирующей примеси в отношении содержания кислорода может быть объяснено возможностью катиона меди быть акцептором электронов из-за его тенденции к снижению средней степени окисления по сравнению с катионом никеля.

На рисунке 1 показано, что проводимость LCNC увеличивается с увеличением содержания Cu. Образец $y = 0.4$ имеет максимальное значение проводимости и равно $150 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

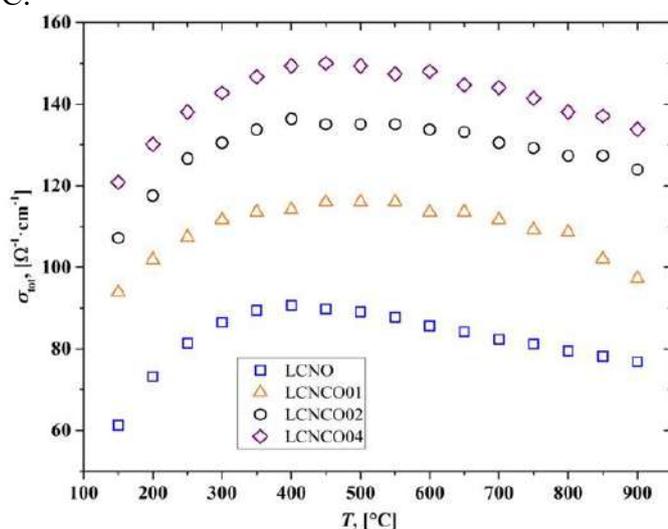


Рисунок 1 – Температурные зависимости общей проводимости образцов LCLC ($y=0.0-0.4$).

Электрохимические исследования электродов LCNC ($y = 0,0 - 0,4$, LCNC00 – LCNCO04) проводили на симметричных ячейках с SDC электролитом ($\sim 1 \text{ мм}$) и электродными слоями, нанесенными толщиной 30 мкм и припеченными при 1000 $^\circ\text{C}$, 1 час. Было установлено, что увеличение содержания меди в ряду до $y = 0,2$ мало влияет на поляризационное сопротивление, R_p , исследуемых симметричных ячеек, при $y \geq 0,3$ значения R_p заметно уменьшаются (Рисунок 2(a)). Анализ спектров с применением метода ДРТ позволил установить, что наибольший вклад в общее поляризационное сопротивление вносят процессы, связанные с твердофазной диффузией и поверхностным обменом в материале электрода, а также газовой диффузией в порах электрода. Допирование медью способствует уменьшению этих вкладов, что позволяет предположить, что в LCNC увеличивается скорость поверхностного кислородного обмена и диффузии. С учетом того факта, что содержание избыточного высокоподвижного междоузельного кислорода уменьшается при увеличении содержания меди, такое увеличение связано, вероятнее всего, с образованием кислородных вакансий в перовскитных слоях материала. Кроме того, улучшение спекаемости материалов при допировании, способствует улучшению микроструктуры электродов и их адгезии при припекании электродных слоев. Для LCNC04 состава с $y = 0.4$ оптимальной является температура припекания 900 $^\circ\text{C}$, в то время как для базового состава ($y = 0$) оптимум по микроструктуре достигается при температуре 1200 $^\circ\text{C}$.

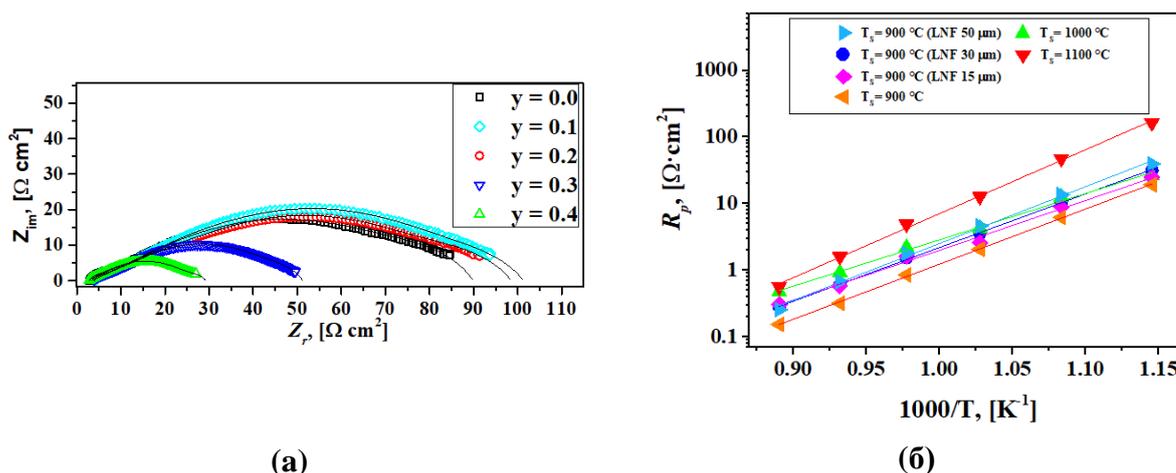


Рисунок 2 – Спектры импеданса симметричных ячеек LCNC00–04/SDC/LCNC00–04 (600 °C) (а); Температурные зависимости поляризационного сопротивления ячеек (LNF)LCNC04/SDC/ LCNC04(LNF), с LCNC04 функциональными слоями, спеченными при различных температурах (б).

Было изучено влияние температуры спекания и роль токового коллектора $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) для ячеек LCNC04/SDC/LCNC04. Ранее было показано, что применение коллектора значительно уменьшает поляризационное сопротивление базового электрода LCNC00, в особенности композитных составов на его основе, с добавками электролитов до 50 мас. %, обладающих сниженной электронной проводимостью [1,2]. Применение коллектора на LCNC04, особенно при его повышенной толщине, приводит к ухудшению электрохимических характеристик. Уменьшение толщины LNF-коллектора с 30 до 15 мкм приводит к небольшому снижению поляризационного сопротивления (Рисунок 2 (б)), однако характеристики двуслойного электрода остаются ниже однослойного с LCNC04 функциональным слоем, припеченным при 900 °C, 2 часа. Таким образом, увеличение проводимости LCNC также способствует улучшению токосъема с электрода, что, в конечном счете, приводит к уменьшению поляризации электрода.

Результаты настоящей работы демонстрируют, что разработанный электрод на основе LCNC04 является перспективным катодом для среднетемпературных ТОТЭ. Применение однослойного электрода значительно упрощает технологию изготовления ячейки при сохранении низких поляризационных характеристик.

Литература

- [1] E.Yu. Pikalova, N.M. Bogdanovich, A.A. Kolchugin, D.A. Osinkin, D.I. Bronin, “Electrical and Electrochemical Properties of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Cathodes in Contact with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Electrolyte.” *Procedia Engineering*, vol.98, pp. 105–110 (2014).
- [2] A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, N.M. Bogdanovich, D.I. Bronin, S.M. Pikalov, M.V. Ananyev, V.A. Eremin, “Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate.” *Solid State Ionics*, vol.288, pp. 48–53 (2016).

Перспективы применения твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа с полигонов твёрдых коммунальных отходов России

**Д.В.Матвеев¹, Д.А.Агарков¹, А.В.Самойлов¹, Е.В.Ципис¹, Ю.С.Федотов¹,
А.Б.Тарасенко², С.И. Бредихин¹**

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

²*ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2*

Prospects for the use of solid oxide fuel cells for the disposal of landfill gas from solid municipal waste landfills in Russia

**D.V.Matveev¹, D.A.Agarkov¹, A.V.Samoilov¹, E.V.Tsipis¹, Yu.S.Fedotov¹, A.B.Tarasenko²,
S.I.Bredikhin¹**

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

²*IINT RAS, 125412, Moscow, Izhorskaya str., 13, 2*

e-mail: matveev@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.47

Проблема утилизации твердых коммунальных отходов (ТКО) остро стоит во всех странах мира. В России до настоящего времени полигонный способ захоронения таких отходов остается основным. Разложение отходов на полигонах, с одной стороны, вызывает острое недовольство населения вследствие выделения сероводорода, метана и других компонентов смеси, известной как «свалочный газ». С другой стороны, эта смесь, содержащая до 40-60% метана, является ценным энергетическим сырьем. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) за счет высокой рабочей температуры рассматриваются как перспективное устройство преобразования синтез-газа из углеводородных топлив в электрическую и тепловую энергию.

Электрохимические генераторы (ЭХГ) на основе топливных элементов, особенно с ТОТЭ, длительное время рассматриваются как перспективные системы генерации тепловой и электрической энергии, прежде всего – в силу высокого КПД прямого преобразования химической энергии топлива [1]. Поэтому ТОТЭ можно рассматривать как относительно эффективный и экологичный способ получения энергии из свалочного газа. В большинстве случаев во избежание осаждения твердого углерода на анодном электроде ТОТЭ природный газ или биогаз подвергается реакции паровой конверсии, после чего полученный синтез-газ направляется в ТОТЭ [2]. Однако топливный процессор, реализующий реакцию паровой конверсии, забирает большую часть выработанной ЭХГ ТОТЭ тепловой энергии и делает саму схему более сложной и дорогой, поэтому коллективы из разных стран работают над прямым преобразованием метана в ТОТЭ. Согласно обзору технологий очистки свалочного газа от примесей с целью дальнейшей переработки в электрическую и тепловую энергию [3] обязательному удалению подлежат соединения серы, прежде всего – сероводород, кремнийорганические соединения, галогениды и др.

Для исследования электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в условиях утилизации модельных сбросных газов были изготовлены биполярные токовые коллекторы и концевые катодные и анодные пластины. Для обеспечения электрического контакта между керамическим катодом и металлическими коннекторами использовался контактный состав LSM – $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-d}$. Для

разделения газовых пространств и герметизации сборки использовался высокотемпературный стеклокерамический герметик. Далее все элементы конструкции собирались в генерирующий блок («сборку»). Для проведения испытаний генерирующий блок из 2 ТОГЭ был установлен в испытательный стенд. Схема стенда для проведения испытаний приведена на рисунке 1.

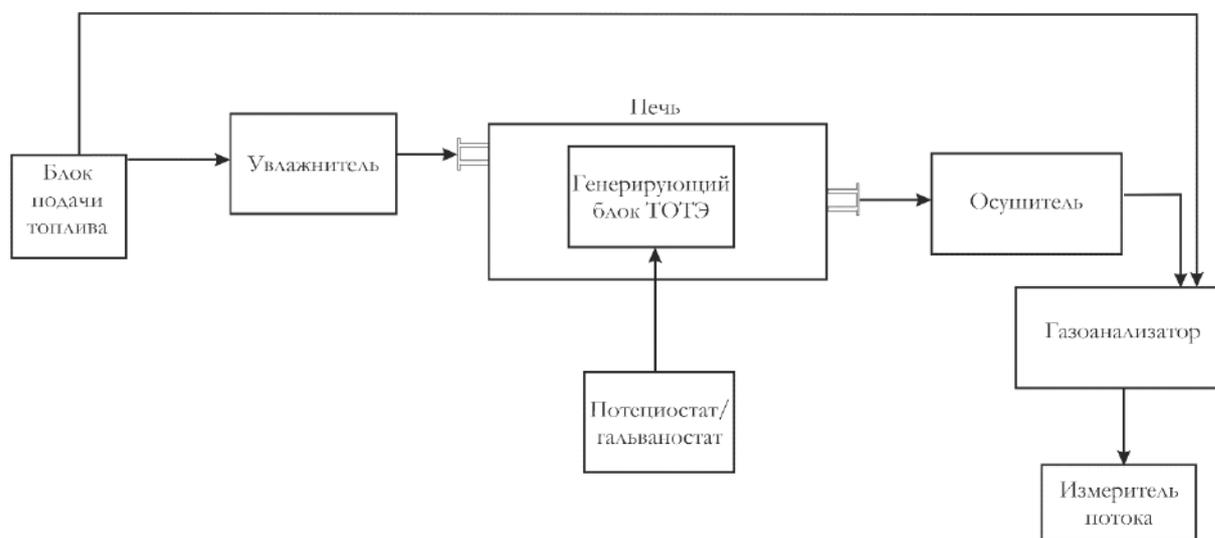


Рисунок 1 – Схема установки для проведения эксперимента.

Эксперимент проводился следующим образом: модельный газовый состав задавался с помощью датчиков массового расхода Bronkhorst (Нидерланды) в блоке подачи топлива, после чего подавался в увлажнитель Fideris (Канада), где увлажнялся для проведения в дальнейшем процесса паровой конверсии метана. После увлажнения газ подавался в генерирующий блок ТОГЭ, который был термостатирован в печи при заданной температуре под механической нагрузкой в $0,2 \text{ кг/см}^2$. В генерирующем блоке протекал процесс конверсии метана. После этого продукты конверсии проходили через осушитель и подавались на газоанализатор производства ООО «БОНЭР» (Россия) на основе датчиков Siemens (Германия) для контроля состава газа, а затем на измеритель потока.

С учетом предполагаемого авториформинга содержащегося в свалочном газе метана в МЭБ, был определен состав топливной смеси: 53,5% H_2 , 6,7% CO , 3,6% CH_4 , 36,2% CO_2 . В пересчёте на удельный объёмный расход топлива для ТОГЭ ($\text{H}_2 + \text{CO}$) поток составляет 172 мл/мин на 1 МЭБ. Для получения этого номинального расхода топлива для ТОГЭ требуется расход свалочного газа 90,8 мл/мин на 1 МЭБ (47,4% CH_4 , 86 мл/мин + 52,6% CO_2 , 95,5 мл/мин). В качестве окислителя использовался воздух со скоростью 2,5 л/мин. Увлажнение топлива составило 20%.

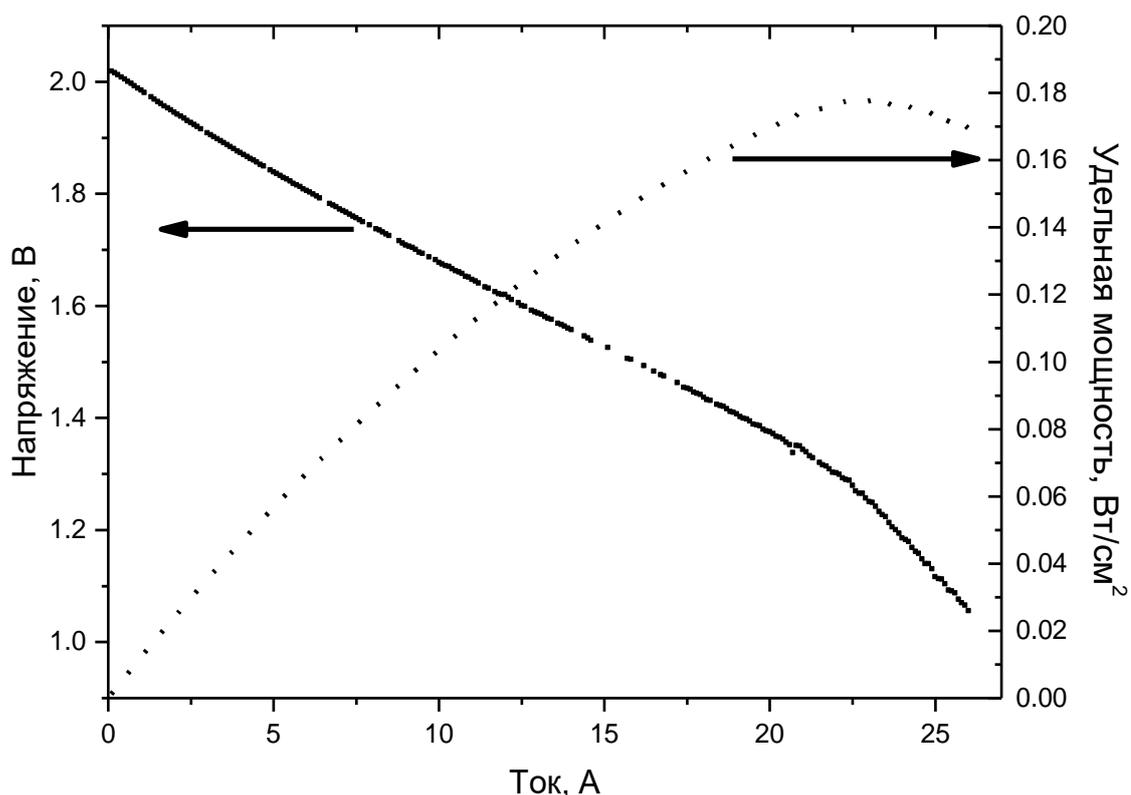


Рисунок 2 – Вольтамперная и мощностная характеристики сборки из 2 ТОТЭ при работе на свалочном газе в качестве топлива.

На рисунке 2 представлены вольтамперная и мощностная характеристики генерирующего блока ТОТЭ при использовании в качестве топлива модельного свалочного газа. Видно, что мощность при напряжении на сборке 1,4 В составляла приблизительно 27 Вт, а удельная мощность – 0,17 Вт/см². В пике эти показатели составили 28,8 Вт и 0,18 Вт/см² соответственно при токе 23,1 А.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 20-19-00478 «Развитие научно-технических основ утилизации промышленных сбросных газов для производства электрической и тепловой энергии с использованием технологий на основе топливных элементов».

Литература

- [1] D. Papurello, A. Lanzini. SOFC single cells fed by biogas: Experimental tests with trace contaminants//Waste Management. No 72. P. 306–312.
- [2] E. Weidner, R. Ortiz Cebolla, and J. Davies. Global deployment of large capacity stationary fuel cells – Drivers of, and barriers to, stationary fuel cell deployment, EUR 29693 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019.
- [3] J. N. Kuhn, A. C. Elwell, N. H. Elsayed, B. Joseph. Requirements, techniques, and costs for contaminant removal from landfill gas//Waste Management. 2017. No 63. P. 246–256.

Источник тока повышенной удельной энергоемкости на основе водородно-кислородных топливных элементов

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

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

Power systems with high specific energy capacity based on hydrogen-oxygen fuel cells

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

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

e-mail: vivmatrenin@rosatom.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.48

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

В ООО «НПО Центротех» при разработке электрохимических генераторов тока (ЭХГ) на щелочных топливных элементах всегда стояла задача упрощения и облегчения пневмогидравлической схемы (ПГС) всей энергоустановки с целью снижения её массы и габаритных размеров. Классическая разработанная ПГС ЭХГ предполагает обеспечение во всем диапазоне нагрузок термостабилизацию, на заданном уровне температуры, как батареи топливных элементов (БТЭ), обеспечивающей токогенерацию, так и влагоотделителя-конденсатора (ВД), необходимого для конденсации из циркулирующей паро-водородной смеси (ПВС) нарабатываемой в БТЭ воды. Устойчивый режим работы ЭХГ требует сохранения баланса по теплу и массе воды в ЭХГ. С этой целью используются потоки теплоносителя и парогазовой смеси, протекающие через узлы ЭХГ.

На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представлена классическая структурная схема ЭХГ на щелочных топливных элементах с жидкостным охлаждением.

На схеме указаны температуры в различных точках схемы и водяные эквиваленты (расходы), создаваемые насосами (Н1, Н2), а также в трассах с переменными расходами теплоносителей Δw_1 , Δw_2 , Δw_3 , $w_2 - \Delta w_2$, $w_1 - \Delta w_1$.

Образующаяся на водородном электроде вода испаряется в поток циркулирующего водорода, конденсируется во влагоотделителе ВД и через регуляторы перепада давления отводится наружу. Циркуляция водорода осуществляется с помощью струйного насоса ПРВ. По датчику t_w с помощью регулятора температуры РТ1 поддерживается заданная температура теплоносителя на входе в ВД. Регулятор температуры РТ2 поддерживает заданную температуру теплоносителя на входе в БТЭ. Насосы Н1 и Н2 создают заданные расходы теплоносителей в «холодном» и «горячем» контурах. Представленная схема

Источник тока на базе винтовой роторной машины

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

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

Power system based on screw rotor machine

V.I.Matrenin, A.V.Degterev, S.A.Tokarev

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

e-mail: vivmatrenin@rosatom.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.49

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

ООО «НПО Центротех» в рамках реализации инвестиционного проекта выполнил разработку установки преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию (УПЭГ) на базе винтовой роторной машины, изготовил опытный образец установки и провел его испытания.

Основным назначением детандер-генераторных установок является выработка электрической энергии из вторичных источников энергии – давления сжатого газа (в местах, где по технологии происходит понижение давления газа). Описываемая детандер-генераторная установка преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию относится к установкам открытого типа – газ входит в установку и выходит из нее без изменения количества.

Общий вид блока детандер-генераторного приведен на рисунке 1, принципиальная пневмогидравлическая схема установки приведена на рисунке 2



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

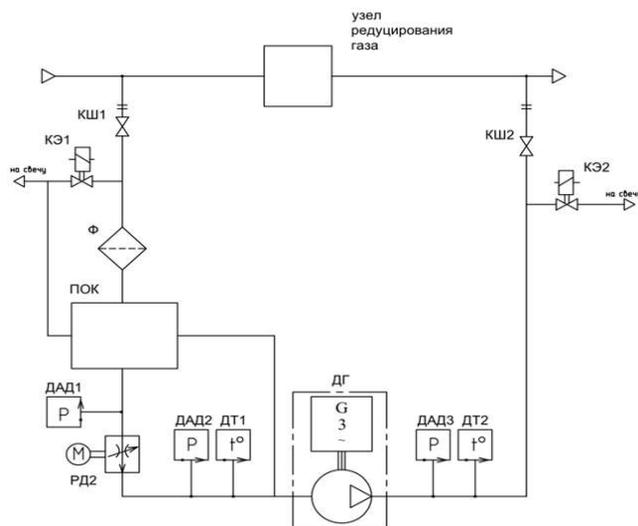


Рисунок 2 - Установка преобразования энергии сжатого газа в электрическую энергию.

Принципиальная пневмогидравлическая схема УПЭГ/

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

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

Характеристики детандер-генераторной установки приведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – Состав и параметры газовой смеси.

Наименование параметра	Значение
Состав газовой смеси, поступающей на вход в УПЭГ, соответствует СТО Газпром 089-2010 «Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия».	
Избыточное давление газа на входе в УПЭГ, МПа (кгс/см ²)	От 2,94 до 7,35 (от 30 до 75)
Температура газа на входе в УПЭГ, °С	от плюс 20 до плюс 30
Избыточное давление газа на выходе из УПЭГ, МПа (кгс/см ²)	0,294 (3); 0,588 (6); 1,177 (12)
Температура газа на выходе из УПЭГ, °С	Не ниже минус 10

Технические характеристики УПЭГ приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики УПЭГ.

№	Показатель	Значение
1	Избыточное давление газа на входе в УПЭГ, МПа (кгс/см ²)	от 2,94 до 7,35 (от 30 до 75)
2	Температура газа на входе в УПЭГ, °С	от плюс 20 до плюс 30
3	Избыточное давление газа на выходе из УПЭГ, МПа (кгс/см ²)	0,294 (3); 0,588 (6); 1,177 (12)
4	Температура газа на выходе из УПЭГ, °С	Не ниже минус 10
5	Расход газа, нм ³ /ч	Не более 3000
6	Электрическая мощность на выходе УПЭГ, кВт	от 0 до 20
7	Номинальное напряжение на выходе УПЭГ, В	230/400 (отклонения по ГОСТ 32144-2013)
8	Частота выходного переменного тока, контроль по классу S, метод контроля по ГОСТ 30804.4.30-2013	50±1 Гц (интервал 10 мин)
9	Режим работы	продолжительный, S1 по ГОСТ Р 52776-2007

Эксплуатация топливных элементов с твердым полимерным электролитом в условиях повышенных температур

Р.М.Меншарпов¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Н.А.Иванова¹, А.А.Засыпкина¹, Е.А.Серегина¹, В.Н.Фатеев¹

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

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

Polymer electrolyte membrane fuel cell operation at increased temperatures

R.M.Mensharapov¹, D.D.Spasov^{1,2}, N.A.Ivanova¹, A.A.Zasypkina¹, E.A.Seregina¹, V.N.Fateev¹

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

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

e-mail: ruslan.mensharapov@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.50

На эффективность работы топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ) оказывает влияние множество факторов, в частности температура. Повышение температуры эксплуатации ТЭ с ТПЭ может приводить к увеличению эффективности работы устройства за счет роста активности электрокатализатора с увеличением температуры [1,2]. Повышение температуры также оказывает влияние на водный баланс в объеме ТЭ с ТПЭ. Так как проводимость иономера в составе каталитического слоя (КС), а также протон-проводящей мембраны зависит от содержания воды [3,4], то осушение ТЭ будет приводить к резкому падению эффективности работы.

Для предотвращения осушения компонентов ТЭ с ТПЭ возможно использование различных стратегий. При эксплуатации стационарных установок с ТЭ прибегают к использованию систем увлажнения входящих газов. Однако в случае портативных малогабаритных устройств использование дополнительного оборудования приводит к ухудшению массогабаритных характеристик и поэтому недопустимо.

Одним из способов удержания воды в объеме ТЭ с ТПЭ без использования дополнительных систем является модификация мембраны или КС соединениями, обладающими выраженными гидрофильными свойствами. В качестве дополнительных центров сорбции воды возможно введение в состав наночастиц следующих соединений: SiO₂, SnO₂, TiO₂, ZrO₂ [5-9]. Модификацию сорбентами проводят как всего объема, так и только приповерхностного слоя мембраны [10,11]. В КС включение наночастиц модификатора обычно осуществляется предварительным осаждением на носитель при синтезе катализатора [12].

На эффективность водного баланса в ТЭ с ТПЭ оказывает влияние толщина мембраны. Согласно работе [13], при меньшей толщине содержание воды в мембране оказывается выше, распределение воды более равномерным, а сопротивление ниже. Однако такой эффект наблюдается при достаточном увлажнении ТЭ, и в случае повышении температуры ячейки, использование более тонкой мембраны может приводить к быстрому пересыханию ТЭ.

В рамках данной работы была исследована стабильность работы стандартной и модифицированной диоксидом кремния ячеек ТЭ с ТПЭ, а также ячеек с разной толщиной мембраны в условиях повышенных температур. В качестве компонентов стандартной

ячейки ТЭ использовали катализатор $\text{Pt}^{40}/\text{C}_v^{10}$ с массовым содержанием платины 40 масс. % и мембрану Nafion[®] 212 толщиной 50 мкм. В качестве компонентов модифицированной ячейки использовали стандартную мембрану Nafion[®] 212 и модифицированный диоксидом кремния катализатор $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^x/\text{C}$, где x – массовое содержание диоксида кремния в образце ($x = 3, 5, 7$ масс. %). Для исследования влияния толщины мембраны были использованы ячейки с мембранами Nafion[®] 211, Nafion[®] 212 и Nafion[®] 117 с толщиной 25, 50 и 180 мкм соответственно.

Для оценки влияния повышенных температур на стандартную ячейку ТЭ была проведена регистрация потенциостатических кривых при потенциале 0.5 В и температурах ячейки 50, 60, 70 и 80 °С. Ячейка была предварительно полностью увлажнена. Исходные газы пропускались через увлажнители при комнатной температуре. В ходе исследования стандартной ячейки получено, что при температуре 50 °С происходило медленное падение плотности тока в результате осушения ТЭ, при увеличении температуры до 60 °С происходило резкое падение плотности тока до малых значений после 250 с работы при заданной температуре (рис.1). При запуске ячейки при 70 °С время работы до начала резкого падения плотности тока составило 150 с. При 80 °С время работы ячейки составило 100 с, при этом начальное значение плотности тока оказалось выше, что свидетельствует об увеличении активности катализатора с ростом температуры.

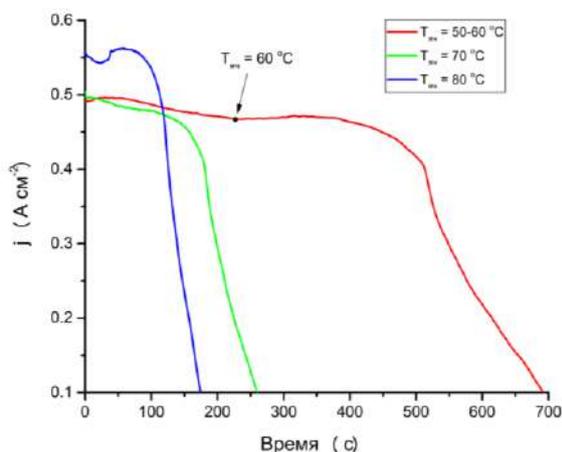


Рисунок 1 – Потенциостатические кривые при потенциале 0.5 В, соответствующие стандартному ТЭ с ТПЭ при различных температурах ячейки.

При исследовании модифицированных диоксидом кремния образцов низкое содержание модификатора (3 масс. %) было недостаточно для удержания воды, и эффект стабилизации водного баланса наблюдался при использовании больших концентраций модификатора.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках исследовательского проекта № 22-29-01367

Литература

- [1] R.M. Mensharapov, et al., “Carbon-Supported Pt-SnO₂ Catalysts for Oxygen Reduction Reaction over a Wide Temperature Range: Rotating Disk Electrode Study.”, *Catalysts*, vol.11, N12, p.1469 (2021).
- [2] R. Jäger, et al., “Influence of Temperature on the Oxygen Electroreduction Activity at Nanoporous Carbon Support.”, *ECS Transactions*, vol.66, N24, p.47 (2015).
- [3] G. Gebel, “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution.”, *Polymer*, vol.41, N15, pp.5829-5838 (2000).
- [4] C. Yin et al., “Positron annihilation characteristics, water uptake and proton conductivity of composite Nafion membranes.”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.19, N24, pp.15953-

15961 (2017).

[5] Y.D. Ko et al., “Membrane electrode assembly fabricated with the combination of Pt/C and hollow shell structured-Pt-SiO₂@ZrO₂ sphere for self-humidifying proton exchange membrane fuel cell.”, *Journal of Power Sources*, vol.367, pp.8–16 (2017).

[6] S. Hou, et al., “High-performance membrane electrode assembly with multi-functional Pt/SnO₂-SiO₂/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions.”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.41, N21, pp.9197–9203 (2016).

[7] H.N. Yang, et al., “Self-humidifying Pt-C/Pt-TiO₂ dual-catalyst electrode membrane assembly for proton-exchange membrane fuel cells.”, *Energy*, vol.120, pp.12–19 (2017).

[8] H. Su, et al., “Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel Pt/SiO₂/C anode catalyst.”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.35, N15, pp.7874–7880.

[9] I. Choi, et al., “Characterization of self-humidifying ability of SiO₂-supported Pt catalyst under low humidity in PEMFC.”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.168–169, pp.220–227 (2015).

[10] V. Di Noto, et al., “Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of MxOy (M= Ti, Zr, Hf, Ta and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies.”, *Electrochimica acta*, vol.53, N4, pp.1618-1627 (2007).

[11] R.M. Mensharapov, V.N. Fateev, “The Membranes with Modified Surface to Stabilize Water Balance of Fuel Cell under Low Humidity Conditions: A Model Study.”, *Nanotechnol Russia*, vol.15, pp.363–369 (2020).

[12] D.D. Spasov, et al., “On the Influence of Composition and Structure of Carbon-Supported Pt-SnO₂ Hetero-Clusters onto Their Electrocatalytic Activity and Durability in PEMFC.”, *Catalysts*, vol.9, N10, p.803 (2019).

[13] S.H. Ge, B.L. Yi, “A mathematical model for PEMFC in different flow modes.”, *Journal of Power Sources*, vol.124, N1, pp.1–11 (2003).

Высокоэффективные и стабильные платиносодержащие электрокатализаторы для НТЭ

Е.А.Могучих, А.С.Павлец, К.О.Паперж, А.А.Алексеев

¹ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., ул. Зорге, д.7

Highly Efficient and Stable Platinum-Containing Electrocatalysts for low temperature fuel cells

Е.А.Moguchikh, A.S.Pavlets, K.O.Paperzh , A.A.Alekseenko

¹Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Rostov region, st. Zorge, 7

e-mail: liza.moguchix@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.51

Одной из актуальных проблем, над решением которой активно работают многие исследователи на сегодняшний день, является малое время службы платиновых катализаторов при работе низкотемпературных топливных элементов. Существует несколько путей повышения стабильности таких систем: модификация углеродного носителя и/ или модификация наночастиц (НЧ) платины.

Одним из способов увеличения устойчивости углеродной подложки, на которую нанесены НЧ платины, является допирование ее различными гетероатомами. Наиболее перспективным является внедрение атомов азота в структуру, поскольку атомный радиус N (70 пм) очень близок к C (77 пм), что облегчает атомам N замещение атома C и легче проникает в структуру [1]. Легирование Pt менее благородными d-металлами, а также управление формой и составом таких НЧ тоже способствует повышению стабильности материалов [2].

В данном исследовании мы изучили устойчивость электрокатализаторов, в которых сочетаются оба подхода увеличения стабильности. Устойчивость наночастиц к агрегации повышали за счет внедрения легирующего металла (Cu) в структуру частиц платины.

Стресс-тест на стабильность проводили в лабораторных условиях в трехэлектродной ячейке методом многократного наложения трехсекундных прямоугольных импульсов потенциала величинами 0.4 и 1.0В на 10000 циклов (режим "старт-стоп") в атмосфере кислорода. Деградацию оценивали по изменению площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и активности в реакции восстановления кислорода (РВК) в ходе эксперимента.

Платиновый и платинородный катализаторы были получены методом жидкофазного синтеза. Для сравнения был взят коммерческий аналог Hispec 3000 с близкой массовой долей платины (табл. 1). ЭХАП и масс-активность PtC-N материала в РВК оказались выше, чем у коммерческого аналога (табл. 1).

Таблица 1. Структурные характеристики исследуемых материалов

Материал	Тип носителя	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{ср}}$, нм	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$I_{\text{уд}}$, А/г(Pt)
Pt/C-N	Ketjenblack EC600jD + CAN	22	2.0	110	376
PtCu/C-N		22	2.9	43	395
Hispec 3000	Vulcan XC72R	20	2.7	80	250

Сочетание биметаллических НС и N-допированного углеродного носителя привело к позитивным эффектам как на активность в РВК, так и на стабильность полученного PtCu/C-N катализатора. Так после стресс-теста PtCu/C-N показал изменение активности в РВК всего на 40%, в то время как коммерческий материал Hispec 3000 про деградировал на 60%. Катализаторы, синтезированные на основе допированного азотом углеродного носителя, представляют несомненный интерес для использования в МЭБах водородо-воздушных ТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10211).

Литература

- [1] E.A. Moguchikh, K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko, E.N. Gribov, N.Y. Tabachkova, N.V. Maltseva, A.G. Tkachev, E.A. Neskromnaya, A.V. Melezhik, V.V. Butova, “Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction.” *J. Appl. Electrochem.*, vol.52, pp. 231–246 (2021).
- [2] K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P.Strasser, “Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR).” *J. Power Sources*, vol.186, pp. 261–267 (2009).

Пористые подложки из анодного оксида алюминия: перспективы и ограничения при высокотемпературном применении

**К.С.Напольский¹, Е.О.Гордеева¹, Н.А.Ширин¹, В.В.Витковский¹, И.В.Колесник¹,
И.В.Росляков^{1,2}, В.Е.Пуха³, Н.В.Лысков³**

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1, Москва, 119991, Россия

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

³ИПХФ РАН, ул. Академика Семенова, д.1, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Porous substrates based on anodic aluminium oxide: prospects and limitations for high-temperature applications

**K.S.Napolskii¹, E.O.Gordeeva¹, N.A.Shirin¹, V.V.Vitkovskii¹, I.V.Kolesnik¹,
I.V.Roslyakov^{1,2}, V.E.Pukha³, N.V.Lyskov³**

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119992, Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991, Russia

³Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

e-mail: NapolskiiKS@my.msu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.52

Электрохимическое окисление алюминия в кислых растворах электролитов приводит к формированию пористой оксидной плёнки на его поверхности. Формирующийся слой оксида, получивший название анодный оксид алюминия (АОА), является рентгеноаморфным и содержит в своей структуре цилиндрические поры, расположенные перпендикулярно поверхности плёнки. Возможность управления диаметром пор D_p и расстоянием между порами D_{int} в широких диапазонах ($D_p = 15 - 400$ нм; $D_{int} = 30 - 600$ нм) варьируя условия анодирования, обеспечило востребованность АОА в нанотехнологиях.

При высокотемпературной обработке аморфный АОА претерпевает ряд фазовых переходов, приводящих к кристаллизации и увеличению химической устойчивости оксида. В настоящей работе исследовано поведение пористых пленок АОА с различным диаметром пор (от 30 до 400 нм) при высокотемпературном отжиге и рассмотрено их использование в качестве пористых подложек при формировании функциональных устройств: планарных энергосберегающих сенсоров горючих газов и среднетемпературных топливных элементов.

Для формирования подложек с различным диаметром пор, плёнки АОА получали анодным окислением высокочистого алюминия (99.99%) в 0.3 М H_2SO_4 при 25 В, 0.3 М $H_2C_2O_4$ при 40 и 120 В, 0.3 М H_2SeO_4 при 48 В, 1 М H_3PO_3 при 120 В и 0,1 М H_3PO_4 при 195 В. Перед последующим отжигом, оставшийся алюминий селективно растворяли в смеси Vg_2 и CH_3OH (1:10 об.).

Данные термического анализа для АОА с диаметром пор менее 100 нм, полученных в растворах серной, селеновой и щавелевой кислот, свидетельствуют о трёх стадиях термического превращения. Потеря массы в ~2% на первой стадии (ниже 700-800 °С) соответствует удалению сорбированной и/или химически связанной воды. На второй стадии (750-950 °С) аморфный оксид алюминия кристаллизуется в смесь низкотемпературных фаз оксида (аморфный АОА → $\gamma-Al_2O_3$ → $\theta-Al_2O_3$ → $\delta-Al_2O_3$) [1]. Данная стадия сопровождается резкой потерей массы вследствие разложения анионов кислоты с образованием газообразных продуктов и увеличением удельной площади поверхности материала до 70 м²/г за счет формирования мезопор в стенках каналов (рис.

1д). В дальнейшем при температурах выше 1100 °С происходит образование корунда и спекание мезопор.

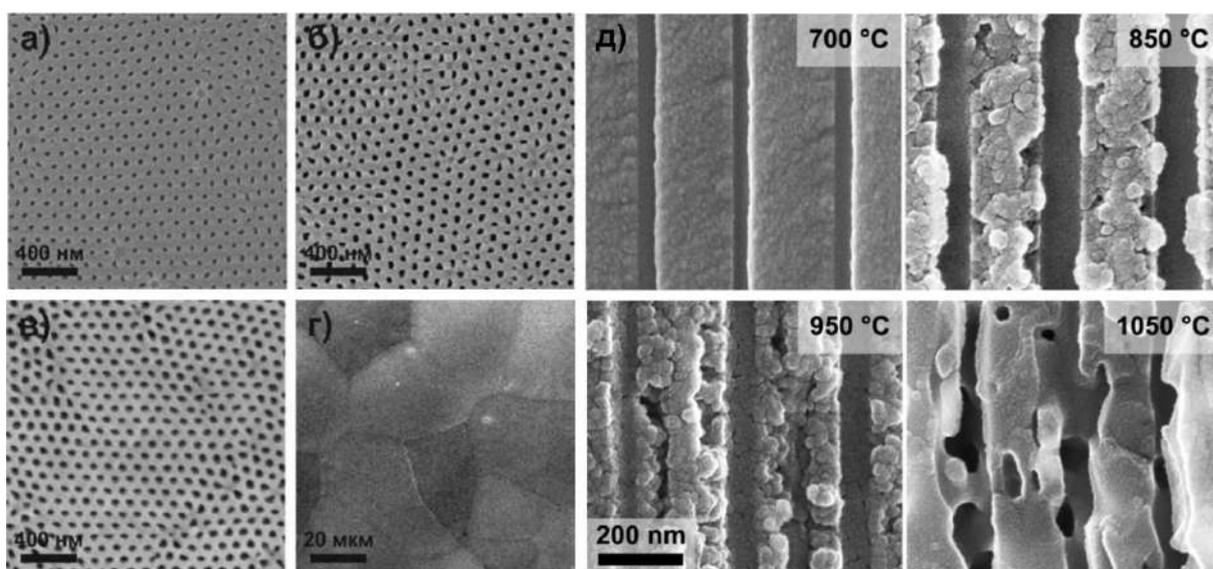


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности (а-г) и скола (д) пористых плёнок АОА после отжига при различных температурах в течение 24 часов. Анодирование проводили в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В (а-г) и 120 В (д). Исходная структура (а), структура после кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 (б) и после кристаллизации в фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в, г).

Пористые плёнки в фазе корунда наследуют структуру исходного АОА. Поры сохраняют форму, размер и упаковку в плоскости (рис. 1). Кристаллизация приводит к увеличению диаметра пор на 20÷30%. При этом период структуры остается без изменений. Материал в фазе корунда состоит из крупных (~ 20 мкм) зерен (рис. 1г), каждое из которых пронизано каналами нанометрового диаметра [2,3]. Максимальная температура устойчивости пористой структуры плёнок с суб-100-нм диаметром пор достигает 1200 °С.

Пористые плёнки АОА с высокоразвитой поверхностью перспективны для создания носителей для катализаторов. В настоящей работе данные плёнки были успешно использованы для получения планарных энергосберегающих сенсоров горючих газов (рис. 2а), включая метан и водород [4].

Подложки для высокотемпературных применений, устойчивые при температурах до 1500 °С, были получены на основе макропористых плёнок АОА. Для синтеза подложек для твёрдооксидных топливных элементов (рис. 2б), проводили анодное окисление алюминия в 0,1 М H_3PO_4 при 195 В, а также в 1 М H_3PO_3 при 150 В. В первом случае скорость роста составила ~ 4,5 мкм/ч, во втором – 13,5 мкм/ч. При использовании 0,1 М H_3PO_4 расстояние между порами равняется 512 ± 54 нм, а диаметр пор можно изменять от 202 ± 24 нм до 359 ± 47 нм. В случае 1 М H_3PO_3 расстояние между порами составило 408 ± 25 нм, минимальный диаметр пор – 106 ± 12 нм, а максимальный – 370 ± 38 нм. Толщину оксидной пленки контролировали кулонометрически путем ограничения электрического заряда, прошедшего через образец. Величина удельного электрического заряда была определена экспериментально и составила 1,5 Кл / (см²·мкм) для обоих электролитов анодирования. Недостатком пористых подложек АОА является их хрупкость, которая особенно выражена после отжига. В связи с этим в данном исследовании получали пленки толщиной до 250 мкм.

Согласно термическому анализу, при нагреве аморфного оксида алюминия, полученного в 0,1 М H_3PO_4 и 1 М H_3PO_3 , наблюдается три последовательных фазовых перехода: аморфный АОА – (830–880 °С) → $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – (1000–1050 °С) → $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – (1330–1380 °С) → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основании этих данных была подобрана программа термической

обработки, представляющая собой быстрый нагрев вдали от температур фазовых переходов и медленный вблизи них, с максимальной температурой 1400 °С. Для предотвращения появления трещин и искривления плёнок АОА отжиг проводили под гнѐтом с нагрузкой 1,5 г/см². С помощью рентгенофазового анализа было подтверждено, что после отжига присутствует только α-фаза оксида алюминия. Согласно данным растровой электронной микроскопии, пористая структура после термической обработки сохранилась, геометрические параметры изменяются не существенно.

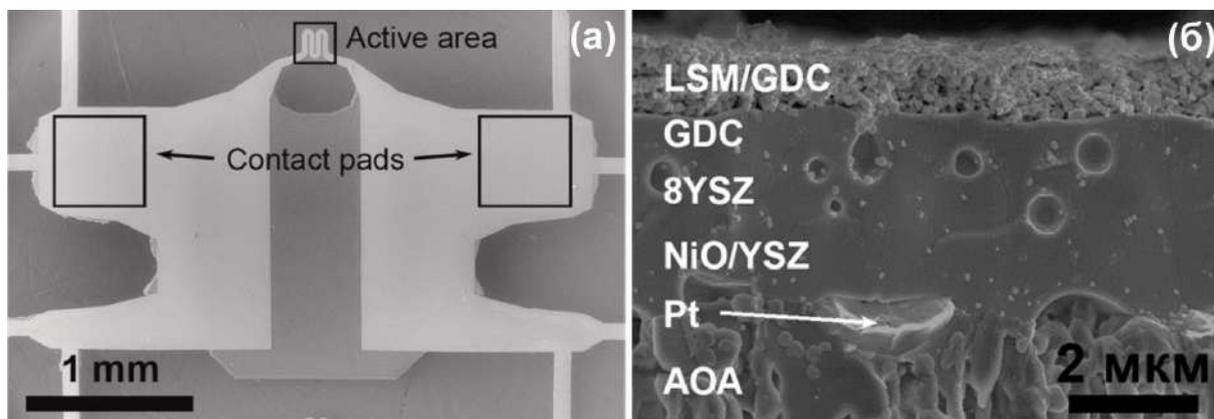


Рисунок 2 – (а) Чувствительный элемент планарного термокаталитического сенсора горючих газов. (б) РЭМ-изображение поперечного скола многослойной структуры, полученной с помощью центрифугирования и совместного спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (субсидии № 075-15-2021-1353 и № 70-2021-00270).

Литература

- [1] I.V. Roslyakov, I.V. Kolesnik, E.E. Levin, N.S. Katorova, P.P. Pestrikov, T.Yu. Kardash, L.A. Solovyov, K.S. Napolskii, “Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte”, *Surf. Coat. Technol.*, vol.381, pp.125159 (2020).
- [2] I.V. Roslyakov, N.A. Shirin, P.V. Evdokimov, M.V. Berekchiian, N.P. Simonenko, N.V. Lyskov, K.S. Napolskii, “High-temperature annealing of porous anodic aluminium oxide prepared in selenic acid electrolyte”, *Surf. Coat. Technol.*, vol.433, 128080 (2022).
- [3] I.V. Roslyakov, N.A. Shirin, M.V. Berekchiian, T.B. Shatalova, A.V. Garshev, K.S. Napolskii, “Coarse-grain alpha-alumina films with highly ordered porous structure”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol.294, pp.109840 (2020).
- [4] I.V. Roslyakov, I.V. Kolesnik, P.V. Evdokimov, O.V. Skryabina, A.V. Garshev, S.M. Mironov, V.S. Stolyarov, A.E. Baranchikov, K.S. Napolskii, “Microhotplate catalytic sensors based on porous anodic alumina: operando study of methane response hysteresis”, *Sens. Actuators, B*, vol.330, 129307 (2021).

Влияние концентрации марганца на содержание кислорода и равновесие дефектов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

С.С.Никитин^{1,2}, А.А.Марков^{2,3}, О.В.Меркулов^{2,3}, М.В.Патракеев¹

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

²*ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18*

³*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл. ул. Первомайская, д.91*

Effect of Manganese Concentration on the Oxygen Content and Defect Equilibrium in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

S.S.Nikitin^{1,2}, A.A.Markov^{2,3}, O.V.Merkulov^{2,3}, M.V.Patrakeev¹

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

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze, 18*

³*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomaiskaya, 18*

e-mail: nikitins1997@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.53

Ферриты со структурой перовскита, обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, в течение последних лет являются предметом обширных исследований в качестве перспективных материалов кислородных мембран, катализаторов окисления и электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Значительное внимание уделено перовскитоподобным ферритам с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Эти оксиды демонстрируют высокую кислород-ионную проводимость в сочетании с хорошей стабильностью в восстановительных условиях. Максимальная кислород-ионная и электронная проводимость наблюдается у состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и составляет при 950°C 0.462 См/см [1]. Однако ферриты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обладают недостаточной электронной проводимостью при средней и низкой активности кислорода, что может ограничивать амбиполярную проводимость и, соответственно, эксплуатационные характеристики функциональных материалов на их основе. Простейший подход к решению этой проблемы заключается в повышении электронной проводимости путем частичного замещения железа катионами, обеспечивающими более высокую концентрацию носителей заряда в рассматриваемых условиях. Установлено, что для этой цели хорошо подходят молибден и марганец [2,3]. Интерес к оксидам, содержащим два элемента с переменной степенью окисления, связан с расширением возможностей регулирования эксплуатационных характеристик таких материалов посредством модификации их состава.

Опыт показывает, что для прогнозирования характеристик ионного и электронного транспорта в материалах требуется информация о равновесии дефектов. Например, предположение о том, что не зависящий от парциального давления кислорода вклад в электропроводность обеспечивают только ионы кислорода, привело к ошибочной интерпретации результатов измерений электропроводности в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ [4]. Результаты последующих измерений показали, что прогноз кислородной проницаемости керамических мембран из этих оксидов, сделанный на основе данного предположения, оказался сильно завышенным.

В настоящей работе предпринята попытка установить влияние концентрации марганца на равновесие дефектов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Сложные оксиды состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.1, 0.17, 0.25$ и 0.40 были синтезированы твердофазным методом. Максимальная температура синтеза составляла от 1350 до 1500°C в зависимости от содержания марганца. Данные рентгеновской дифракции при комнатной температуре получены на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с Cu-K α излучением. Анализ полученных данных методом Ритвельда выполнен с использованием программного обеспечения GSAS-II. Содержание кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе при различных температурах измеряли методом кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке.

Рентгенограммы на рисунке 1 свидетельствуют о том, что все полученные образцы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются однофазными и имеют перовскитоподобную структуру. Уменьшение параметров элементарной ячейки с увеличением содержания марганца согласуется с замещением катионов Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 0.585 \text{ \AA}$) катионами Mn^{4+} меньшего радиуса ($R_{\text{CN}6} = 0.530 \text{ \AA}$).

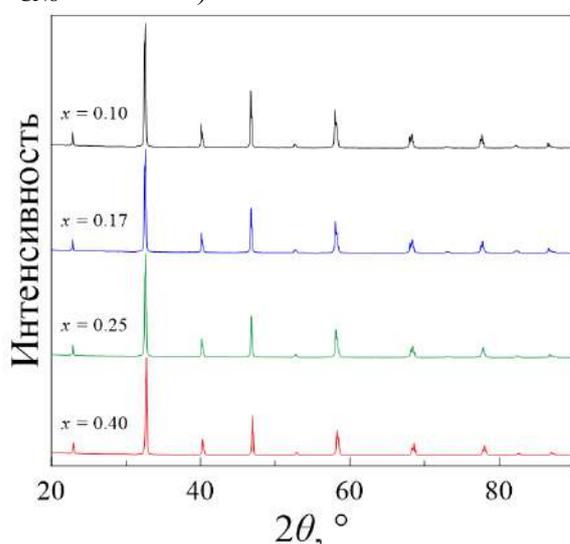


Рисунок 1 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ при комнатной температуре.

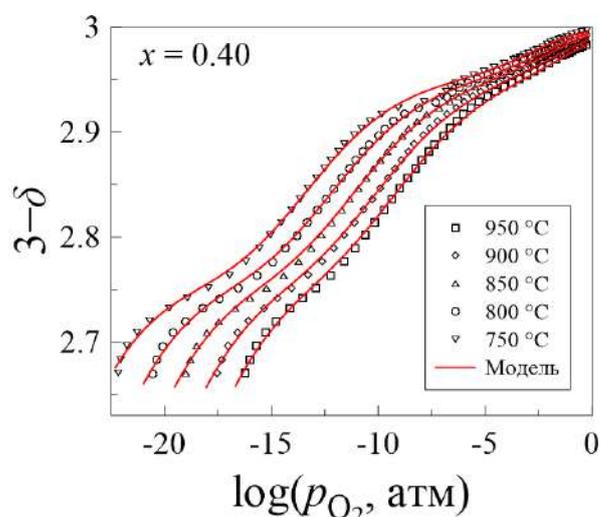


Рисунок 2 – Зависимость содержания кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

Для описания данных по содержанию кислорода использована модель точечных дефектов, предполагающая образование дефектов в результате четырех реакций: окисления железа и марганца и диспропорционирования заряда на ионах железа и марганца. Пример описания зависимости содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры для состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ представлен на рисунке 2.

Хорошее согласие результатов модельных расчетов и экспериментальных данных подтверждает адекватность используемой модели, что позволяет считать полученные концентрации ионов железа и марганца достоверными. Поведение железа и марганца в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ существенно различается, что видно на рисунке 3, где в качестве примера показаны концентрации соответствующих ионов для составов $x = 0.1$ и 0.4 . Преобладающей степенью окисления железа является 3+ во всем экспериментальном диапазоне парциального давления кислорода. В окислительных условиях концентрация ионов Fe^{4+} на несколько порядков превышает концентрацию Fe^{2+} , а в восстановительных условиях концентрация ионов Fe^{2+} на несколько порядков выше, чем Fe^{4+} . В отличие от железа катионы марганца могут одновременно присутствовать в оксиде в трех различных степенях окисления в сравнимых концентрациях. Поэтому вклад марганца в

электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, как и вклад ионов кислорода слабо зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе. Эта особенность делает неприменимым использование известного выражения:

$$\sigma(T, p_{\text{O}_2}) = \sigma_i(T) + \sigma_n^0(T) p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} + \sigma_p^0(T) p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

для определения парциальных вкладов в электропроводность данных материалов на основе анализа их зависимостей от парциального давления кислорода. Здесь $\sigma_i(T)$ – кислород-ионная проводимость, $\sigma_n^0(T)$ и $\sigma_p^0(T)$ – проводимость n- и p-типа, соответственно, экстраполированная на $p_{\text{O}_2} = 1$ атм.

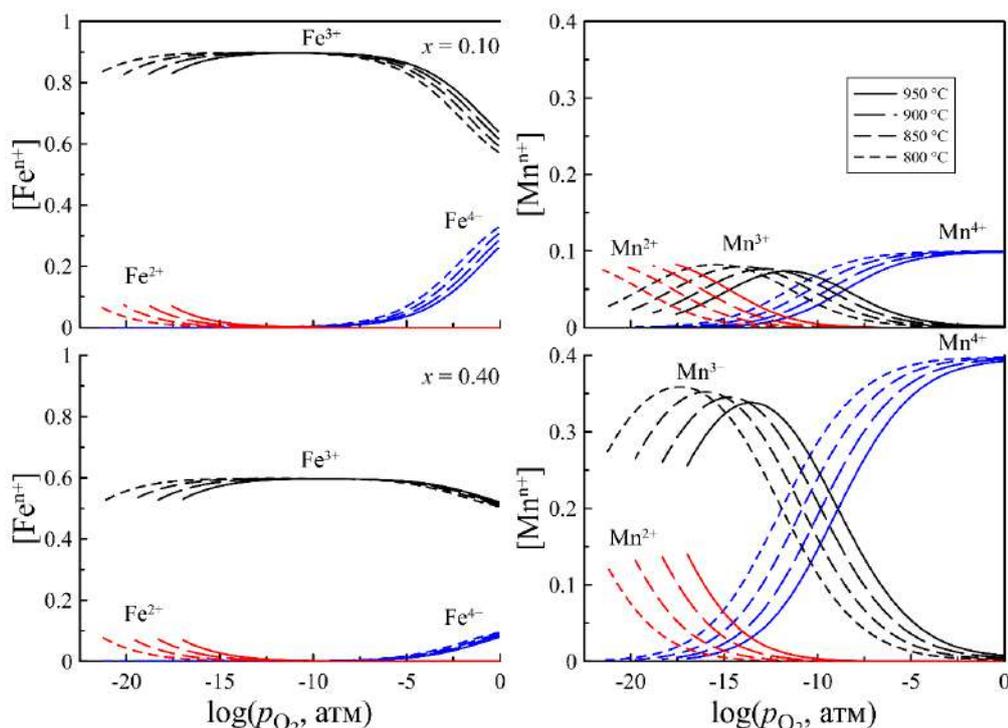


Рисунок 3 – Концентрации ионов железа и марганца в различных степенях окисления в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-79-30051.

Литература

- [1] M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K. R. Poeppelmeier, “Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, *J. Solid State Chem.*, 172, 219–231 (2003).
- [2] D.A. Osinkin, A.A. Kolchugin, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, “Performance and redox stability of a double-layer $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ – based electrode for solid state electrochemical application”, *Electrochim. Acta*, 361, 137058 (2020).
- [3] L. Duranti, I. Luisetto, S. Licocchia, C. Del Gaudio and E. Di Bartolomeo, “Electrochemical performance and stability of LSFMn + NiSDC anode in dry methane”, *Electrochim. Acta*, 362, 137116 (2020)
- [4] A.A. Markov, K.Yu. Chesnokov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, A.V. Chukin, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov, “Oxygen non-stoichiometry and mixed conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ”, *J. Solid State Electrochem.*, 20, 225–234 (2016).

Влияние активации на функциональные характеристики биметаллических катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

А.С.Павлец, А.А.Алексеевко, В.Е.Гутерман

Химический факультет, ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., ул. Зорге, д.7

Influence of activation on the functional characteristics of bimetallic catalysts for low-temperature fuel cells

A.S.Pavlets, A.A.Alekseenko, V.E.Guterman

Faculty of Chemistry, SFedU, 344090, Rostov-on-Don, Rostov region, Zorge, 7

e-mail: angelina.pavlez@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.54

Наноструктурные платиносодержащие электрокатализаторы являются одними из важнейших компонентов топливных элементов с протонообменной мембранной. Снижение использования дорогостоящей Pt в электродах, а также повышение каталитической активности электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода (РВК) является ключевой проблемой широкого коммерческого распространения устройств, работающих на топливных элементах с протонообменной мембраной [1].

Улучшение функциональных характеристик, а также снижение загрузки платины в электрокатализаторах достигают за счет легирования драгоценного металла менее благородным – Cu, Ni, Co [1]. Важной особенностью всех катализаторов, содержащих d-металл, является термодинамическая нестабильность легирующего компонента и, как следствие, его растворение в процессе работы топливного элемента [2]. Предварительное растворение неблагородного компонента в ходе химического или электрохимического de-alloying называется стадией активации. На данном этапе изменяются структурные характеристики материалов, и они отличны от исходного состояния «как получено» [3].

Методами химического восстановления платины и меди в жидкой фазе получены нанесенные PtCu_x/C катализаторы со структурой сплав (PtCu/C1) [3] и «градиент» (PtCu/C2) [4]. Путем обработки полученных материалов в 0.1 М HNO₃ получены de-alloyed катализаторы PtCu/C1-К и PtCu/C2-К.

Полученные материалы характеризуются близкой массовой долей Pt – около 20 % (Табл. 1). Содержание меди в исходных образцах несколько отличается, что обусловлено различными методиками синтеза [3, 4]. Однако после кислотной обработки состав катализаторов идентичен (Табл. 1). Средний размер кристаллитов после химического de-alloying увеличивается на 0.2-0.3 нм, что связано с увеличением относительного содержания атомов Pt.

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов.

Образец	$\omega(\text{M})$, %	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{ав}}$, нм (РФА)	Состав металлической компоненты		ЭХАП, м ² /г (Pt)
				Исходный	После эл.хим. активации	
PtCu/C1	25.7	17.9	2.7	PtCu _{1.3}	PtCu _{0.24}	43
PtCu/C1-К	26.2	23.6	3.0	PtCu _{0.34}	PtCu _{0.27}	34
PtCu/C2	27.0	22.0	2.5	PtCu _{0.70}	PtCu _{0.28}	44
PtCu/C2-К	23.2	20.9	2.7	PtCu _{0.34}	PtCu _{0.25}	49

Состав материалов в состоянии «как получено» и после кислотной обработки продолжает изменяться после электрохимической активации (100 циклов в диапазоне потенциалов 0.04-1.0 В), что свидетельствует о более существенных структурных преобразованиях при использовании электрохимического de-alloying. Исходные катализаторы PtCu/C1 и PtCu/C2 характеризуются близкой электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП), в то время как после кислотной обработки для материала со структурой сплав ЭХАП уменьшается, а для «градиента» увеличивается, что может свидетельствовать о различной реорганизации поверхности в ходе химической обработки (Табл. 1).

Для нанесенных на электрод полученных катализаторов последовательно повторяли циклы «активация/измерение активности в РВК», изменяя на каждом шаге максимальный потенциал активации на 0.05 В. Таким образом, для каждого катализатора при переходе от значения максимального потенциала активации $E_{act}=0.90$ В к значению $E_{act}=1.20$ В было сделано 7 шагов, на каждом из которых была измерена активность в РВК (Рис. 1).

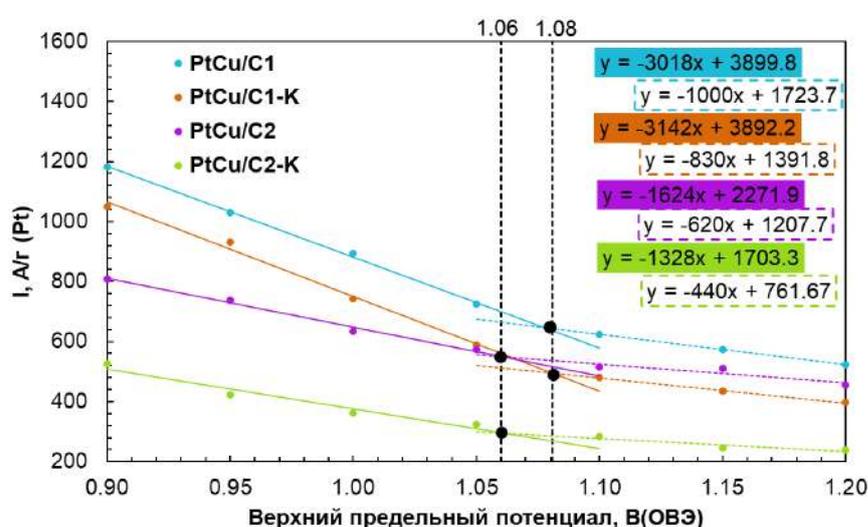


Рисунок 1 – Зависимость масс-активности катализатора в РВК от значения E_{act} . Прямые и пунктирные линии соответствуют двум участкам зависимости с разным наклоном. Уравнения соответствующих прямолинейных зависимостей выделены цветом и пунктиром, соответственно.

Определено, что снижение масс-активности не является монотонным, оно может быть разделено на 2 участка (этапа). Первый участок быстрого спада активности можно связать с резкой (быстрой) реорганизацией поверхности биметаллических наночастиц, которая может быть вызвана растворением меди (Рис. 1, прямые линии). Второй участок замедления спада активности характеризуется меньшим наклоном и практически отсутствием изменения в значениях масс-активности (Рис.1, пунктирные линии). Отметим точки перегиба, которые, по-видимому, соответствуют радикальному изменению структурно-морфологических характеристик – необратимой реорганизации поверхности, вследствие чего характер снижения масс-активности меняется и становится более монотонным (Рис. 1, черные точки).

Для образцов со структурой «сплав» (исходный PtCu/C1 и кислотнo-обработанный PtCu/C1-K) наблюдается быстрый спад активности на первом участке, по сравнению с «градиентным» катализатором PtCu/C2 и его кислотнo-обработанным аналогом PtCu/C2-K. Такой вывод можно сделать при сопоставлении уравнений прямых приведенных на Рис. 1, а именно значений угловых коэффициентов. Для уравнений прямых образцов PtCu/C1 и PtCu/C1-K значения угловых коэффициентов имеют более высокие значения, по сравнению с образцами PtCu/C2 и PtCu/C2-K. Таким образом, PtCu/C материалы, полученные различными способами синтеза и подверженные кислотной обработке сохраняют свои

«отличительные» характеристики.

Предложенным в данной работе электрохимическим экспериментом можно отслеживать структурные изменения биметаллических катализаторов *operando* после химической и электрохимической активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда № 20-79-10211.

Литература

- [1] A.M. Gómez-Marín, E.A. Ticianelli, A reviewed vision of the oxygen reduction reaction mechanism on Pt-based catalysts, *Curr. Opin. Electrochem.*, vol.9, pp129–136 (2018).
- [2] J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, J. Zhang, Optimizing the structural design of a nanocomposite catalyst layer for PEM fuel cells for improving mass-specific power density, *Nanoscale*, vol.12, pp13858–13878 (2020)
- [3] A. Pavlets, A. Alekseenko, V. Menshchikov, S. Belenov, V. Volochaev, I. Pankov, O. Safronenko, V. Guterman, Influence of electrochemical pretreatment conditions of PtCu/C alloy electrocatalyst on its activity, *Nanomater.*, vol.11, p1499 (2021)
- [4] A.S. Pavlets, A.A. Alekseenko, N.Y. Tabachkova, O.I. Safronenko, A.Y. Nikulin, D. V. Alekseenko, V.E. Guterman, A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy.*, vol.46 pp5355–5368 (2021)

Перспективы применения $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для аналоговых мемристоров

Э.А.Петухова, З.Ю.Даутов

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

Prospects for the application of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for analog memristors

E.A.Petukhova, Z.Y.Dautov

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

e-mail: elina.petukhova@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.55

Мемристоры – это элементы электрической цепи, которые обратимо изменяют свое сопротивление в зависимости от протекшего через них заряда и помнят это некоторое время при выключении питания. Первый мемристор, изготовленный на основе диоксида титана TiO_2 , был предложен как элемент энергонезависимой компьютерной памяти еще в 2008 году. В дальнейшем мемристорный эффект был обнаружен и в других простых оксидах и сульфидах переходных металлов. Изменение сопротивления происходит из-за дрейфа подвижных ионов, например, кислородных вакансий, в приложенном электрическом поле. Существует два основных механизма работы мемристоров: двоичный («да-нет») и аналоговый (плавное изменение электросопротивления при прохождении тока). Аналоговые мемристоры весьма перспективны для создания искусственных синапсов в нейроморфных чипах. К сожалению, в большинстве созданных и исследованных на сегодняшний день мемристоров, изменение электросопротивления происходит за счет обратимого роста и растворения тонких металлических дендритов в оксидном слое, замыкающих два противоположных металлических контакта. Они являются двоичными («да-нет»). Чтобы создать аналоговые мемристоры, нужны материалы со следующими свойствами: они должны обладать стабильностью кристаллической решетки в широком диапазоне нестехиометрии по кислороду, высокой концентрацией кислородных вакансий и их достаточно высокой подвижностью при комнатной температуре, а также большим изменением электронной проводимости при изменении концентрации кислородных вакансий. Такими свойствами могут обладать некоторые сложные оксиды, применяющиеся как анодные и катодные материалы в твердооксидных топливных элементах. В предыдущей работе мы рассматривали $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с дополнительным легированием алюминием и никелем. Данные материалы обладали аналоговыми мемристорными свойствами, однако у них была слишком высокая электронная проводимость. В данной работе мы исследовали перспективы применения состава $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для аналоговых мемристоров.

Мы исследовали вольт-амперные характеристики образцов $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при различных температурах. Для создания образцов на подложку из диоксида циркония при помощи трафаретной печати наносился слой платиновой пасты и пасты из исследуемого состава. В качестве второго контакта напылялось пятно металлического золота. Было обнаружено, что в случае золотого контакта на вольт-амперных кривых практически отсутствует гистерезис, однако они сильно нелинейны. Одним из механизмов этой нелинейности может быть эффект Пула-Френкеля. Нами были экспериментально определены зависимости энергии активации температурной зависимости электропроводности от приложенного к образцу напряжения. Измеренный коэффициент пропорциональности (0,013) между энергией активации и квадратным корнем

приложенного напряжения близок к расчетному (0,006) для эффекта Пула-Френкеля, что указывает на вклад данного эффекта в нелинейную электропроводность образцов $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Однако, для объяснения наблюдающейся зависимости проводимости от приложенного напряжения одного эффекта Пула-Френкеля недостаточно. Значительный вклад в увеличение проводимости вероятно вносит увеличение коэффициента диффузии дырок с увеличением электрического поля. Мы предполагаем, что в наших образцах дырки в валентной зоне локализованы из-за беспорядка в распределении различных атомов между узлами решетки и флуктуаций локальной стехиометрии (Андерсоновский диэлектрик).

Для того, чтобы наблюдать мемристорный эффект на наших образцах, необходимо на одном из контактов к исследуемому слою создать «буфер кислорода», чтобы вакансии кислорода могли переходить из исследуемого слоя в буфер и обратно, приводя к изменению сопротивления исследуемого слоя. Для этого мы планируем использовать пленку из другого сложного оксида.

Диффузионные никель-кобальтовые покрытия для защиты токовых коллекторов твердооксидных электролизных элементов из стали Crofer 22 APU от окисления

О.В.Пикалов, Н.В.Деменова, И.И. Зверкова, С.И. Бредихин

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

Diffusion nickel-cobalt coatings for protection of current collectors of solid oxide electrolysis elements made of Crofer 22 APU steel from oxidation

O.V.Pikalov, N.V.Demeneva, I.I. Zverkova, S.I. Bredikhin

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

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.56

В батареях твердооксидных электролизных элементов (ТОЭлЭ), так же, как и в батареях твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) токовые коллекторы выполняют функции разделения газовых пространств, распределения газовых потоков и обеспечивают электрический контакт между соседними ячейками. В случае планарной конструкции токовые коллекторы представляют собой биполярные пластины с газовыми каналами, расположенными по обеим сторонам пластины. Нержавеющие хромистые стали с содержанием хрома 16 - 25% рассматриваются в качестве материалов для изготовления биполярных пластин токовых коллекторов, поскольку такие материалы обладают подходящими значениями коэффициента теплового расширения (КТР), механическими свойствами и хорошей обрабатываемостью. Так специально для ТОТЭ и ТОЭлЭ разработаны стали марок Crofer 22 APU(H), ZMG 232, Synergy HT, которые содержат 22-24 % хрома [1]. Такие стали очищены от примесей Al, Si и отличаются друг от друга лишь малыми добавками. Однако без защитных покрытий такие стали не используются, так как в процессе работы батареи на поверхности токового коллектора растет оксидная пленка из Cr_2O_3 , а с нею и сопротивление перехода токовый коллектор-электрод. Кроме того, с поверхности пленки происходит испарение хрома с образованием летучих оксидов/гидроксидов хрома, которые могут взаимодействовать с материалом электродов с образованием нежелательных фаз и ухудшать их электро-химические характеристики[2].

В настоящей работе рассматривались никель-кобальтовые металлические защитные покрытия, которые наносили на модельные образцы токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU. Проведены сравнительные исследования кинетики окисления токовых коллекторов с защитными покрытиями и без покрытий в режиме нагрев-выдержка-охлаждение. Эволюция микроструктуры и состава приповерхностных слоев токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными Ni-Co покрытиями исследовали методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Представлены результаты ресурсных исследований величины удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор - воздушный электрод в модельных условиях анодной камеры ТОЭлЭ.

Защитные никель-кобальтовые покрытия наносили в импульсном режиме электролиза из никель-кобальтового сульфатного электролита с использованием никелевых анодов. Процентное содержание кобальта варьировалось изменением содержания сульфата кобальта в электролите. После нанесения проводили диффузионный вакуумный отжиг при

900°C в течение 1 ч.

Испытания защитных покрытий проводили в модельных условиях камеры кислородного электрода ТОТЭ/ТОЭлЭ на измерительных сборках, позволяющих получить информацию об удельном поверхностном электросопротивлении переходов токовый коллектор – электрод, находящихся при 850°C на воздухе под токовой нагрузкой 0,5 А/см². Для исследований собиралась симметричная измерительная сборка: токовый коллектор с защитным покрытием | (La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3±δ}-электрод) | токовый коллектор с защитным покрытием. Для измерений электросопротивлений переходов токовый коллектор – электрод использовали пятиконтактный метод: к образцам токовых коллекторов подводились два токовых и два потенциальных электрода, а также один дополнительный потенциальный электрод крепился к центральной части диска LSM. Использование данной схемы измерений позволяет проводить измерения переходов токовый коллектор – электрод в рабочих полярностях ТОТЭ и ТОЭлЭ:

(-) ферритная сталь с покрытием – (LSM) – рабочая полярность ТОТЭ (1)

(+) LSM – ферритная сталь с покрытием – рабочая полярность ТОЭлЭ (2)

Величина сопротивлений переходов токовый коллектор – воздушный электрод определялась из измерений вольтамперных характеристик перехода, что позволило исключить ошибку, связанную с наличием на переходе термо - ЭДС.

На рисунке 1 приведены зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода «токовый коллектор – катод» от времени для образцов с защитным покрытием и без него.

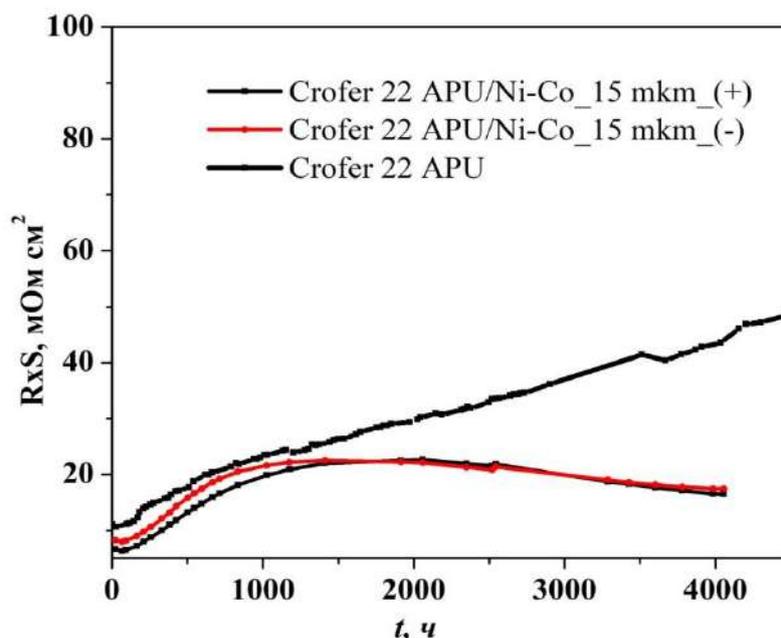


Рисунок 1 – Зависимости величины удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с Ni-Co покрытием | LSM-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см² при температуре 850°C.

Значения удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор из стали Crofer 22 APU с Ni-Co диффузионным покрытием в контакте с LSM в первые 2000 часов увеличивались с 6 до 20 мОм см², а затем следующие 2056 ч уменьшались до 17 мОм см² по сравнению с чистой сталью Crofer 22 APU сопротивление которой постоянно росло с течением времени. Исследование эволюции микроструктуры и химического состава диффузионных Ni-Co покрытий в контакте с LSM на воздухе при 850°C и постоянной токовой нагрузке 0.5 А/см² показало, что состав покрытия меняется с металлического Ni-Co сплава на смесь оксидов (Fe,Ni,Co)₃O₄ и (Ni,Co)O. При этом покрытие блокирует диффузию хрома к поверхности, который остается под покрытием в виде Cr₂O₃/(Cr,Mn)₃O₄

слоя и не выходит на поверхность. Изменение состава покрытия происходит за счет его окисления в процессе работы в воздушной атмосфере, что подтверждается сравнительными исследованиями удельного привеса стали Crofer 22 APU без покрытия и с защитными Ni-Co покрытиями, согласно которым для покрытых образцов получены большие по величине на 1-3 порядка значения константы параболической скорости k_p , по сравнению чистой сталью. Взаимная диффузия Ni и Co из покрытия и Fe, Cr, и Mn из стали, приводит к окислительно-восстановительным реакциям, которые происходят на переходе сталь-покрытие с образованием $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$ слоя. Полученные достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления подходят для использования Ni-Co диффузионных покрытий для защиты токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 H от окисления.

Литература

- [1] Crofer 22 APU – *Material Data Sheet* No. 4046. ThyssenKrupp VDM, 2010.
- [2] Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr5Fe1Y2O3 and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU / Konyshova, E., Seeling, U., Besmehn, A. et al. // *J Mater Sci* – 2007. – V.42. – P. 5778.

Development of physical-chemical bases of low temperature technology for the production of binary metal materials based on refractory metal alkoxides

N.S.Pitelin, K.O.Lyasnikov, I.A.Mikheev, O.V. Chernyshova

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

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

e-mail: mikheev.sctc@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.57

The ever-increasing level of performance requirements for functional materials, in particular for heat-resistant alloys, corrosion-resistant coatings and components of catalytic systems, necessitates the development of new methods for producing such materials. Alkoxotechnology is a promising method for producing precursors of materials with a complex of properties, which makes it possible to produce ultradisperse and nano-dimensional materials of high phase and chemical purity at low temperatures (less than 900°C) [1-2]. The aim of the work was to assess the possibility of using oxoalco-complex metals as precursors of functional materials, including in the production of ligatures and alloys of refractory metals.

In this work bimetallic systems Re-X (X=Ni, W) are produced by methods of consecutive electrochemical dissolution of individual metals and alloy wastes after vacuum-arc melting (WPP) in dehydrated alcohols. The electrochemical dissolution rates of the components in the galvanostatic mode are characterized, which makes it possible to regulate the ratio of metals in the crystallization products and can have the prospect of practical use in the production of alloys and ligatures of a given composition. The resulting binary systems were used as organometallic precursors for producing ligatures by autoclave reduction in hydrogen at 600-700°C. Organometallic complexes and binary ligatures synthesized in the work are characterized by methods of REM, EDX, AAS, DTA, XRD.

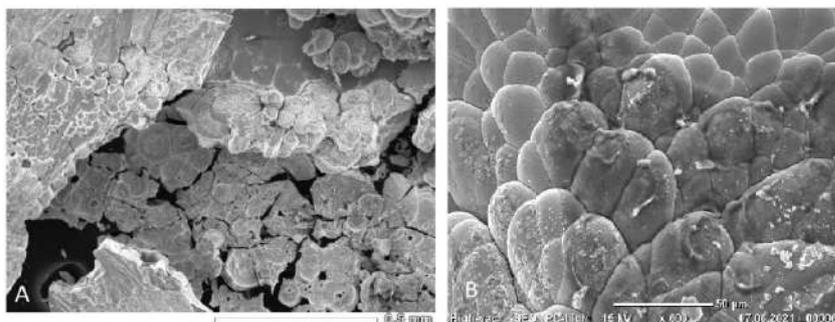


Fig. 1 –SEM images of the Re-Ni alkoxides: from the wastes of the Re-Ni alloys (A); from the individual metals (B).

References

- [1] Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A., Svetogorov R.D., Drobot D.V., Mikheev I.A. Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Fine Chemical Technologies*. 2020;15(6):67-76. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-67-76>
- [2] Kulikova, E.S., Chernyshova, O.V., Jordan, D.V. et al. Bimetallic Alkoxocomplexes of Rhenium, Cobalt, and Nickel as Precursors for Alloys Production. *Russ J Electrochem* 58, 131–135 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1023193522020057>

Развитие методов изучения кинетики кислородного обмена в катодных материалах ТОТЭ

М.П.Попов, С.А.Чижик, А.П.Немудрый

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

Development of methods for studying the kinetics of oxygen exchange in SOFC cathode materials

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

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

e-mail: popov@solid.nsc.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.58

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

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

Изучение СИЭП оксидов обычно подразумевают, что они являются веществами, имеющими определенную кислородную стехиометрию. Такой подход является традиционным для случая слабой нестехиометрии у веществ с почти стехиометрическим составом. В химии широко используется понятие гомологов — ряд сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Определяемые таким образом гомологичные ряды, очевидно, дискретны по составу. Мы предлагаем расширить традиционное понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по δ (δ -гомологи). Как и в случае с традиционными гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными δ могут быть изучены для выявления возможных линейных соотношений свободной энергии (LFER), хорошо известные для классических гомологичных рядов. Наши исследования сосредоточены на поиске корреляции между тремя характеристиками, которые изменяются вместе с δ : равновесным химическим потенциалом кислорода в оксиде μ_{O_2} , равновесной реакцией кислородного обмена R_0 (энергией активации Гиббса R_0) и электронной структурой (полупроводниковой или металлоподобной, плотность состояний - DoS на уровне Ферми). Разработаны новые экспериментальные методики изучения непрерывных зависимостей термодинамических [4] и кинетических [5-7] свойств СИЭП оксидов от δ .

В настоящей работе обобщены результаты изучения кинетики кислородного обмена, полученные по оксиду $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (BSCFM5) - перспективного катодного материала ТОТЭ.

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

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

Литература

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

Катализаторы окислительной конверсии углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках

Д.И.Потемкин, В.А.Собянин, П.В.Снытников

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

Catalysts for hydrocarbon fuels oxidative conversion into syngas for energy-related applications

D.I.Potemkin, V.A.Sobyenin, P.V.Snytnikov

Borshchov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Ac. Lavrentieva, 5

e-mail: potema@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.59

В настоящее время наблюдается мировой тренд на начало активного внедрения водородной энергетики. Одним из главных препятствий на этом пути является проблема хранения водорода. Перспективным подходом к ее решению является применение синтетических топлив, обладающих высокой энергетической плотностью. При избыточной выработке электроэнергии ветрогенераторами, солнечными элементами и атомными электростанциями, она направляется на электролиз воды и производство водорода, который в свою очередь используется для гидрирования диоксида углерода с получением синтетических жидких (бензин, дизель, метанол) или газообразных (природный газ, пропан-бутан) топлив. Такой подход позволяет “обнулить” углеродный след и использовать существующую инфраструктуру хранения и транспортировки традиционных топлив. Кроме того, это позволяет комбинировать ископаемые и синтетические топлива и обеспечить постепенный переход от первых ко вторым.

Процессы получения водорода из различных углеводородных (УВ) топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость (Рис. 1А).

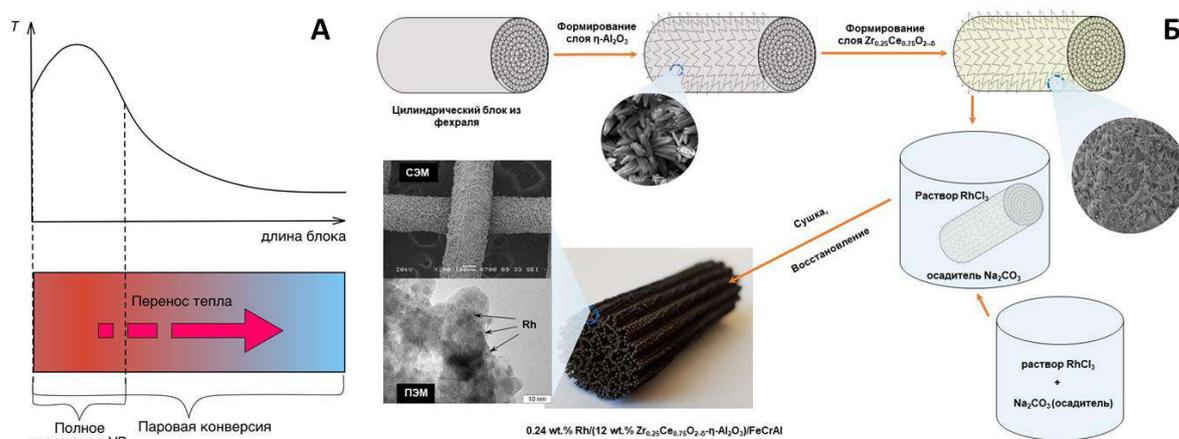


Рисунок 1 – Типичный температурный профиль в слое катализатора для реакций частичного окисления и автотермической конверсии УВ (А). Схема приготовления композитного Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl катализатора конверсии УВ (Б).

В докладе представлена стратегия дизайна высокоактивных композиционных структурированных катализаторов для процессов получения синтез-газа и водорода. Эти катализаторы представляют собой системы “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка” (Рис. 1Б). Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В качестве теплопроводящей подложки использованы фехралевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных размеров, на которые отжигом формировали слой α -Al₂O₃ и затем по методу Байера наносили покрытие η -Al₂O₃ с “дышащей” игольчатой морфологией. Далее методами пропитки и/или осаждения наносили смешанный оксид церия-циркония. Наночастицы Pt, Rh и других металлов были нанесены методом сорбционно-гидролитического осаждения [1].

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований закономерностей протекания паровой, автотермической и воздушной конверсии природного газа, сжиженного углеводородного газа, бензина и дизельного топлива на полученных Pt- и Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - η -Al₂O₃/FeCrAl катализаторах [2, 3]. Показаны высокая активность, стабильность работы и устойчивость к зауглероживанию композитных катализаторов в условиях реакций. Предложены математические модели реакций с учетом процессов тепло- и массопереноса [4]. Рассматриваются возможности и преимущества применения получаемых синтез-газа и метано-водородных смесей для питания энергоустановок на основе топливных элементов различных типов, турбин и двигателей внутреннего сгорания [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 21-79-10377.

Литература

- [1] Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., et al. // Applied Catalysis B: Environmental 2018. V. 237. P. 237-244.
- [2] Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2019 V. 44. P. 9941-9948.
- [3] Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2020 V. 45. P. 26197-26205.
- [4] Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2020. V. 150. P. 107876.
- [5] Снытников П.В. , Потемкин Д.И., Усков С.И. и др. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 2. С. 16-32.

Структурированные катализаторы парциального окисления углеводородных топлив и полного окисления метановодородных смесей и анодных газов

В.Н.Рогожников^{1,2}, П.В.Снытников², Д.И.Потемкин², А.П.Глотов¹

¹*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, Москва 119991, Россия*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Проспект академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия*

Structured catalysts for the partial oxidation of hydrocarbon fuels and the complete oxidation of methane hydrogen mixtures and anode gases

V.N.Rogozhnikov^{1,2}, P.V.Snytnikov², D.I.Potemkin², A.P.Glotov¹

¹*National University of Oil and Gas «Gubkin University» Leninsky Prospekt, 65, Moscow 119991, Russia*

²*Institute of Catalysis G.K. Boreskova, Academician Lavrentiev Avenue, 5, Novosibirsk 630090, Russia*

e-mail: rvn@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.60

Современные течения в электроэнергетике связаны с повышением КПД энергоустановок, что приводит к разработкам электрогенераторов на основе топливных элементов, топливом для которых, в зависимости от типа элемента, может выступать водород или синтез-газ. Высокий КПД и возможность использования в качестве топлива водорода или синтез-газа являются причинами повышенного интереса к твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Синтез-газ для питания ТОТЭ может быть получен из природного газа или пропан-бутановых смесей путем паровой или воздушной конверсии (парциальное окисление). Поскольку реакция парциального окисления является экзотермической, она представляет практический интерес, т.к. нет необходимости обеспечивать дополнительный подогрев устройства. При этом для работы энергоустановки возникает необходимость использования горелок, предназначенных для утилизации анодных газов, которые образуются при не полной утилизации водородсодержащего газа в ТОТЭ (обычно не более 80 %). Использование пламенных горелок затруднительно, т.к. они обладают существенными недостатками: образование NO_x из-за высоких температур и выбросы CO и C_xH_y в окружающую среду.

С другой стороны, моментальный переход от использования традиционных ископаемых топлив к водородной энергетике затруднителен и одним из переходных вариантов рассматривается использование метановодородных смесей, содержащих порядка 20 об. % водорода. Такие смеси могут быть применены как в двигателях внутреннего сгорания, так и в ТОТЭ. Таким образом, возникает проблема утилизации отходящих газов или анодных газов.

Для решения этих проблем подходят катализаторы на основе теплопроводящих металлических подложек с нанесенными металлами платиновой группы.

В данной работе проведено исследование структурированных катализаторов на основе Rh, Pt, Pd, нанесенных на структурированные носители в основе которых лежит состав Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl в процессах парциального окисления природного газа, пропан-бутановой смеси и полного окисления метановодородных смесей и анодных газов.

Исследованные катализаторы парциального окисления обеспечивают высокую производительность по синтез-газу, а катализаторы окисления метановодородных смесей и анодных газов обеспечивает полную утилизацию этих газов.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60057.

Разработка перспективного облика экспериментальной электролизной установки производительностью 0.3 м³/ч

А.В.Самойлов, Ю.С.Федотов, Д.В.Матвеев, Д.А. Агарков, Н.Ф. Вершинин, С.И. Бредихин

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

Development of an experimental solid oxide electrolyzer with a hydrogen output 0.3 m³/h.

A.V.Samoilov, Yu.S.Fedotov, D.V.Matveev, D.A.Agarkov, N.F.Vershinin, S.I. Bredikhin

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

e-mail: samoilov@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.61

Для смягчения последствий изменения климата требуется радикальная модификация нашей энергетической системы: переход от ископаемого топлива к низкоуглеродным источникам энергии. Проблема не в количестве доступной возобновляемой энергии – энергетический потенциал солнечной и ветровой энергии во много раз превышает глобальное потребление энергии. Ключ к максимальному переходу на возобновляемую энергию заключается в интеграции растущей доли стохастических источников в энергетическую инфраструктуру. Важную роль в такой перспективной энергетической системе играют устройства, способные запасать энергию. В связи с тем, что емкости современных аккумуляторных батарей недостаточно для запасания генерирующих мощностей, представляется перспективным использовать электролизные технологии для перевода избытка электрической энергии в химическую (водород), который превращается в электроэнергию и тепло при помощи высокоэффективных топливных элементов. В настоящее время около 50 % водорода производится методом паровой конверсии метана, еще около 30 % – методом риформинга нефти, а еще около 18 % – методом газификации угля [1]. В текущей экологической ситуации важно, чтобы получаемый водород был «зеленым», то есть его производство не сопровождалось увеличением «углеродного следа», однако на производство водорода методом электролиза воды в 2018 году приходилось только 4 % производимого в мире водорода.

В настоящее время наиболее широко применяются генераторы водорода с электролизными ячейками на основе протонообменных полимерных мембран (proton-exchange membrane, PEM), а также щелочные электролизеры с щелочеустойчивой диафрагмой. При этом производство «зеленого» водорода методом электролиза воды – крайне энергозатратный процесс для указанных выше технологий.

В то же время, в стадии коммерциализации находятся электролизеры на твердооксидных электролизных элементах (ТОЭЛЭ). Последние привлекательны своей высокой эффективностью преобразования энергии, которая обусловлена их ключевой особенностью – более высокой рабочей температурой (600-900 °С) по сравнению с температурой щелочных и PEM-электролизеров (от 60 °С до 120 °С). Высокая рабочая температура приводит к значительному снижению удельных энергозатрат и повышению КПД процесса электролиза (рисунок 1).

В ИФТТ РАН ведутся исследования в области высокотемпературного электролиза. В ходе проведённых исследований на генерирующем блоке из 5 твердооксидных электролизных элементов была получена производительность по водороду $0,06 \text{ м}^3/\text{ч}$ при подаваемом токе в 25 А. Напряжение при этом находилось в диапазоне 1,29-1,31 В, то есть в области «термонеutrальности», когда за счёт Джоулева нагрева удаётся скомпенсировать эндотермический эффект реакции. Тогда при увеличении генерирующего блока до 30 элементов (т.е. в 6 раз) он будет генерировать $0,36 \text{ м}^3/\text{ч}$. Удельные энергозатраты на производство водорода находятся в диапазоне $3-3,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

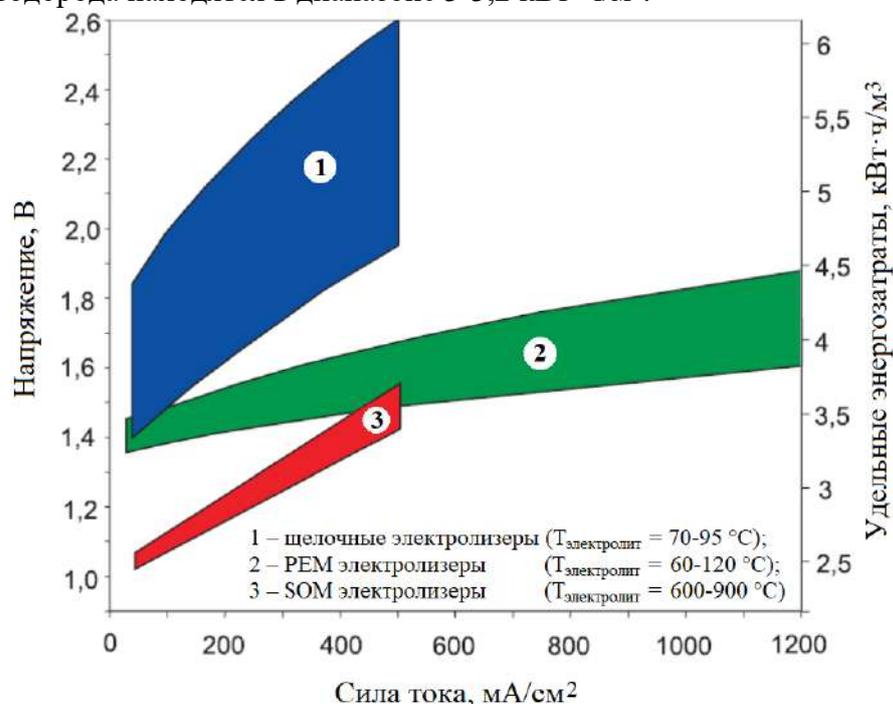


Рисунок 1 – Зависимость удельных энергозатрат и напряжения на ячейке от плотности тока для электролизеров различных типов [2]/

На основании полученных результатов был предложен следующий облик электролизной установки (рисунок 2).

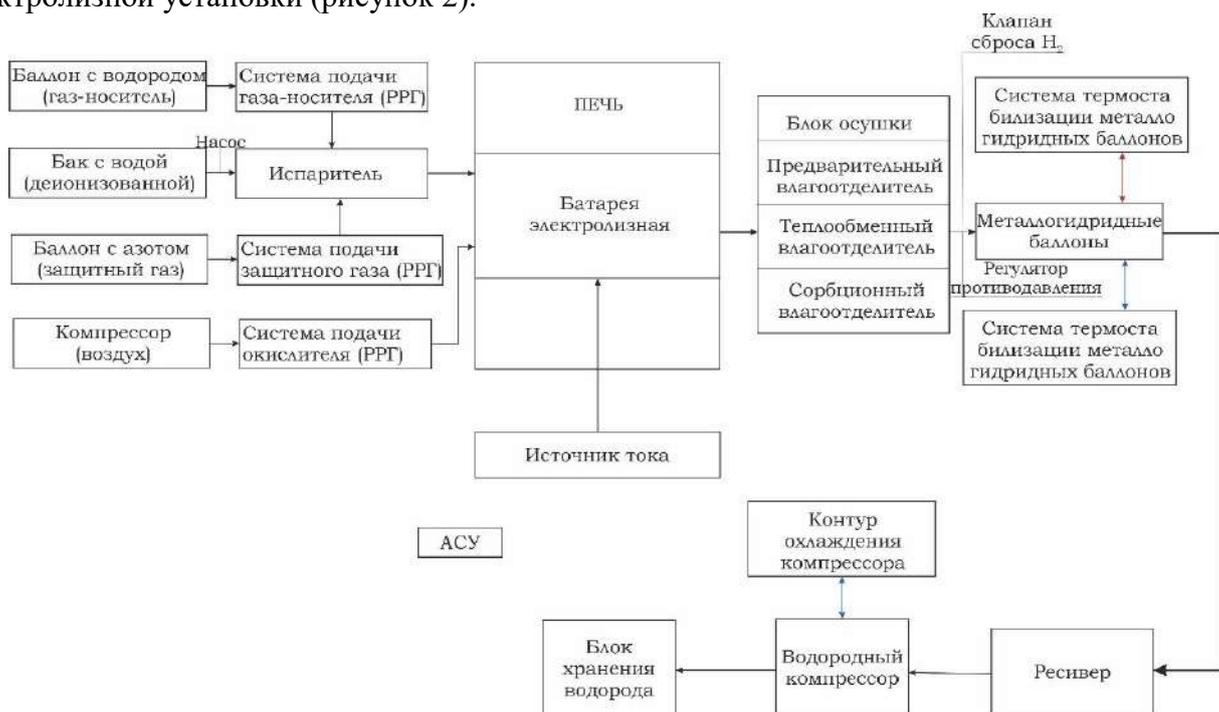


Рисунок 2 – Перспективный облик экспериментальной электролизной установки.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 17-79-30071 П.

Литература

- [1] 1. R. Singh, S. Dutta, “A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts”, Fuel, vol.220, pp.607-620 (2018).
- [2] С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев, Р.О. Самсонов, С.И. Козлов Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // «Транспорт на альтернативном топливе» № 3 (3) май 2008 г.

Электрохимический синтез фото-, электро- и фотоэлектроактивных материалов для водородной энергетики

Н.В. Смирнова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

Electrochemical synthesis of photo-, electro- and photoelectroactive materials for hydrogen energy

N.V. Smirnova

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)
Novocherkassk, Russia*

e-mail: smirnova_nv@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.62

В настоящее время материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, широко применяются в различных технологиях и устройствах водородной энергетики. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используются в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных на оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Наноструктурированные олово и оксиды олова, оксиды железа известны как эффективные катализаторы окисления и элементы сенсоров. Оксиды титана, железа и цинка проявляют отличные фото- и фотоэлектрокаталитические свойства. Для получения материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», так и многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.). Электрохимические подходы, в том числе нестационарный электролиз, также используются для синтеза наноструктурированных материалов. Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных или нейтральных растворах под действием переменного импульсного тока. В этих условиях многие переходные металлы разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла, благородные металлы диспергируются с образованием наночастиц металла. Такой подход к синтезу наноструктур характеризуется простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ с целью предотвращения агломерации активных частиц. В докладе будут рассмотрены основные принципы и механизмы формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, их сплавы), наночастиц оксидов металлов (на примере оксидов Sn, Ni, Zn, Cu, Fe, Ti) в условиях нестационарного электролиза. На основе полученных данных о механизмах формирования частиц и данных о влиянии основных параметров процесса на их структурные и функциональные характеристики предложены методики синтеза соответствующих каталитически активных материалов и показаны перспективы их

использования для процессов гетерогенного катализа, электро- и фотокатализа [1-9].

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература:

- [1] Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhill B., Smirnova N. «New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells» *Applied Catalysis A: General*, v. 431 – 432, 120 – 125 (2012).
- [2] Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., Smirnova, N.V. «Electrochemical dispersion method for the synthesis of SnO₂ as anode material for lithium ion batteries» *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 46, 1245 (2016).
- [3] Ulyankina, A., Leontyev, I., Maslova, O., Allix, M., Rakhmatullin, A., Nevzorova, N., Valeev, R., Yalovega, G., Smirnova, N. «Copper oxides for energy storage application: Novel pulse alternating current synthesis» *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 73, N. 111 (2018).
- [4] Kuriganova, A., Chernysheva, D., Faddeev, N., Leontyev, I., Smirnova, N., Dobrovolskii, Y. «PAC Synthesis and Comparison of Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells» *Processes*, v. 8 (6), № 712 (2020).
- [5] Kuriganova, A., Faddeev, N., Gorshenkov, M., Kuznetsov, D., Leontyev, I., Smirnova, N. «A Comparison of “Bottom-Up” and “Top-Down” Approaches to the Synthesis of Pt/C Electrocatalysts» *Processes*, v. 8 (8), № 947 (2020).
- [6] Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Ulyankina, A.A., Smirnova, N.V. «Electrochemical dispersion technique for the preparation of Sn-doped Pt particles and their use as electrocatalysts» *Mendeleev Communications*, v. 30 (5), 663-665 (2020).
- [7] Ulyankina A., Avramenko M., Kusnetsov D., Firestein K., Zhigunov D., Smirnova N. «Electrochemical Synthesis of TiO₂ under Pulse Alternating Current: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity» *ChemistrySelect*, v. 4, 2001 – 2007 (2019).
- [8] Ulyankina A.A., Kuriganova A.B., Smirnova N.V. «Photocatalytic properties of SnO₂-SnO nanocomposite prepared via pulse alternating current synthesis» *Mendeleev Communications*, v. 29, 215 – 217 (2019).
- [9] Ulyankina, A., Mitchenko, S., Smirnova, N. «Selective Photocatalytic Oxidation of 5-HMF in Water over Electrochemically Synthesized TiO₂ Nanoparticles» *Processes*, v.8, N 647 (2020).

Синтез и аттестация твердых растворов на основе никелата празеодима

Е.Е.Соломахина, А.С.Урсова, В.А.Черепанов

УрФУ, 620000, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д. 19

Synthesis and certification of solid solutions based on praseodymium nickelate

E.E.Solomakhina, A.S.Urusova, V.A.Cherepanov

UrFU, 620000, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira st., 19

e-mail: e.e.solomakhina@urfu.ru

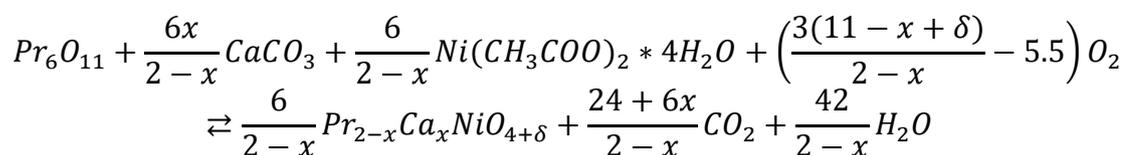
doi 10.26201/ISSP.2022/FC.63

В настоящей работе была предпринята попытка синтезировать и изучить кристаллическую структуру твердого раствора на основе Са-замещенного никелата празеодима $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $\Delta x = 0.1$) на воздухе при температуре 1100°C.

Синтез образцов проводился по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для получения образцов были использованы оксид празеодима Pr_6O_{11} , карбонат кальция $CaCO_3$ и ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Поскольку оксид празеодима обладает высокой степенью гигроскопичности навески необходимых компонентов рассчитывали по известной массе Pr_6O_{11} . Для удаления адсорбированной влаги и газов оксид празеодима предварительно прокаливали в течение 12 часов при 400°C, вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Карбонат бария $CaCO_3$ так же предварительно прокаливали при температуре 500°C в течение 8 часов.

Соединения общего состава $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ можно получить в ходе следующей реакции:



Навески исходных компонентов растворяли в азотной кислоте при нагревании. Затем добавили эквимолярное количество глицерина $C_3H_8O_3$ и выпаривали. Полученный при этом сухой остаток медленно нагревали до 1100°C и выдерживали в течение 8-12 часов. Дальнейший обжиг образца проводили при 1100°C в течение 100 часов с промежуточными перетирами. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе, с последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью 500°/мин.

Для определения фазового состава полученных образцов применяли метод рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 (CuK_{α} -излучение, интервал углов $2\Theta = 20-90^\circ$, шаг 0.024° , экспозиция 2-10 секунд).

На данный момент исследования было установлено, что область гомогенности для твердого раствора $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ соответствует области составов $0 \leq x \leq 0.5$. Полученные данные рентгенофазового анализа были проанализированы в программе «FullProf 2022». Было установлено, что полученные однофазные образцы с содержанием кальция $0 \leq x \leq 0.1$ описываются орторомбической ячейкой пространственной группы $Fmmm$, с $0.2 \leq x \leq 0.3$ - тетрагональной ячейкой пространственной группы $I4/mmm$, а с $0.4 \leq x \leq 0.5$ - орторомбической ячейкой пространственной группы $Bmab$. На Рис.1 приведена рентгенограмма образца состава $Pr_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$, обработанная с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда.

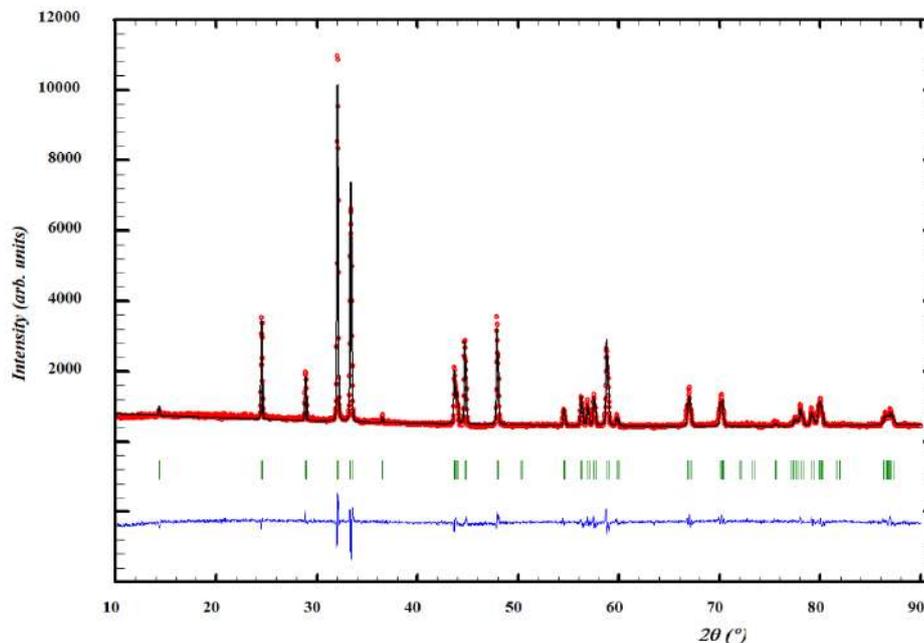


Рисунок 1 – Рентгенографические данные для $\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$, обработанные по методу Ритвельда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

Кислородная нестехиометрия была определена с помощью йодометрического титрования и термогравиметрии (ТГ). При методе йодометрического титрования, точку эквивалентности фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Titroline 5000. При термогравиметрическом методе определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке в двух параллелях до исходных оксидов и металлических компонентов. Данные об абсолютной кислородной нестехиометрии, полученные двумя методами хорошо коррелируют между собой.

Основываясь на результатах по восстановлению однофазных образцов в атмосфере водорода в ТГ-установке и йодометрическому титрованию оксидов, было установлено, что с увеличением содержания кальция в ряду $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ уменьшается содержания кислорода в образцах.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на дилатометре DIL402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин.

Электродокатализаторы состава Pt/SiO₂^x/C для твердополимерных топливных элементов, работающих с использованием осушенных газов

**Д.Д.Спасов^{1,2}, М.В.Синяков¹, Р.М.Меншарпов¹, А.А.Засыпкина¹, Е.А.Серегина¹,
Н.А.Иванова¹**

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

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

Pt/SiO₂^x/C Electrocatalysts for PEM Fuel Cells Operating with Dehydrated Gases

**D.D.Spasov^{1,2}, M.V.Sinyakov¹, R.M.Mensharapov¹, A.A.Zasypkina¹, E.A.Seregina¹,
N.A.Ivanova¹**

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

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

e-mail: spasovdd@outlook.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.64

Для поддержания требуемого уровня влагосодержания МЭБ в ряде областей практического применения ТЭ (например, в стационарных энергоустановках) используются системы увлажнения поступающих в них газов-реагентов [1, 2]. Однако для ряда областей применения ТЭ, таких как портативные малогабаритные устройства, беспилотная авиация и т. п. применение систем увлажнения является неприемлемым в силу резкого увеличения массогабаритных характеристик энергоустановки. Задача обеспечения эффективной работы твердополимерных топливных элементов при использовании газов низкой влажности, в частности воздуха, актуальна также для северных регионов (включая Арктику), где стабильность работы источника энергии является основным фактором автономного функционирования энергоустановок в суровых климатических условиях. В этих случаях остро стоит вопрос обеспечения стабильной работы ТЭ в условиях низкой температуры и низкой влажности реагентов без использования дополнительных систем увлажнения газов за счет непосредственного модифицирования компонентов, входящих в состав МЭБ.

В результате проведенного обзора литературы [3-6] в качестве модифицирующей добавки был выбран наноструктурный порошок диоксида кремния SiO₂, обладающий выраженными гидрофильными свойствами поверхности. Диапазон концентраций диоксида кремния в составе каталитических слоев варьировался от 3 до 7 масс.%. Добавка диоксида кремния с концентрацией менее 3 масс. % является неэффективной с точки зрения сорбции воды. В работах [7, 8] было показано, что для влияния на водный баланс МЭБ концентрация диоксида кремния должна составлять не менее 3 масс.%. Содержание диоксида кремния более 10 масс. % приводит к резкому увеличению сопротивления и падению характеристик МЭБ, что ограничивает концентрацию данного модификатора сверху.

В данной работе представлены результаты испытания МЭБ в составе топливной ячейки.

В работе были использованы электродокатализаторы состава Pt/C (20 масс. % платины, C – аморфная сажа марки Vulcan XC-72) и гибридные электродокатализаторы состава Pt²⁰/SiO₂^x/C, где x – 3, 5, 7 масс. %.

Для экспериментов использовался лабораторный ТЭ (с рабочей площадью МЭБ 1 см²).

Исследуемые электрокатализаторы использовались на аноде ТЭ с плотностью нанесения 0,3 мг/см². На катоде использовался электрокатализатор Pt⁴⁰/C¹⁰ (где 10 масс. % – содержание политетрафторэтилена, используемого в качестве гидрофобизатора) с плотностью нанесения 0,5 мг/см². В качестве газодиффузионного слоя (ГДС) использовалась углеродная ткань марки ELAT® LT1400W.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) измерялись в потенциодинамическом режиме в диапазоне напряжений от 0,9 до 0,1 В (скорость развертки 4 мВ/с). ВАХ были записаны при температуре ячейки 20 °С. Рабочие газы подавались без увлажнения и при атмосферном давлении. Расходы рабочих газов составляли: 80 мл/мин. для водорода и 200 мл/мин. для воздуха. Последовательно после ВАХ регистрировались соответствующие потенциостатические кривые при 0,5 В в течение 80 минут, для определения стабильности работы МЭБ. Все поступающие в ячейку газы проходили предварительную осушку с применением адсорбентов (силикагелей). Фронт насыщения силикагеля влагой контролировался по изменению цвета сорбента. Критерием отсутствия влаги в выходящем из осушителя потоке газа являлось положение фронта ниже отметки, соответствующей половине от общей высоты слоя сорбента (общая высота слоя 30 см). Осушка проводилась до влагосодержания, соответствующего точке росы при -20 °С. Относительная влажность газов, подаваемых в ТЭ после осушки, составляла 5% (5% RH). Все измерения проводились с осушенными газами при комнатной температуре 20 °С.

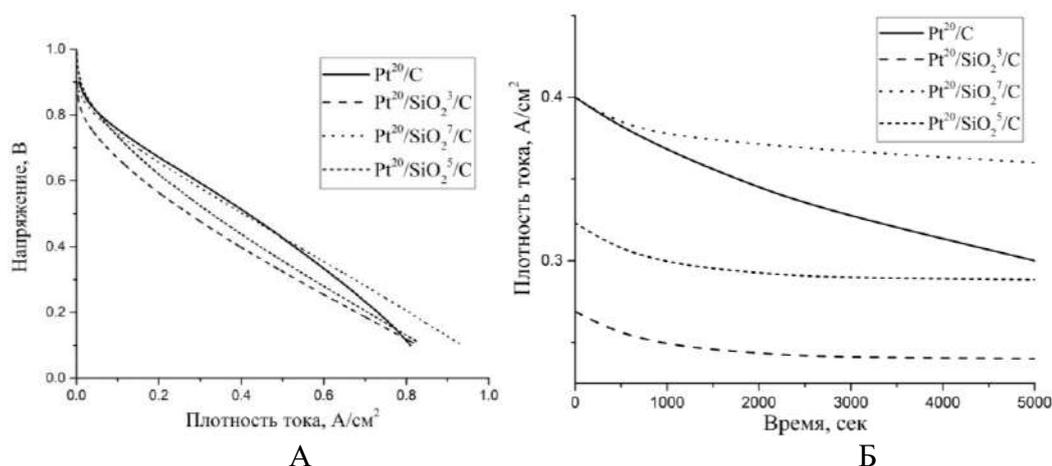


Рисунок 1 – ВАХ (А) и зависимость плотности тока от времени работы МЭБ с исследуемым электрокатализатором на аноде в потенциостатическом режиме при 0.5 В (Б). Катод – Pt⁴⁰/C¹⁰. Рабочие газы: водород и воздух.

При подаче воздуха диффузия кислорода через не вступающий в электрохимическую реакцию азот приводит к снижению токовых характеристик, что снижает электрохимические характеристики. С другой стороны, присутствие сорбента воды обеспечивает удержание воды в объеме МЭБ при ее диффузии через мембрану в область анода, что повышает увлажнение мембраны и увеличивает эффективность ее протонпроводения. Скорость и эффективность удержания влаги и увлажнения МЭБ прямопропорциональны содержанию модификатора-сорбента воды в анодном слое. Увлажнение МЭБ приводит как к снижению сопротивления контактов, так и к снижению фарадеевского сопротивления катода, что отражается на росте электрохимических характеристик.

Из-за значительного расхода воздуха скорость испарения и уноса влаги, а значит и скорость осушки МЭБ существенно выше, что отражается на скорости деградации характеристик МЭБ в процессе работы. Введение гидрофилизующих модификаторов – сорбентов воды – позволяет стабилизировать электрохимические характеристики в процессе эксплуатации в случае использования осушенных реагентов.

По результатам всех проведенных исследований оптимальным можно считать МЭБ с каталитическим слоем на основе электрокатализатора состава Pt²⁰/SiO₂⁷/C, для которого потери характеристик составили не более 5% в течение первых 1,5 часов работы. Именно такое содержание модификатора позволяет добиться превалирования эффекта от удержания влаги и увлажнения МЭБ в процессе работы, что приводит к повышению эффективности процесса главным образом за счет повышения эффективности протонпроведения мембраны, над снижением эффективности работы при использовании воздуха, что как разбавляет реагент (кислород), так и увеличивает скорость уноса влаги из МЭБ.

Благодарность: Проект выполнен при поддержке НИЦ «КИ» приказ № 2758 от 28 октября 2021 г. «Прикладные научные исследования в целях обеспечения экологической безопасности Арктического региона», подтема 5.

Литература

- [1] Chang, Y., Qin, Y., Yin, Y., Zhang, J., Li, X., «Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells—A review», *Applied energy*, vol. 230, p. 643. (2018).
- [2] Doucet, G., Etievant, C., Puyenchet, C., Grigoriev, S., Millet, P., «Hydrogen-based PEM auxiliary power unit», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 4983. (2009).
- [3] Choi, I., Lee, H., Lee, K. G., Ahn, S. H., Lee, S. J., Kim, H. J., Kwon, O. J., «Characterization of self-humidifying ability of SiO₂-supported Pt catalyst under low humidity in PEMFC», *Appl. Catal., B*, vol. 168, p. 220. (2015).
- [4] Su, H., Xu, L., Zhu, H., Wu, Y., Yang, L., Liao, S., Birss, V., «Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel Pt/SiO₂/C anode catalyst», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 7874. (2010).
- [5] Yang, H. N., Lee, W. H., Choi, B. S., Ko, Y. D., Yi, S. C., Kim, W. J., «Self-humidifying Pt-C/Pt-TiO₂ dual-catalyst electrode membrane assembly for proton-exchange membrane fuel cells», *Energy*, vol. 120, p. 12. (2017).
- [6] Hou, S., Chen, R., Zou, H., Shu, T., Ren, J., Li, X., & Liao, S., «High-performance membrane electrode assembly with multi-functional Pt/SnO₂-SiO₂/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 9197-9203. (2016).
- [7] Mensharapov, R. M., Fateev, V. N., «The Membranes with Modified Surface to Stabilize Water Balance of Fuel Cell under Low Humidity Conditions: A Model Study», *Nanotechnologies in Russia*, vol. 15, p. 363. (2020).
- [8] Su, H. N., Yang, L. J., Liao, S. J., & Zeng, Q., «Membrane electrode assembly with Pt/SiO₂/C anode catalyst for proton exchange membrane fuel cell operation under low humidity conditions», *Electrochimica acta*, 2010, vol. 55, pp. 8894-8900. (2010).

Повышенная электрохимическая активность и фазовая устойчивость слоистых кобальтитов как катодов для среднетемпературных ТОТЭ

А.Ю.Сунцов¹, Б.В. Политов¹, Е.П. Антонова², Д.А.Осинкин², В.Л.Кожевников¹

¹*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д.91*
²*ИБТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20*

Enhanced electrochemical activity and phase stability of layered cobaltites as cathodes for IT SOFCs

A.Yu. Suntsov¹, B.V. Politov¹, E.P. Antonova², D.A. Osinkin², V.L. Kozhevnikov¹

¹ *ISSC UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomayskaya, 91*
² *IHE UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Academicheskaya, 20*

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.65

Кобальтсодержащие оксидные соединения с повышенной электронной проводимостью, достигающей 1000 См/см, и существенной каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода из воздуха традиционно считаются перспективной основой для создания электродов твердооксидных топливных элементов [1]. При этом высокие параметры кислород-ионной проводимости, достижимые при температурах около 700°C, а также способность к гидратации и протонированию значительно расширяют потенциал использования данных фаз, в частности до среднетемпературных и протонпроводящих ТОТЭ. Тем не менее, относительно низкая стабильность оксидов, обогащенных кобальтом, ограничивает их использование в качестве электродов, функционирующих в восстановительной среде. Поэтому в первую очередь кобальтиты рассматриваются в качестве так называемых «воздушных» электродов [2].

Среди кобальтитов, перспективных для создания катодов ТОТЭ, в первую очередь рассматриваются фазы с перовскитоподобной структурой, обеспечивающей особую координацию структурных элементов, обеспечивающую высокую подвижность электронных и ионных носителей заряда. При этом особенности структуры, которые можно целенаправленно контролировать путем модификации катионного состава, могут обеспечивать анизотропию транспортных свойств и усиливать определенные функциональные характеристики материалов. В частности, так происходит с нестехиометричными фазами $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где кислородные вакансии, локализуясь в определенных кристаллографических позициях, создают направленные каналы интенсивного анионного транспорта. В настоящей работе исследована электрохимическая активность электродов на основе описанных соединений, выявлены особенности деградации катодов в воздушной среде с повышенной концентрацией углекислого газа, а также измерена мощность единичной ячейки на несущем электролите из LSGM.

Базовый перовскит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBC), обладающий наибольшей электропроводностью среди данного семейства оксидов, был выбран в качестве матрицы для дальнейших испытаний. Известно, что высокая основность, обеспечиваемая преимущественно катионами бария, резко повышает восприимчивость катодных покрытий к воздействию углекислого газа из атмосферы. На рисунке 1(a) приведена рентгенограмма оксида после длительной выдержки в среде CO_2 при температуре 700°C. Видно, что высокая концентрация примесных фаз, приводит к существенной деградации материала. Для подавления наблюдаемого эффекта в рамках настоящей работы были созданы

композиционные материалы, где в качестве второго компонента выбран оксид PrBaCoTaO_6 (PBCT), инертный к воздействию углекислого газа, рис 1 (а). Непрерывные измерения поляризационного сопротивления (R_{η}) на катоде и использованием симметричной ячейки на несущем цериевом электролите показали, что в атмосфере, содержащей 20% углекислого газа, происходит резкий рост R_{η} , однако последующее снижение концентрации CO_2 сопровождается моментальным восстановлением электрохимической активности электрода, рис. 1(б). [3] Таким образом, деградация композитного материала на основе кобальтита полностью обратима, в отличие от базового оксида.

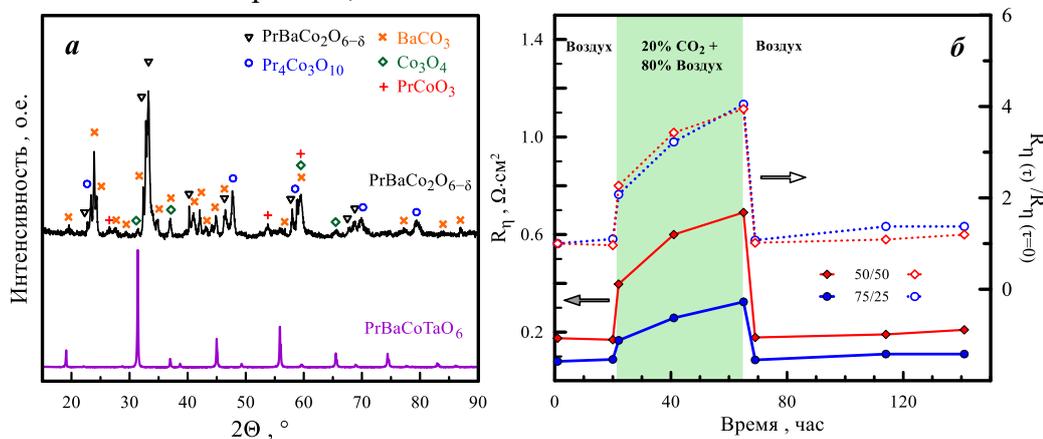


Рисунок 1 – Рентгенограммы кобальтита PBC и (PBCT) после выдержки в атмосфере CO_2 при 700°C в течение 24 часов (а). Поляризационное сопротивление композитов с различным весовым соотношением PBC/PBCT при 700°C при изменении концентрации CO_2 .

Дополнительный интерес вызывает применимость кобальтсодержащих катодов в сочетании с наиболее проводящим электролитом на основе LSGM. В рамках настоящего исследования был синтезирован кобальтит $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCG), который является продуктом взаимодействия PBC и LSGM. Катод на основе галлийзамещенного кобальтита характеризуется низкими значениями поляризационного сопротивления и хорошей адгезией к материалу мембраны. Используя оксид $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{MoO}_{6-\delta}$ (SFNM) в качестве анода, были оценены мощностные характеристики единичной ячейки SFNM/LSGM/PBCG. Как следует из рисунка 2 данная конфигурация позволяет достичь мощности 0.7 Вт/см^2 при температуре 800°C и толщине электролитного слоя 300 мкм . Оценочные расчеты показывают, что дальнейший потенциал увеличению мощности обеспечивается уменьшением толщины электролита и может достигать 2.5 Вт/см^2 .

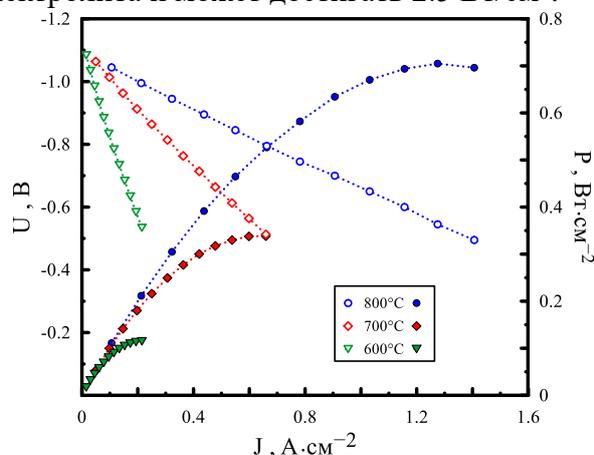


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики и изменение мощности единичной ячейки SFNM/LSGM/PBCG при различных температурах.

Литература

- [1] J.A. Kilner and M. Burriel “Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells” *Annu. Rev. Mater. Res.*, 44, 365-93, (2014).
- [2] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani and G. Dotelli “Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: a brief review” *J. Power Sources*, 298, 46–67, (2015).
- [3] E.A. Antipinskaya, B.V. Politov , D.A. Osinkin , A.Yu. Suntsov and V.L. Kozhevnikov “Electrochemical performance and superior CO₂ endurance of PrBaCo₂O_{6-δ} – PrBaCoTaO₆ composite cathode for IT-SOFCs” *Electrochimica Acta*, 365, 137372, (2021).

Технико-экономические оценки применения технологий утилизации сбросного водорода химической промышленности

А.Б.Тарасенко¹, Ю.А.Борисов¹, С.В.Киселева^{1,2}, А.А.Федотов³

¹ОИВТ РАН, 145412, Москва, ул. Ижорская, д.13 с.2

²МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1 Москва, ул. Ленинские Горы, д.1 к.19

³MHI Russia LLC, Office 1602, 12 Krasnopresnenskaya nab., Moscow, Russia 123610

Technical and economical estimations of different technologies application for chemical industry flue hydrogen energy utilization

A.B.Tarasenko¹, Yu.A.Borisov¹, S.V.Kiseleva^{1,2}, A.A.Fedotov³

¹Russian Academy of Sciences Joint Institute for High Temperatures, 145412, Izhorskaya St., 13 bldg 2, Moscow, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Leninskie Gory St, GSP-1, 1, bldg 19, Moscow, Russia

³MHI Russia LLC, Office 1602, 12 Krasnopresnenskaya nab., Moscow, Russia 123610

e-mail: tarasenkoab@inbox.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.66

Зарубежный опыт показывает возможности энергетической утилизации сбросного водорода химической промышленности (прежде всего – производства хлора, гипохлорита натрия и каустической соды) как перспективной ниши для внедрения водородных энергетических технологий [1]. В рамках данной работы на основе статистических данных оценено распределение такого ресурса, как подобный сбросной водород (относительно чистый и слабо востребованный) на территории РФ [2]. На примере энергетической установки пиковой мощностью 100 кВт (э) с использованием литературных данных проведено технико-экономическое сравнение возможностей современных энергетических технологий (газовые турбины [3], газопоршневые машины [4], топливные элементы с твердополимерным и твердооксидным [5] электролитом). Учитывались капитальные и эксплуатационные затраты, удельный расход водорода на продуцирование 1 кВтч электрической энергии, возможность реализации когенерационных схем, а также замены оборудования при горизонте расчета в 20 лет. Имея в эксплуатации энергоблок мощностью 100 кВт по одной из обсуждаемых технологий, можно получать разное количество тепла и электроэнергии. Для сравнения различных технологий в данной работе предлагается упрощенный расчет стоимости жизненного цикла для каждой технологии. Для оценки стоимости жизненного цикла суммируются капитальные и эксплуатационные затраты.

$$C_{lc} = C_{cap}n_r + C_{op}n_{op}, \quad (1)$$

где C_{cap} - капитальные затраты, n_r - количество замен оборудования за счет истощения его ресурса в течение горизонта расчета, C_{op} - эксплуатационные расходы, n_{op} - количество случаев сервисного обслуживания в течение горизонта расчета.

$$n_r = \frac{T_c}{T_1}, \quad (2)$$

$$n_{op} = \frac{T_c}{T_{ir}}, \quad (3)$$

где T_c - горизонт расчета и T_1 - срок службы агрегата и T_{ir} - интервал времени между сервисным обслуживанием.

Для некоторых параметров и технологий в виду высокой неопределенности исходных

данных (особенно прогнозных) выполнены сценарные оценки (Таблица 1).

Таблица 1. Приведенная стоимость электрической энергии для различных технологий, цент/кВтч.

Технология	Газовые микротурбины	Газопоршневые машины	Топливные элементы с твердым полимерным электролитом	Топливные элементы с твердым оксидным электролитом
2008	0,55	0,1	1,0	1,5
Настоящее время	0,07	0,08	0,07	0,4
2030-2040	0,01	0,05	0,03	0,02

Преимуществами ниши утилизации сбросного водорода химической промышленности являются стабильная подача топлива и график нагрузки, не очень жесткие условия по массе и габаритам агрегата, отсутствие потребности в топливной инфраструктуре и низкая конкуренция с аккумуляторными технологиями, в отличие от электротранспорта. Срок службы и капитальные затраты - основные параметры, влияющие на экономическую эффективность. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом, газовые микротурбины и газопоршневые машины имеют близкие экономические параметры около 0,07 ¢/кВтч для 10-летнего периода эксплуатации, предполагая, что срок службы водородной газопоршневой машины составляет 25000 часов и более. Для повышения конкурентоспособности в этой нише, необходимо увеличить срок службы твердооксидных топливных элементов вдвое или более. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом, газовые микротурбины более предпочтительны для утилизации отработанного водорода с экономической точки зрения в настоящее время с перспективами для твердооксидных и микрогазотурбинных установок в 2030-2040 годах. С точки зрения электрического КПД - топливные элементы с твердым полимерным электролитом наиболее привлекательная технология, но создание когенерационных установок на ее основе затруднено из-за низкой рабочей температуры. Для газотурбинных и газопоршневых систем выбросы NOx также могут ограничивать их внедрение в данной нише.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (Проект № 20-19-00478).

Литература

- [1] Verhage A.J.L, Coolegem J.M, Mulder M.J.J, Yildirim M.H, de Bruijn F.A. 30,000 h operation of a 70 kW stationary PEM fuel cell system using hydrogen from a chlorine factory. Int J Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 4714-24 (2013).
- [2] Kiseleva S.V, Tarasenko A.B, Shakun V.P, Agarkov D.A., Hydrogen energy in Russia - industrial waste gases utilization potential. Journal of Physics: Conference Series;1960:012010 (2021).
- [3] [Yıldız Koç](#), [Hüseyin Yağlı](#), [Adnan Görgülü](#), [Ali Koç](#). Analysing the performance, fuel cost and emission parameters of the 50 MW simple and recuperative gas turbine cycles using natural gas and hydrogen as fuel. Int J Hydrogen Energy Vol. 45, pp. 22138-47 (2020).
- [4] Dincer Akal, Semiha Oztuna, Mustafa Kemalettin Buyukakin. A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect. Int J Hydrogen Energy, Vol. 45 pp. 35257-68 (2020).
- [5] Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications / DOE Contract No. DE-EE0005250. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf.

Кислородпроницаемые мембраны на основе $BaFeO_3$, полученные методом совместной прокатки тонких пленок

Л.Р.Тарутина^{1,2}, Ю.Г.Лягаева^{1,2}, Г.К.Вдовин¹, Д.А.Медведев^{1,2}

¹*ИВТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20*

²*УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19*

Oxygen-permeable $BaFeO_3$ -based membranes obtained by co-rolling thin films

L.R.Tarutina^{1,2}, Y.G.Lyagaeva^{1,2}, G.K.Vdovin¹, D.A.Medvedev^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, 620066, Ekaterinburg, Sverdlovsk Region, 20 Akademicheskaya St.*

²*Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Sverdlovsk Region, 19 Mira St.*

e-mail: lee.hakimova@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.67

Смешанные ионно-электронные проводники (англ. МИЕС) – оксидные материалы, которые можно применять в различных областях высокотемпературной электрохимии: в качестве плотных кислородопроницаемых мембран для разделения кислорода [1], в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2] или твердооксидных электролизеров (ТОЭ) [3] и др. В настоящее время проводятся обширные исследования, направленные на разработку новых МИЕС с хорошим уровнем кислородного транспорта, а также новых технологий их изготовления, характеризующихся технологической простотой и относительно низкой стоимостью [4].

Кобальт-содержащие перовскитные оксиды считаются одними из наиболее привлекательных МИЕС благодаря высокому уровню кислородного транспорта [5]. Однако, несмотря на многообещающую эффективность, работа этих мембран в восстановительных атмосферах ограничена из-за восстановления ионов кобальта, приводящего к последующему распаду перовскитной структуры оксида и, как следствие, к снижению производительности мембран. С этой точки зрения, соединения, не содержащие в своей структуре кобальт, представляют собой перспективную альтернативу, сочетающую в себе лучшую окислительно-восстановительную стабильность, а также достаточный уровень кислородного транспорта [6].

Учитывая современные тенденции в исследованиях, посвященных МИЕС, в этой работе был предложен новый материал состава $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Основой этого материала является феррит бария, который был модифицирован с использованием двойного допирования цирконием и иттрием. Такой подход позволяет достичь компромисса между высокой химической стабильностью, обусловленной присутствием Zr-ионов, и транспортными свойствами, регулируемые присутствием акцепторного допанта (Y-ионов). На основе этого материала методом совместной прокатки пленок была изготовлена кислородопроницаемая мембрана симметричной конфигурации, которая была впоследствии электрохимически аттестована.

Порошок $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BFZY) был получен цитрат-нитратным методом синтеза. Часть порошка была использована для получения керамических брусков, которые были спечены при 1350 °С. Другую часть порошка использовали для изготовления тонкой кислородопроницаемой мембраны с конфигурацией BFZY_{пористый}|BFZY_{плотный}|BFZY_{пористый}. В дальнейшем эту мембрану симметричного типа спекали при температуре 1250 °С.

Фазовый состав порошка состава $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ был исследован с помощью метода рентгенофазового анализа, который был уточнен с помощью полнопрофильного анализа

методом Ритвельда. Морфология поверхности керамических образцов была охарактеризована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Перед проведением электрохимических измерений мембрана на основе BFZY была также аттестована с помощью СЭМ. Метод дилатометрии использовался для анализа термомеханического поведения материала в воздушной атмосфере от комнатной температуры до 1000 °С. Термогравиметрический анализ был использован для расчета кислородной нестехиометрии материала BFZY в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}).

Четырехзондовый метод измерения проводимости на постоянном токе был проведен на керамических брусках в широком диапазоне p_{O_2} : от окислительной до восстановительной атмосфер. В этих условиях железо-содержащие материалы, являющиеся перспективными представителями МИЕС, демонстрируют кислородно-ионную в сочетании с электронной проводимостью р-типа (высокие p_{O_2}) и электронной проводимостью n-типа (низкие p_{O_2}). Полученные функциональные зависимости были использованы для расчета амбиполярной проводимости – ключевого фактора, определяющего уровень кислородной проницаемости мембран на основе МИЕС.

Электрохимические испытания мембраны проводили с использованием метода Вагнера при температурах от 750 до 850 °С в соотношениях градиента p'_{O_2}/p''_{O_2} от 1,3 до 25. Изготовленная мембрана с плотным слоем толщиной 150 мкм показала поток проницаемости кислорода 0,13 мл мин⁻¹ см⁻² при 750 °С и 0,28 мл мин⁻¹ см⁻² при 850 °С, конкурируя с соответствующими потоками некоторых перовскитов на основе железа и кобальта. Кратковременные измерения (~100 ч) показали отсутствие видимой деградации исследуемой мембраны, а также сохранение ее микроструктурной целостности, что позволяет использовать предложенные материалы и технологические подходы для дальнейшего развития технологий МИЕС.

Литература

- [1] J. Sunarso, S.S. Hashim, N. Zhu, W. Zhou, «Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.61, pp.57–77, (2017).
- [2] X.-Y. Wu, A.F. Ghoniem, «Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) membranes for thermochemical reduction of CO₂: A review», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.74, pp.1–30, (2019).
- [3] M. Acosta, F. Baiutti, A. Tarancón, J.L. MacManus-Driscoll, «Nanostructured Materials and Interfaces for Advanced Ionic Electronic Conducting Oxides», *Advanced Materials Interfaces*, vol.6, N1900462, (2019).
- [4] X. Meng, W. Ding, R. Jin, H. Wang, Y. Gai, F. Ji, Y. Ge, D. Xie, «Two-step fabrication of BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} asymmetric oxygen permeable membrane by dip coating», *Journal of Membrane Science*, vol.750, pp.291–298, (2014).
- [5] R. Ben-Mansour, M. Hamdy, Y. Sanusi, A. Araoye, M.A. Habib, E.M.A. Mokheimer, «Numerical investigation of oxygen permeation through a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ion transport membrane with impingement flow», *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, vol.142, N 062101, (2020).
- [6] Z. Wang, W. Liu, Y. Wu, W. Sun, C. Wang, «A novel cobalt-free CO₂-stable perovskite-type oxygen permeable membrane», *Journal of Membrane Science*, vol.573, pp.504–510, (2019).

Композитные материалы на основе фторопластов и биомассы для биполярных пластин топливных элементов

Н.А.Фаддеев, Т.А.Молодцова, М.А.Беличенко, В.А.Клушин

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д.132

Fluoroplastic- and bio-based composites materials for fuel cells bipolar plates

N.A.Faddeev, T.A.Molodtsova, M.A. Belichenko, V.A.Klushin

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132

e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.68

Эффективность процесса преобразования химической энергии в электрическую в топливном элементе (ТЭ) зависит от многих факторов, в том числе от: равномерности распределения топлива и окислителя, электропроводности между ячейками, отвода тепла от ячейки, включая степень охлаждения системы. За все эти функции в топливном элементе отвечает биполярная пластина (БП) [1].

Проводящие полимерные композиты (ППК) можно считать одними из лучших материалов для БП топливных элементов, это связано с их электрическими и механическими свойствами, низкой стоимостью и простотой изготовления. ППК получают путем смешивания изолирующей полимерной матрицы с проводящими наполнителями, такими как углеродные волокна, сажа, углеродные нанотрубки или любых других частицы, которые могут обеспечить хороший проводящий путь через полимерную матрицу. Независимо от природы полимера, для приготовления БП требуется довольно большая доля наполнителей. В производстве БП могут использоваться как термопластичные, так и термореактивные смолы.

Получение смол из возобновляемого сырья заслуживает особого внимания. Соединения платформы, такие как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) могут стать надежным источником таких смол. 5-ГМФ рассматривается как ключевой реагент для производства важных веществ, в том числе полимеров [2]. В качестве сырья для производства 5-ГМФ могут быть использованы различные углеводы растительного происхождения [3]. В процессе производства 5-ГМФ побочными продуктами являются твердые гумины и жидкие смолы, которые состоят из сложных олигомеров и полимеров. Сополимеры тетрафторэтилена и винилиденфторида (фторопласт Ф42 и фторопласт Ф32) можно использовать в качестве альтернативы побочным продуктам переработки гексозосодержащей биомассы в 5-ГМФ в качестве связующего в ППК. Повышенная атмосферостойкость, устойчивость к кислотам любой концентрации в диапазоне температур 20 - 100 °С делают фторопласт Ф42 и фторопласт Ф32 отличными кандидатами в качестве полимеров в проводящих полимерных материалах.

Основной целью данного исследования было сравнение ППК на основе побочных продуктов 5-ГМФ (смолы) и фторопластов, а также оценка возможности их применения в качестве материалов для композитных биполярных пластин ТЭ. В серии экспериментов варьировалось содержание полимера (5, 10, 20, 30 мас.%) в композите и тип наполнителя (природный, коллоидный и окисленный графит).

Исследование механических свойств и проводимости, полученных композитных материалов, проводилось с использованием универсальной испытательной машины РЭМ

20 (Метротест, Россия). Наилучшие значения межфазного контактного сопротивления и механических свойств показали композиты, наполненные коллоидным графитом. Электропроводность композитов снижалась с увеличением содержания полимерной матрицы, но его механические свойства изменялись обратно. Композит на основе побочных продуктов 5-ГМФ (содержание 30 масс.%) и коллоидного графита в качестве наполнителя соответствует требованиям DOE по механической прочности. Прочность на изгиб и сжатие составила 25 и 32 МПа соответственно. Композиты на основе фторопласта 32 (содержание 30 масс.%) и фторопласта 42 (содержание 20 масс.%) с коллоидным графитом в качестве наполнителя и фторопласта 42 (содержание 20 масс.%) с природным графитом показали значения прочности на изгиб, близкие к целевым значениям DOE и составили 24, 17 и 19 МПа соответственно. Межфазное контактное сопротивление в большей степени зависит от природы наполнителя и является максимальным для композитов на основе природного графита. Композиты на основе фторопласта 42 при любом содержании наполнителя соответствуют требованиям $DOE \leq 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Таким образом, композитные материалы на основе побочного продукта синтеза 5-ГМФ (смола) и фторопласта с проводящим наполнителем (коллоидный графит) имеет большой потенциал применения в качестве биполярных пластин для топливных элементов.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] Y. Song, C. Zhang, C. Y. Ling, M. Han, R. Y. Yong, D. Sun, J. Chen, “Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.45, N54, pp. 29832-29847 (2020).
- [2] A. Mukherjee, M. J. Dumont, V. Raghavan, “Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities”, *Biomass Bioenergy*, vol.72, pp. 143-183 (2015).
- [3] P. K. Rout, A. D. Nannaware, O. Prakash, A. Kalra, R. Rajasekharan, “Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock”, *Chem. Eng. Sci.*, vol.142, pp. 318-346 (2016).

Водородсорбционные свойства сплавов Mg–Ni и Mg–Al и композитов на их основе

П.В.Фурсиков, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, С.А.Можжухин, А.А.Арбузов, О.П.Чаркин, Б.П.Тарасов

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., проспект академика Семенова, 1

Hydrogen sorption behavior of Mg–Ni and Mg–Al alloys and their composites

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

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

e-mail: fpv@icp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.69

Компактное и безопасное хранение и транспортировка водорода являются одной из основных проблем водородной энергетики. Вариант решения этой проблемы – хранение водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов, основанном на обратимой реакции водорода с металлами, сплавами и интерметаллидами [1]. Магний является перспективным материалом для обратимого хранения водорода из-за высокого массового содержания водорода в гидриде MgH₂ (7.6%) [2, 3]. Однако имеется ряд недостатков: 1) высокая энтальпия образования фазы MgH₂ (около 75 кДж/моль H₂), приводящая, в частности, к спеканию частиц порошка в ходе циклов сорбции/десорбции водорода (s/d), и 2) медленная кинетика s/d процессов, что обусловлено высоким энергетическим барьером (около 1 эВ) диссоциации молекулы H₂ на поверхности металла и медленной диффузией водорода в фазе MgH₂ [4].

Для решения этих проблем и создания новых материалов с улучшенными водородсорбционными свойствами были использованы порошковые композиты на основе сплавов Mg–Ni и Mg–Al составов Mg₈₉Ni₁₁ и Mg₆₉Al₃₁ (эвтектические смеси фаз гпу-Mg и интерметаллидов Mg₂Ni со структурным типом NiMg₂ или оцк-Mg₁₇Al₁₂ со структурным типом α-Mn) и интерметаллида Mg₁₇Al₁₂, в том числе содержащие добавки (10 мас.%) графеноподобного материала (ГПМ) с высокой удельной поверхностью ~600 м²/г. В случае сплава Mg–Ni фаза Mg₂Ni катализирует расщепление молекул H₂ и обеспечивает каналы для транспорта атомов H через границу раздела Mg₂Ni/Mg [5]. В случае сплава Mg–Al присутствие Mg₁₇Al₁₂ с кубической кристаллической структурой может способствовать гидрированию фазы Mg, как следует из результатов теоретических расчетов [6]. Теплопроводящий ГПМ способен изолировать друг от друга частицы высокодисперсного композита и тем самым предотвратить их спекание [3].

Композиты приготовлены механохимическим синтезом (высокоэнергетический помол в шаровой мельнице под давлением H₂ 30 атм) [5]. Такой подход приводит к формированию субмикро- и наноструктурированных гидридообразующих фаз в композитах, что увеличивает скорость s/d процессов. Эволюция микроструктуры и фазового состава композитов в ходе s/d циклов исследовалась методами рентгенофазового анализа (РФА), в том числе проводимого *in-situ* с помощью высокотемпературной приставки к дифрактометру, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и электронной микродифракции (ЭМД). Кинетику сорбции и десорбции водорода изучали на установке типа Сивертса. Экспериментальные исследования проводились в комплексе с выполняемыми в рамках метода функционала плотности (DFT) квантово-химическими

расчетами взаимодействия водорода с наноразмерными кластерами магния и алюминия, в том числе допированными *3d*-металлами [7–9]. Такой комплексный подход имел целью изучение водородсорбционных характеристик композитов, выяснение роли интерметаллических фаз и ГПМ добавок в ходе *s/d* процессов, а также поиск «точек корреляции» между результатами экспериментальных исследований и DFT расчетов.

Порошковые композиты на основе эвтектического сплава $Mg_{89}Ni_{11}$ имеют высокодисперсную микроструктуру с размером кристаллитов гидридообразующих фаз менее 60 нм, и в масштабе 1 мкм частицы фаз Mg/MgH_2 и $Mg_2NiH_{x \leq 0.3}/Mg_2NiH_{x < 4}$ находятся в контакте друг с другом. Математическая обработка кинетических кривых *s/d* процессов, снятых при различных температурах, с использованием уравнения Авраами-Ерофеева позволяет сделать вывод о том, что десорбция водорода протекает преимущественно в кинетическом режиме ($E_{акт} = 130 \pm 20$ кДж/моль H_2) и ее лимитирующей стадией является реакция разложения фазы α - MgH_2 . Напротив, сорбция водорода, для которой $E_{акт}$ в несколько раз ниже, протекает в диффузионном режиме. В силу топологических особенностей микроструктуры композита каталитическое влияние фазы Mg_2Ni на скорость сорбции и десорбции водорода увеличивается, а присутствие теплопроводящей фазы Mg_2NiH_x ($x \leq 0.3$) при давлениях водорода 1–10 атм в ходе *s/d* процессов может нивелировать положительное влияние теплопроводящих добавок ГПМ в композитах [5].

Сравнение результатов квантово-химических расчетов [7–10] и качественных выводов для систем с небольшим числом атомов Mg и Al с таковыми для семейств более крупных кластеров позволяет говорить о правомерности использования DFT подходов на еще более крупные наноразмерные кластеры с более высоким содержанием атомов-допантов. В этой связи результаты экспериментальных исследований коррелируют с данными, полученными в DFT расчетах, которые показывают, что лимитирующей стадией каталитического цикла $Mg_{17}L + H_2 \rightarrow Mg_{17}LH_2$ для всех *3d*-допантов ($L = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) является стадия «очистки допанта» с восстановлением его каталитической активности к началу каждого следующего цикла. Энергетические барьеры лимитирующей стадии для Ni наименьшие, а каталитическая активность допанта снижается с уменьшением атомного номера L. Это означает, что Ni является наиболее активным *3d*-катализатором для улучшения водородсорбционных характеристик композитов на основе магния.

Взаимодействие с водородом дисперсных сплавов $Mg_{17}Al_{12}$ и $Mg_{69}Al_{31}$ исследовалось при различных температурах в диапазоне 20–500°C [11, 12]. Известно, что, в отличие от Mg_2Ni , интерметаллид $Mg_{17}Al_{12}$ подвергается обратимому гидрогенолизу в ходе *s/d* процессов. Установлено, что гидрирование порошка $Mg_{17}Al_{12}$ протекает при 390°C и сопровождается его разложением с образованием смеси MgH_2 с Al. При гидрировании порошка $Mg_{69}Al_{31}$ фазы MgH_2 и твердый раствор водорода в $Mg_{17}Al_{12}$ образуются только при 420°C. Соответствующая водородоемкость продуктов гидрирования водородом порошков $Mg_{17}Al_{12}$ и $Mg_{69}Al_{31}$ составляет 4.0 и 4.4 мас. %. Установлено, что взаимодействие сплава $Mg_{69}Al_{31}$ с водородом протекает через образование интерметаллида Mg_2Al_3 и метастабильной фазы $Mg_{0.42}Al_{0.58}$.

Гидридное или аммиачное диспергирование крупнокристаллических магниевых порошков для получения субмикро- и наноструктурированных материалов перспективно как альтернатива высокоэнергетическому помолу в шаровых мельницах, который имеет известные практические ограничения при масштабировании процесса формирования порошковой засыпки металлгидридных аккумуляторов водорода [12, 13]. Показано, что использование аммиака для диспергирования порошка сплава Mg–Al (размер частиц 200 мкм) позволяет получить гидридные фазы магния и интерметаллида с водородоемкостью 4.4 мас. % при температуре 250°C, что существенно ниже, чем при использовании для этой цели водорода.

Работа выполнена по теме Государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

- [1] B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin, M. S. Bocharnikov, Y.Ya. Shimkus, A.M. Kashin, V.A. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, M.V. Lototskyu «Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies», *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 46, 13647–13657 (2021).
- [2] B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototskyu, and V.A. Yartys «Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites», *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 44, 29212–29223 (2019).
- [3] B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, S.A. Mozhzhuhin, M.V. Lototskyu, V.A. Yartys «Metal Hydride – Graphene Composites for Hydrogen Based Energy Storage», *J. Alloys Compd.*, V. 896. No 162881 (2022).
- [4] П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов «Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты», *Изв. АН. Сер. хим.*, № 2, 193–199 (2018).
- [5] П.В. Фурсиков, А.М. Слепцова, С.А. Можжухин, А.А. Арбузов, И.И. Ходос, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин, Б.П. Тарасов «Фазовый состав и микроструктура водородсорбирующих композитов эвтектического сплава Mg–Ni с графеноподобным материалом», *Журн. физ. химии*, Т. 94, № 5, 789–795 (2020).
- [6] K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart «DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium», *J. Alloys Compd.*, V. 644, 371–377 (2015).
- [7] O.P. Charkin, A.P. Maltsev «Density functional theory modeling of reactions of addition of H₂ molecules to magnesium clusters Mg₁₇M doped with atoms M of transition 3d elements», *J. Phys. Chem. A*, V. 125, 2308–2315 (2021).
- [8] А.П. Мальцев, О.П. Чаркин «Теоретическое моделирование реакций ступенчатого присоединения молекул H₂ к магниевым кластерам Mg₁₈ и Mg₁₇Ni», *Журн. неорг. химии*, Т. 65, № 2, 188–196 (2020).
- [9] А.П. Мальцев, О.П. Чаркин «Теоретическое моделирование реакций присоединения молекулы H₂ к магниевым кластерам Mg₁₇L, допированным атомами переходных 3d-металлов», *Журн. неорг. химии*, Т. 65, № 8, 1082–1091 (2020).
- [10] А.П. Мальцев, О.П. Чаркин «Теоретическое моделирование реакций экзо- и эндозндрального гидрирования допированного магниевго кластера Mg₁₇N» *Журн. неорг. химии*, Т. 66, № 12, 1739–1747 (2021).
- [11] В.Н. Фокин, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, И.И. Коробов, А.М. Фаттахова, Б.П. Тарасов «Гидрирование интерметаллического соединения Mg₁₇Al₁₂», *Журн. неорг. химии*, Т. 64, № 9, 909–915 (2019).
- [12] В.Н. Фокин, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов «Гидрирование эвтектического сплава системы Mg–Al», *Неорган. матер.*, Т. 57, № 3, 250–256 (2021).
- [13] В.Н. Фокин, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов «Гидрирование смесей магния с титаном», *Журн. неорг. химии*, Т. 66, № 4, 450–456 (2022).

Редокс-поведение неочищенных смесей продуктов сульфирования антрахинона олеумом: к возможности создания доступного органического неголита проточных редокс-батарея

Д.В.Чикин¹, Л.З.Абунаева¹, А.Т.Глазков^{1,2}, М.М.Петров¹

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9*

²*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., д.31*

Redox behavior of crude anthraquinone sulfonation products by oleum: to the possibility of creating an affordable organic negolyte for redox flow batteries

D.V.Chikin¹, L.Z.Abunaeva¹, A.T.Glazkov^{1,2}, M.M.Petrov¹

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9*

²*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninsky ave., 31*

e-mail: allies330@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.70

В последние годы всё более востребованными становятся различные высокоэффективные устройства для хранения электроэнергии. Они могут накапливать излишки энергии в периоды низкой нагрузки и отдавать их в периоды высокой нагрузки и тем самым служить эффективной заменой пиковым электростанциям. Среди электрохимических энергонакопителей особо перспективными считаются проточные редокс-батареи (ПРБ). Эта технология уже вышла на стадию коммерциализации, и на данный момент существуют крупномасштабные энергонакопители на основе ванадиевого электролита. Однако, дальнейшее распространение технологии ПРБ ограничено высокой стоимостью энергоёмкости таких установок. При этом самый заметный вклад в стоимость установок на основе ванадиевых ПРБ вносит цена электролита. В связи с этим активно разрабатываются и исследуются новые типы электролитов, которые могут обеспечивать высокую мощность и ёмкость ПРБ, а также экономичность.

Один из самых перспективных вариантов - антрахинон-бромные ПРБ (АБПРБ), демонстрирующие высокие технико-экономические характеристики и использующие только доступное и недорогое сырьё (бром и различные сульфопроизводные антрахинона). Но в большинстве существующих работ в качестве неголита применяют дорогостоящую дисульфопроизводную антрахинона 2,7-AQDS, которая, как известно, может быть получена в смеси с другими производными (дисульфопроизводной 2,6-AQDS и моносульфо- 2-AQS) за счёт реакции сульфирования антрахинона олеумом. Показано, что данная смесь может быть использована в качестве неголита АБПРБ без значительного ущерба для ключевых метрик [1,2]. Для оптимизации состава этой смеси необходимо систематическое исследование ключевых аспектов ее редокс-поведения в сравнении с редокс-поведением чистых сульфопроизводных антрахинона, упомянутых выше: 2,6-AQDS, 2,7-AQDS и 2-AQS.

Эта задача решается в данной работе. В ней с помощью методов циклической вольтамперометрии, а также хроноамперометрии охарактеризовано редокс-поведение смесей разного состава в сравнении с чистыми изомерами 2,6-AQDS, 2,7-AQDS, 2-AQS. Определены значения стандартного потенциала реакций, эффективные коэффициенты диффузии, а также гетерогенные константы переноса заряда. Также описанные составы испытаны в качестве неголита АБПРБ. Получены поляризационные кривые и мощностные характеристики таких батарей при различных состояниях заряда, ячейки охарактеризованы

с помощью метода электрохимической импеданс-спектроскопии, проведены циклические заряд-разрядные испытания, в том числе с использованием симметричной ячейки. Наконец, с использованием электродов сравнения на основе капилляров Луггина установлены поляризационные кривые анодной и катодной полужеек, что позволило оценить структуру энергетических потерь, возникающих при работе АБПРБ. Полученные данные дают фундаментальную основу для оптимизации состава неголита на основе сульфопроизводных антрахинона.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект № 21-73-00290.

Литература

- [1] Mazúr, P. et al. Evaluation of Electrochemical Stability of Sulfonated Anthraquinone-Based Acidic Electrolyte for Redox Flow Battery Application. *Molecules* 2021, 26, 2484.
- [2] Petrov M.M. et al. Towards the Use of Crude Anthraquinone Sulfonation Products as an Available Organic Negolyte of Redox Flow Batteries. POWER-D-21-05748, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3974808>.

Численный расчет термомеханических напряжений в блоке ТОТЭ методом
ГОМОГЕНИЗАЦИИ

А.У.Шарафутдинов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин

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

Numerical evaluation of thermomechanical stress in a SOFC stack using the
homogenization method

A.U.Sharafutdinov, Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: shazat@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.71

Большое время запуска/останова батарей твердооксидных топливных элементов (БТЭ) сужает область применимости технологии. При слишком быстром нагреве возникают большие градиенты температуры внутри БТЭ и, соответственно, локальные механические напряжения, что может привести к растрескиванию. С ростом размера и плотности мощности БТЭ проблема усугубляется. В связи с этим оценка пороговых значений термомеханических напряжений представляет собой актуальную задачу цикла разработки конструкции БТЭ.

Нами разработана методика подобной оценки средствами компьютерного моделирования (программный пакет COMSOL Multiphysics).

При расчете используется метод гомогенизации [2] – замена периодически повторяющихся элементов БТЭ однородными средами с соответствующими усредненными материальными параметрами. На первом этапе вычисляется усредненный тензор упругости и тензор термического расширения. Для этого решается термомеханическая задача в пределах единичного повторяющегося элемента (ЕПЭ) с периодическими граничными условиями. Второй этап заключается в решении термомеханической задачи в пределах гомогенизированной модели БТЭ, используя усредненные параметры, полученные на предыдущем шаге. На третьем этапе распределение усредненных механических напряжений пересчитывается в функцию скорости выделения энергии при разрушении $G(x)$ для каждого материала и поверхности контакта. При превышении определенного порога $G(x) > G_c$ материал или соединение считаются разрушенными.

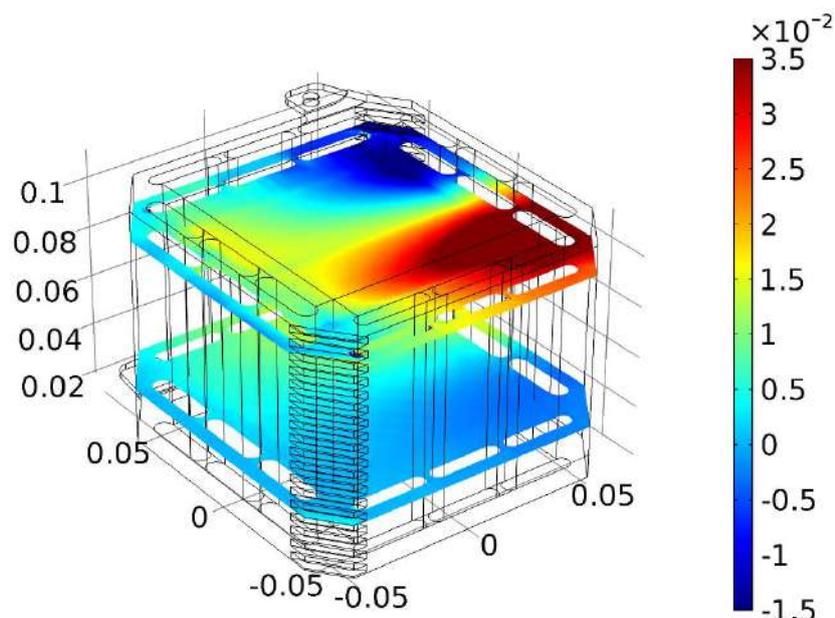


Рисунок 1 - Распределение «сдвиговой» компоненты XZ усредненного тензора напряжений в БТЭ, рассчитанное методом гомогенизации (Н/м^2). Внутренний риформинг, выходная мощность 380 Вт.

Несмотря на то, что абсолютные значения G_c для большинства используемых материалов в БТЭ трудно измерить, подобный расчет позволяет сравнивать конструкции БТЭ между собой и модифицировать их с целью повышения термомеханической стабильности.

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

Литература

- [1] K. W. E. Colombo, V. V. Kharton, “Start-Up of a Solid Oxide Fuel Cell System with a View to Materials Science-Related Aspects, Control and Thermo-Mechanical Stresses”, *Crystals*, vol. 11, p. 723 (2021).
- [2] A. Bacigalupo, L. Morini, A. Piccolroaz, “Overall thermomechanical properties of layered materials for energy devices applications”, *Composite Structures*, vol. 157, pp.366-385 (2016).

Структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ

В.А.Шилов^{1,2,3}, В.Н.Рогожников¹, Д.И.Потемкин^{1,2}, П.В.Снытников¹, В.А.Собянин^{1,3}

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

²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск*

³*Институт химии твердого тела и механохимии, 630128, Новосибирск*

Structured Rh-containing catalyst for diesel fuel conversion into syngas

V.A.Shilov^{1,2,3}, V.N.Rogozhnikov¹, D.I.Potemkin^{1,2}, P.V.Snytnikov¹, V.A.Sobyenin^{1,3}

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

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk*

³*Institute of Solid State and Mechanochemistry, 630128, Novosibirsk*

e-mail: sva@catalysis.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.72

Энергия остается одной из важных проблем для человечества из-за ограниченного количества ископаемых энергоресурсов и, что более важно, из-за выбросов CO₂ из обычных энергетических систем, ведущих к глобальному потеплению. Для перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике разрабатываются альтернативные системы преобразования энергии - энергоустановки на основе топливных элементов, которые по своим техническим и эксплуатационным характеристикам опережают имеющиеся в настоящее время коммерчески доступные энергоустановки киловаттного класса. Одной из основных проблем, сдерживающих внедрение энергоустановок на основе топливных элементов в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность используемого топлива.

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

В данной работе был разработан и исследован структурированный Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Катализатор показал высокую активность в ходе ресурсных испытаний на коммерческом дизельном топливе. В ходе исследований была изучена активность основных групп органических соединений, входящих в состав дизельного топлива, в реакциях паровой и паровоздушной конверсии. На основании полученных результатов была построена двумерная осесимметричная математическая модель процесса автотермического риформинга дизельного топлива с целью масштабирования риформера.

Авторы благодарят РФФ (грант № 19-19-00257) за финансовую поддержку.

Выбор финальной температуры формирования электродной системы ТОТЭ при высокотемпературном отжиге

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

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

High-temperature formation of SOFC electrode system. Choosing the final temperature.

D.V.Yalovenko, I.N.Burmistrov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: demon_ii@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.73

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) относятся к числу наиболее многообещающих типов топливных элементов, благодаря рекордным значениям коэффициента полезного действия. Наши исследования направлены на повышение мощностных характеристик единичного элемента, что может быть достигнуто, с одной стороны, повышением активной площади образца для снижения электрически неактивных полей, с другой – уменьшить полное внутреннее сопротивление ТОТЭ. Одним из параметров, напрямую влияющих на сопротивление системы является высокотемпературный отжиг. В прошлых работах [1] проводились исследования метода совместного спекания при повышенных температурах. Однако остался не до конца изучен вопрос с финальной температурой спекания мембранно-электродного блока (МЭБ). В данной работе были проведены исследования зависимости полного внутреннего сопротивления образца от финальной температуры отжига.

Для изучения зависимости полного внутреннего сопротивления был использован метод импедансной спектроскопии. Благодаря годографам импеданса, можно судить как о сопротивлении мембраны, так и о полном сопротивлении элемента. Проанализировав годографы импеданса были отмечены три основных вклада в сопротивление, а именно: 1) высокочастотный вклад – в нашем случае это омические потери, связанные с мембраной электролита; 2) среднечастотный вклад в сопротивление МЭБ связывают с сопротивлением каталитических процессов, протекающими в электродах; 3) низкочастотный вклад, который описывает медленные процессы, относят к диффузии.

Образец единичного ТОТЭ размера 100x100 мм изготавливался с помощью метода трафаретной печати на принтере ЕКРА Screen Printing Technologies. При совместном спекании использовалась разная финальная температура отжига (от 1150°C до 1400°C с шагом 50°C) [1]. Электрохимические свойства спеченных образцов исследовались с помощью потенциостата/гальваностата Gamry Instruments. Проводились измерения вольтамперных характеристик и годографов импеданса. Импедансы регистрировались при различных значениях токовой нагрузки, и различных значениях парциального давления водорода в топливной камере и, соответственно, кислорода в воздушной.

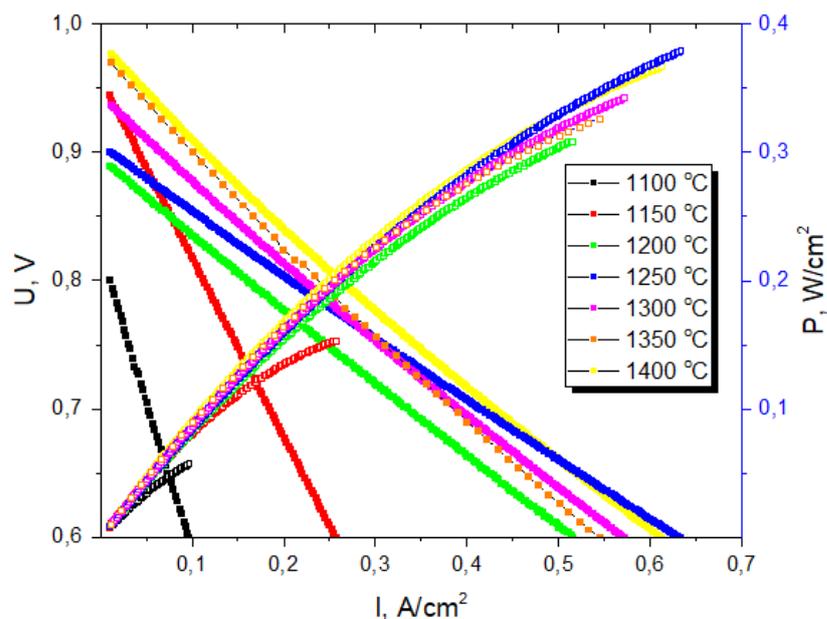


Рисунок 1 – Вольтамперная зависимость МЭБов ТОТЭ, спеченных на разной финальной температуре высокотемпературного отжига.

Исследование вольтамперных кривых (рисунок 1) показало минимальную температуру формирования прочного каркаса электродных слоев. Температуры спекания 1100°C и 1150°C являются низкими для анодного электрода, который не формирует хорошо спеченный кермет. Это сказывается в первую очередь на омических потерях, например, на межслоевом сопротивлении, что отразится на импедансе системы.

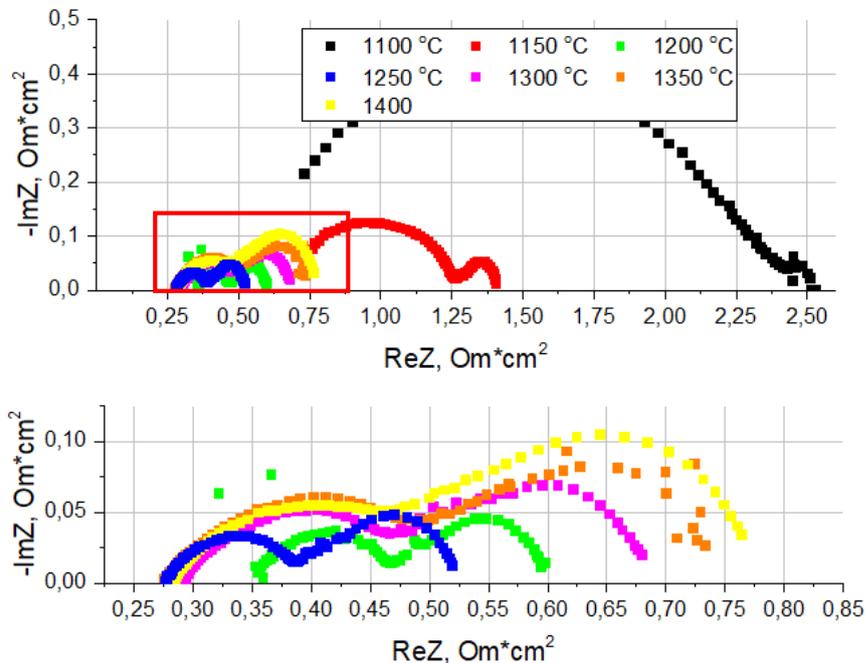


Рисунок 2 – Годографы импедансных спектров ТОТЭ, изготовленные при максимальной температуре спекания: черный – 1100 °C, красный – 1150 °C, зеленый – 1200 °C, синий – 1250 °C, розовый – 1300 °C, оранжевый – 1350 °C, желтый – 1400 °C.

Также высокие омические потери при низких температурах отжига демонстрируют годографы импеданса. На рисунке 2 заметно смещение образцов, спеченных на температуре 1100°C и 1150°C в сторону увеличения сопротивления. Анализ импедансных

спектров заключался в построении эквивалентной схемы и расчету значения сопротивления каждого вклада.

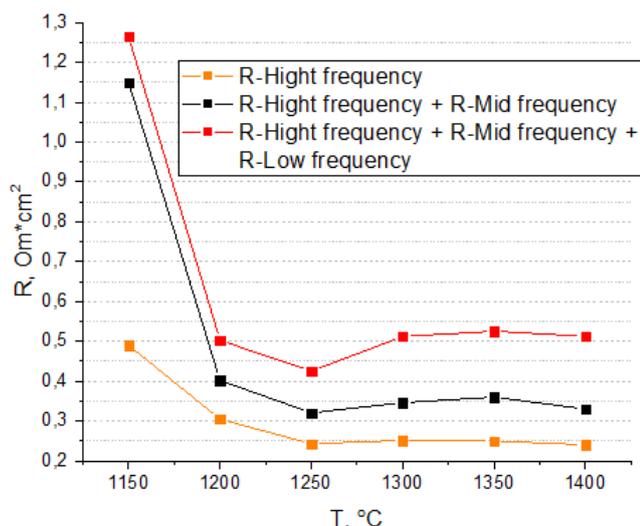


Рисунок 3 - Изменение высокочастотного (оранжевая), среднечастотного в сумме с высокочастотной (черная) вкладов и полное внутреннее сопротивление (красная) для образцов ТОТЭ от финальной температуры отжига.

Расчет значений сопротивления частей полного импеданса системы (рисунок 3) показал, что МЭБ, спеченный при температуре 1250°C, имеет лучшие характеристики по сравнению с образцами, изготовленными при температурах ниже и выше. Был сделан вывод, что снижение температуры формирования электродов ниже 1250°C позволяет увеличить плотность трехфазной границы в катодном электроде ТОТЭ, что положительно сказывается на каталитической активности, при этом снижается связность по электрон-проводящему кластеру композитного анода, что вызывает рост омических потерь и, потенциально, приводит к быстрой деградации электрохимических характеристик МЭБ. Формирования электродов выше температуры 1250°C приводит к росту в первую очередь диффузионного вклада, что объясняется уменьшением пористости структуры и, как следствие, повышает сопротивление низкочастотного вклада. Таким образом, оптимальная температура формирования совместного спекания электродов исследуемого типа лежит в области 1250°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

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).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Производство линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

Д.В.Алексеев^{1,2}, С.В.Беленов^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2}, И.А.Герасимова¹

¹ *Лаборатория "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики"*
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² *ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия*

Production of commercial electrocatalysts for low temperature fuel cells

D.V.Alekseenko^{1,2}, S.V.Belenov^{1,2}, K.O.Paperj^{1,2}, I.A.Gerasimova¹

¹ *Laboratory "Nanostructural materials for electrochemical power engineering",*
Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

² *PROMETHEUS R&D Ltd., Rostov-on-Don, Russia*

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

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.74

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

В настоящей работе представлены результаты совместных исследований электрокатализаторов Pt/C, полученных в ООО «ПРОМЕТЕЙ» (Россия) и изученных в лаборатории "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики" Южного федерального университета. Установлено, что электрокатализаторы серии PM_X (где X = 20 - 60 и соответствует Pt-загрузке, % мас.) демонстрируют наибольшую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК) среди исследованных материалов Pt/C.

На рис. 1 представлены ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов PM20 и PM40, свидетельствующие о малом размере наночастиц платины и равномерном их распределении по поверхности углеродного носителя. Средний размер наночастиц Pt составляет 2.2 ± 0.2 нм и 3.0 ± 0.2 нм для материалов PM20 и PM40 соответственно. Катализаторы серии PM демонстрируют более высокие площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и стабильность в длительном стресс-тестировании по сравнению с коммерческими аналогами (Табл. 1).

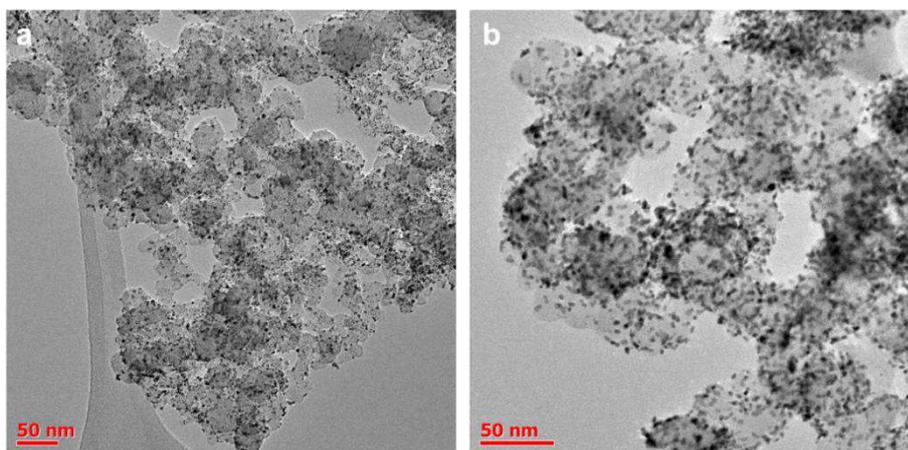


Рисунок 1 - ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов PM20(а) и PM40(б).

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

Наименование	Загрузка Pt, % масс.	Средний размер наночастиц Pt, нм	Площадь электрохимически активной поверхности, м ² /г(Pt) (по десорбции /адсорбции H)	Удельная активность в РВК, А/г(Pt)	Относительная стабильность в стресс тесте 5000 циклов в диапазоне 0.6-1.0 В, %
PM20	20	2.0	126±13	170±17	75
PM30	30	2.3	103±10	165±16	80
PM40	40	2.5	87±9	145±14	83
Е-ТЕК (De Nora)	20	2.2	84±8	103±10	60
HiSPEC3000(Johnson Matthey)	20	2.0	100±10	156±15	65

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности № 0852-2020-0019).

Формирование с использованием прямой 3D-печати и исследование
микроструктуры анода твердооксидного топливного элемента на основе
композиций NiO/CGO

А.Д.Асмедьянова^{1,2}, А.И.Титков¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Кутателадзе 18*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Formation by direct 3D-printing and investigation of the microstructure of a planar
anode material based on a NiO/CGO composite for a solid oxide fuel cell

A.D.Asmedianova^{1,2}, A.I.Titkov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Kutateladze, 18*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk*

e-mail: asmedianova@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.75

В последнее десятилетие активно развивается 3D печать ТОТЭ, позволяющая сократить количество технологических стадий производства, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики ТОТЭ, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия.

Целью данной работы являлось послойное изготовление анода ТОТЭ планарной геометрии на основе композита NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ с применением уникального метода прямой струйной печати с последующей селективной лазерной обработкой, интегрированной в лабораторный 3D-принтер [1].

Нами были разработаны новые композиции паст для печати с использованием жидкого помола в планетарной мельнице. Исследовано влияние органических наполнителей и параметров механохимической обработки на реологические характеристики пасты; определена паста с оптимальными по вязкости характеристиками для 3D печати.

Для оптимизации режима отжига анодных заготовок варьировали конечную температуру выдержки (1300°C - 1400°C), скорость нагрева (1°C/мин – 2°C/мин) и температуру промежуточной выдержки для отжига основных органических компонент пасты (300°C – 500°C). Степень деформации (Рис. 2) и микроструктуру (Рис. 3) полученных после спекания тестовых напечатанных анодов исследованы в зависимости от способа их формирования (литье/струйная печать), а также параметров термической обработки и мощности лазерного спекания.



Рисунок 2 – внешний вид композитной анодной заготовки: слева- сразу после печати; справа- после отжига при 1400°C а) программой 1, б) программой 2, в) программой 3.

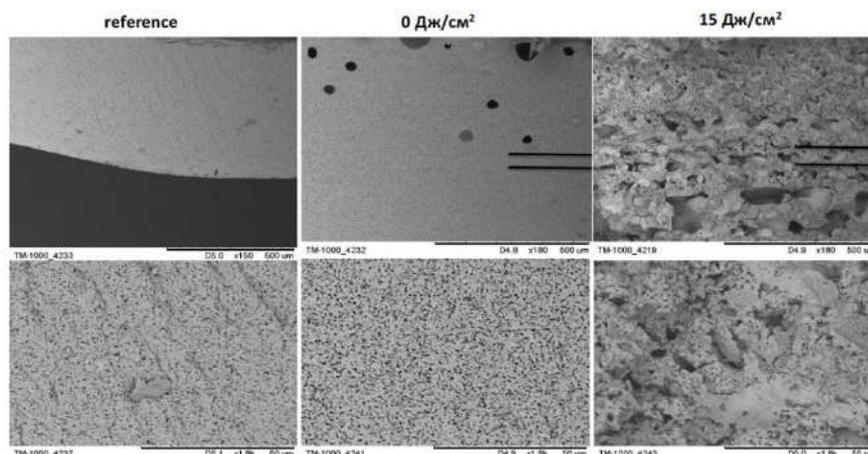


Рисунок 3 – микрофотографии анодных заготовок, различных по способу формирования.

Установлено, что оптимизация температурного режима отжига (1400°C, 1°C/мин) позволяет предотвратить деформацию образца при спекании; наличие лазерной обработки на этапе формирования образца позволяет получить развитую поверхность с широким распределением пор по размерам.

Образцы с минимальной степенью деформации были восстановлены в токе водорода, определена пористость и электропроводность композитных анодов Ni/CGO (Табл. 1).

Таблица 1. Зависимость пористости и удельной электропроводности от конечной температуры отжига и мощности лазерного воздействия.

Образец	Пористость (%)	Удельная электропроводность, См/см
1400°C, 0 Дж/см ²	43 ± 4	(2.82 ± 0.06)*10 ³
1400°C, 1 Дж/см ²	48 ± 5	(7.2 ± 0.1)*10 ³
1300°C, 0 Дж/см ²	45 ± 1	(6.7 ± 0.1)*10 ³
1300°C, 1 Дж/см ²	48 ± 4	(10.4 ± 0.2)*10 ³

Таким образом, пористость композитных анодов имеет значение, сравнимое с литературными данными [2]. Установлено, что лазерное воздействие увеличивает электропроводность анода примерно в два раза.

Литература

- [1] A.Bagishev, A. Titkov, A. Vorobyev, T. Borisenko, V. Bessmeltsev, D. Katasonov and A. Nemudry. Development of composite electrode materials based on nickel oxide for additive manufacturing of fuel cells // MATEC Web of Conferences. 2021.
- [2] Song, C., Lee, S., Gu, B., Chang, I., Cho, G.Y., Baek, J.D., and Cha, S.W., A Study of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Modeling and Optimization Using Neural Network and Multi Armed Bandit Algorithm, Energies, 2020, vol. 13, no.7, p. 3.

Исследование микроструктуры анодных заготовок на основе NiO и ZrO₂ стабилизированного иттрием полученных при помощи прямой печати и лазерной обработки

А.С.Багишев, И.А.Мальбахова, А.М.Воробьев, Т.А.Борисенко, Е.Ю.Лапушкина, А.И.Титков, А.П.Немудрый

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН 630128 Новосибирск, Россия

Investigation of the microstructure of anode blanks based on NiO and ZrO₂ stabilized with yttrium obtained by direct printing and laser processing

A.S.Bagishev, I.A.Malbahova, A.M.Vorobyov, T.A.Borisenko, E.Y.Lapushkina, A.I.Titkov, A.P.Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128 Novosibirsk, Russia

e-mail: bagishev.ar@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.76

Альтернативные методы производства электроэнергии привлекают все больше внимания в последние годы. Этот интерес вызван, с одной стороны, сокращением потребления минерального топлива, с другой - экономической эффективностью инновационных подходов в производстве электроэнергии и жесткими экологическими требованиями к новым технологиям.

Одним из направлений развития альтернативной энергетики являются высокотемпературные электрохимические устройства (ВЭУ). Такие устройства позволяют а) эффективно (КПД 60-70%) преобразовывать органическое топливо и водород в электроэнергию с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и б) перерабатывать диоксид углерода и водяной пар в синтез-газ (CO + 2H₂), утилизируя выбросы парниковых газов, эффективно запасая энергию дешевых источников энергии, с использованием высокотемпературных твердооксидных электролизеров (SOE). Как известно, водород является не только основой экологически чистой водородной энергетики, но и сырьем для различных технологий гидрообработки, многотоннажного производства аммиака и метанола и последующих химических продуктов.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой многослойные электрические элементы на керамической основе. Современное состояние материалов для ТОТЭ это стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ) для электролита, в сочетании с композитами на основе YSZ в качестве электродов, а именно манганит лантана-стронция (LSM-YSZ) для катода и Ni – YSZ для анода[1].

Технологии производства объектов произвольной формы, такие как 3D-печать, только совсем недавно продемонстрировали свою пригодность для изготовления очень сложных плотных керамических деталей с хорошими механическими свойствами[2]. В этом направлении Руис-Моралес и др[3].

В рамках данной работе нами были разработаны и исследованы составы паст для 3D-печати на основе оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного иттрием. Исследованы реологические характеристики подобранных анодных композиций. Подобраны оптимальные параметры анодных паст различных вязкостей и составов для печати на 3D-принтере. Проведены эксперименты печати двумерных и трехмерных объектов на 3D-принтере с использованием керамических паст(рис.1), исследованы

режимы печати, для получения объектов заданной формы и размеров. Проведены работы по лазерной постобработке полученных керамических образцов. После печати проведена термическая обработка образцов, исследовано влияние различной температуры спекания на микроструктуру полученных образцов. (рис.2)



Рисунок 1 - Образец полученный метод прямой струйной печати.

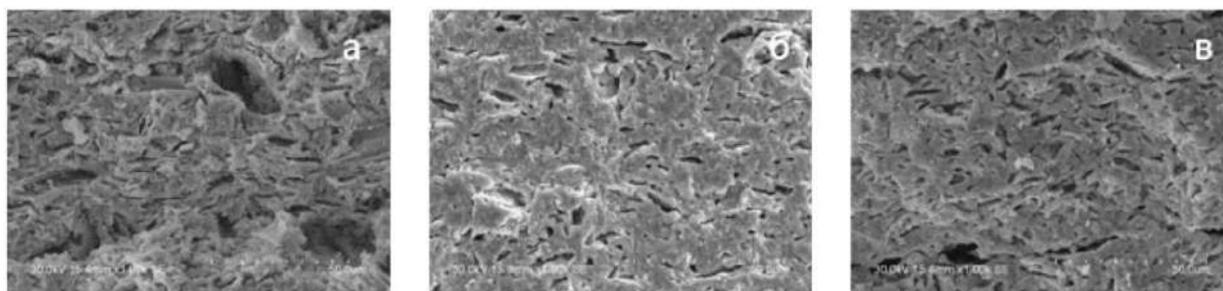


Рисунок 2 - Микрофотографии микроструктуры при различной температуре спекания а) 1250°C; б) 1400°C; в) 1450°C.

Также нами было исследовано влияние порообразователей на микроструктуру полученных образцов (в качестве порообразователя использовался C-colloid) (рис.2). Показано, что добавление в состав пасты различного количества порообразователей оказывает большое влияние на микроструктуру конечной анодной подложки увеличивая ее пористость. Проведена аттестация полученных образцов.

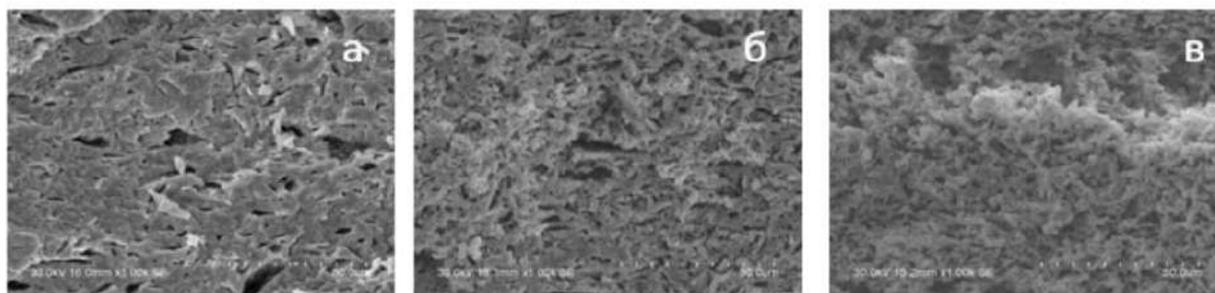


Рисунок 3 - Микрофотографии спеченных образцов с разным количеством порообразователя в прекурсоре (по массе): а) 5%; б) 20%; в) 50%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (No. 21-79-30051).

Литература

- [1] F. Tietz, Mater. Sci. Forum, 2003, 426–432, 4465–4470
- [2] J. B. Lafon, C. Chaput, R. Gaignon and C. Delange, Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT), 2011, pp. 000261–000265
- [3] J. C. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. Méndez-Ramos, L. Hernández-Afonso, P. Acosta-Mora, J. R. Marín Rueda and R. Fernández-González, Energy Environ. Sci., 2017, 846–859.

Полициклогексенкарбонат в качестве перспективного селективного слоя газоразделительных мембран для выделения водорода

И.Л.Борисов, Д.С.Бахтин, В.В.Волков, А.В.Волков, С.Д.Баженов

ИНХС РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, дом 29

Polycyclohexenecarbonate as a perspective selective layer of gas separation membranes for hydrogen separation

I.L.Borisov, D.S.Bakhtin, V.V.Volkov, A.V.Volkov, S.D.Bazhenov

TIPS RAS, 119991 Moscow, Leninskiy prosp., 29

e-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.77

Поликарбонаты – это одни из наиболее перспективных конструкционных материалов, которые сочетают в себе значительную механическую прочность, гибкость, долговечность, широкий температурный диапазон использования, оптическую прозрачность, стабильность размеров при изменении температур и биологическую инертность. Совокупность этих свойств позволяет применять поликарбонаты в качестве мембранных материалов. Несмотря на широкое распространение ароматических поликарбонатов, большой интерес представляют их алифатические аналоги (например, циклогексен карбонат), которые могут быть получены с использованием диоксида углерода в качестве мономера.

Алифатические поликарбонаты могут быть получены полимеризацией циклических карбонатов с раскрытием цикла. В случае 5-членных циклических карбонатов это очень сложно, поэтому был найден более прямой путь за счет прямой сополимеризации оксиранов с диоксидом углерода. Стоит отметить, что полимеризацию можно осуществлять в среде сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя.

Работы по сополимеризации диоксида углерода и четырех- или более членных циклических эфиров немногочисленны из-за пониженной реакционной способности. В ИНХС РАН впервые были исследованы газотранспортные свойства полициклогексенкарбоната (см. Таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Газотранспортные свойства полициклогексенкарбоната.

Газ	Коэффициент проницаемости, баррер	Коэффициент диффузии, см ² /с	Коэффициент растворимости, см ³ /(см ³ ·смHg)
He	10,5	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
H ₂	7,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
N ₂	0,029	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
O ₂	0,25	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
CH ₄	0,014	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	0,75	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Идеальная селективность разделения полициклогексенкарбонатом для выбранных пар газов.

	Идеальная селективность
H ₂ /CH ₄	500
He/CH ₄	750
CO ₂ /CH ₄	53,5
CO ₂ /N ₂	25,9
O ₂ /N ₂	8,6
H ₂ /CO ₂	10

Показано, что этот полимер перспективен для разделения смесей, содержащих легкие газы. При приемлемых коэффициентах проницаемости по водороду и гелию, полициклогексенкарбонат обладает селективностью водород/метан 500, что в 10 раз превышает селективность полисульфона.

Благодарность: Исследования выполнены в рамках работ Программы развития Центра компетенций Национальной Технологической Инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Особенности синтеза, фазовый состав и физико-химические свойства оксидных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ с электронно-ионной проводимостью

О.С.Бервицкая, А.Ю.Строева, Б.А.Ананченко, А.В.Кузьмин

¹*ВятГУ, 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36*

Synthesis features, phase composition and physicochemical properties $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxide materials with electron-ionic conductivity

O.S.Bervitskaya, A.Yu.Stroeva, B.A.Ananchenko, A.V.Kuzmin

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

e-mail: usr20264@vyatsu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.78

Оксиды на основе скандата лантана со структурой типа перовскита рассматриваются как перспективные материалы для применения в различных протонно-керамический электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах водорода, мембранных реакторах и др. Варьирование катионного состава А и В - подрешеток позволяет изменять принципиально важные свойства данных оксидов, получать новые функциональные материалы, повышающие производительность и экономическую эффективность электрохимических устройств.

Авторами [1] показано, что допирование А-подрешетки LaScO_3 ионами Sr^{2+} , позволяет получить материалы, которые обладают высокой протонной проводимостью и подвижностью протонов, как в восстановительных, так и в окислительных средах, причем, оптимальным сочетанием свойств обладает состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$. Введение ионов кобальта в В-подрешетку в виде $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ приводит к смене преобладающего типа проводимости с ионного на электронный, что обеспечивает применение таких материалов в составе композитных электродов, повышая тем самым степень соответствия физико-химических свойств между электродом и электролитом [2].

Манганиты лантана-стронция (LSM) являются одними из наиболее распространенных катодных материалов для ТОТЭ. Авторы [3] показали, что частичное замещение катиона марганца на ионы скандия в LSM увеличивает общую производительность топливного элемента, однако с понижением рабочей температуры ниже 850°C увеличивается поляризационное сопротивление электрода, что свидетельствует о необходимости улучшения свойств данного материала. Допирование В-подрешетки скандатов лантана имеет малую вариативность в связи с небольшими размерами ионов скандия, однако вариант допирования/замещения ионов скандия на ионы марганца обоснован, так как рассчитанный фактор толерантности Гольдшмидта лежит в пределах 0.92-0.99. Также, марганец интересен своей переменной степенью окисления, что может привести к повышению электронной проводимости материала.

В данной работе исследовано влияние варианта допирования/замещения В-подрешетки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ на его микроструктуру и электротранспортные свойства с целью поиска и создания материалов, обладающих тройной проводимостью, как по ионам водорода и кислорода, так и электронной проводимостью. Получен непрерывный ряд твердых растворов, в которых ионы скандия в позиции В-катиона постепенно замещены на ионы марганца.

В ходе выполнения работы цитрат-нитратным методом синтезированы порошки

оксидов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ где $x = 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$. Проведена аттестация состава полученных образцов методами рентгенофлуорисцентной спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Состав полученных образцов соответствует заданным значениям, а распределение катионов в объеме образцов равномерное.

Фазовый состав материалов изучен методом порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 1). Рентгенограммы подтверждают орторомбическую перовскитоподобную структуру с пространственной группой $R\bar{m}na$. Дополнительные пики примесных фаз отсутствуют. Фаза образуется уже после стадии декарбонизирующего отжига при 1200°C и сохраняется после восстановления образцов в атмосфере водорода, а также после спекания при температуре 1650°C . Для материалов системы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ подтверждено существование непрерывного ряда твердых растворов.

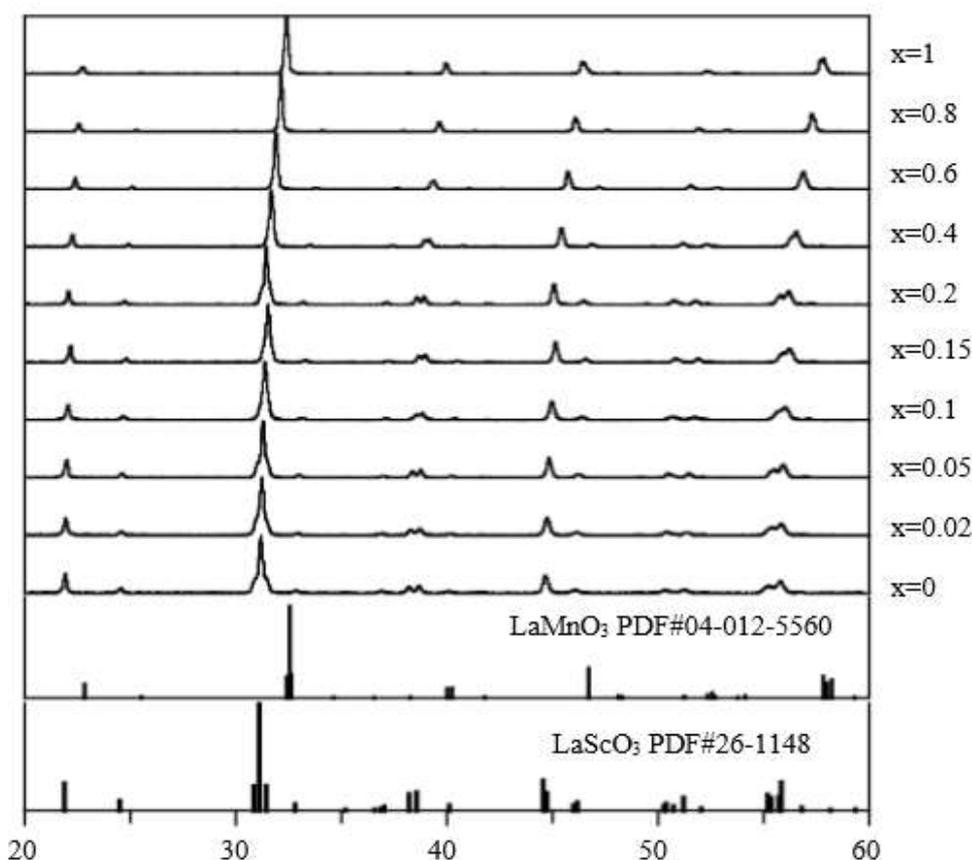


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы оксидной системы состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ где $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$.

Уточнение структурных параметров исследуемых порошков выполнено полнопрофильным анализом по методу Ритвельда в программном пакете GSASII. По данным расчета, увеличение концентрации марганца в соединении $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению объема элементарной кристаллической ячейки, что связано с меньшим радиусом Mn^{4+} ($r = 0.535 \text{ \AA}$; КЧ=6) по сравнению со Sc^{3+} ($r = 0.745 \text{ \AA}$; КЧ=6). Полученные данные хорошо согласуются с авторами [3].

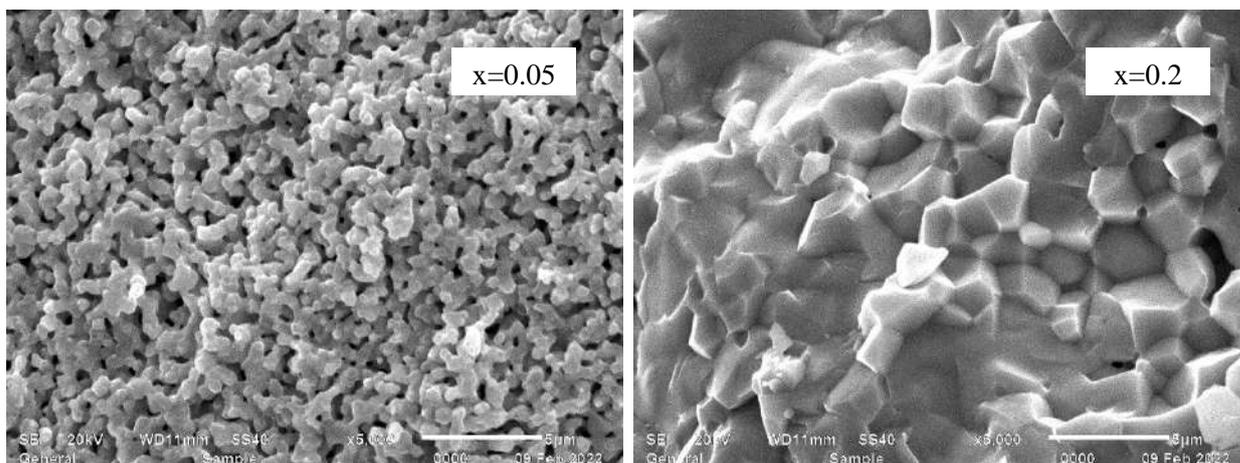


Рисунок 1 – Микрофотографии поперечного слома спеченных образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

В работе также показано влияние допанта на спекаемость и морфологию исследуемых материалов (Рисунок 2).

Электрофизические свойства твердых растворов изучены с использованием четырехзондового метода на постоянном токе в зависимости от температуры, парциального давления и влажности газовой фазы.

Литература

- [1] A.S.Lesnichyova, S.A.Belyakova, A.Yu. Stroeve, A.V.Kuzmin.«Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO_3 perovskites», *Ceramics International*. vol.47, N5, pp.6105-6113 (2021).
- [2] M.S.Plekhanov, A.V.Kuzmin, E.S.Tropin, D.A.Korolev, M.V.Ananyev.«New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes», *J. of Power Sources*. vol. 449, 227476 (2020).
- [3] H.Gu, Y.Zheng, R.Ran, Z. Shao, W.Jin, N.Xu, J.Ahn.«Synthesis and assessment of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-a}$ as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte», *J. of Power Sources*, vol.183, pp. 471- 478 (2008).

Влияние модификации катода LSCF электрокаталитической добавкой Pr₆O₁₁ на электрохимические характеристики микротрубчатого ТОТЭ

**И.Н.Бузмаков^{1,2}, Н.В.Лысков^{1,2}, М.З.Галин¹, В.В.Синицын^{2,3}, И.А.Гвоздков³,
Е.А.Левченко³, А.В.Сивак³**

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

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 20*

³*ООО «НИЦ «ТОПАЗ», 115201, Москва, 2-ой Котляковский пер-к, д.18*

Effect of LSCF cathode modification by electrocatalytic additive Pr₆O₁₁ on electrochemical performance of microtubular SOFC

**I.N.Buzmakov^{1,2}, N.V.Lyskov^{1,2}, M.Z.Galin¹, V.V. Sinitsyn^{2,3}, I.A.Gvozdkov³,
E.A.Levchenko³, A.V.Sivak³**

¹*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Academician Semenov Avenue 1, 142432
Chernogolovka, Moscow region, Russia*

²*National Research University "Higher School of Economics", Myasnitskaya str. 20, 101000
Moscow, Russia*

³*«ТОПАЗ» LLC, 2nd Kotlyakovsky lane 18, 115201 Moscow, Russia*

e-mail: igor.buzmakov@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.79

В настоящее время в области развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) одной из перспективных задач является снижение области рабочих температур до среднетемпературного интервала 600-800°C [1,2]. Однако при снижении температуры растут поляризационные потери вследствие ухудшения кинетики реакции восстановления кислорода на катоде. Поэтому для решения данной задачи необходимо улучшение характеристик катодных материалов ТОТЭ в области средних температур. Одним из традиционных методов улучшения эффективности работы катода является создание композитного электрода, обладающего как электронной, так и кислород-ионной проводимостью. Наиболее широко используемыми электролитными материалами являются ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃ (YSZ) и CeO₂, допированный Gd₂O₃ (GDC) [1,2], а в качестве катодов традиционно используются композиты на основе La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) и La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) [3].

В последние годы было показано, что композитные катоды, в состав которых входит оксид празеодима в качестве электроактивной добавки, обладают более низким поляризационным сопротивлением (R_p) по сравнению с исходными катодами [4-7]. Например, инфильтрация Pr₆O₁₁ в композитный катод LSM-GDC позволила снизить R_p на 2 порядка величины и достичь 0.02 Ом×см² при 700 °C [5]. Увеличение электрохимической активности при инфильтрации оксида празеодима также наблюдалось для катода LSCF (снижение R_p от 0,21÷0,25 Ом×см² до 0,08÷0,10 Ом×см² при 700°C [6,7]). Однако вопрос влияния инфильтрации оксида празеодима на стабильность поддержания характеристик ТОТЭ при работе под нагрузкой в течение длительного периода все еще остается актуальным. В этой связи целью данной работы явилось исследование влияния модификации катода LSCF инфильтрацией Pr₆O₁₁ на электрохимические характеристики микротрубчатого ТОТЭ анод-несущей конструкции. Для этого были использованы два идентичных по составу

микротрубчатых ТОТЭ производства ООО «НИЦ «ТОПАЗ», каждый из которых представлял собой многослойную керамическую структуру, состоящую из керметной анод-несущей основы (Ni-YSZ), слоя электролита (YSZ), буферного электролитного слоя (GDC), катодных функционального (LSCF/GDC) и токосъёмного (LSCF) слоев. Для сравнительного анализа поверхность катода одной из трубок была модифицирована инфильтрацией оксидом празеодима. Данная процедура включала пропитку поверхности катода 2М раствором нитрата празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, вакуумирование образца с последующей его термической обработкой при 450°C в течение 30 мин на воздухе. При подготовке к электрохимическим измерениям на внешнюю (катодную) сторону трубки наматывали платиновую проволоку диаметром 0,5 мм, которую использовали в качестве токосъёмного контакта. Для улучшения контакта платиновой проволоки с поверхностью катодного слоя LSCF точечно наносили Pt-пасту, после чего образец сушили при 130°C в сушильном шкафу. С внутренней (анодной) стороны образца для осуществления токосъёмной функции использовали косичку из никелевой проволоки диаметром 0,3 мм. Два микротрубчатых ТОТЭ (исходный и модифицированный) помещали в специальную измерительную ячейку, позволяющую проводить одновременные измерения электрохимических характеристик двух образцов с использованием четырехэлектродного метода подключения измерительного оборудования к каждому образцу. Регистрацию вольтамперных характеристик и импедансные измерения образцов осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N, оснащенного модулем измерения импеданса FRA 32M (Нидерланды).

На рисунке 1 представлены данные по вольтамперным и мощностным характеристикам микротрубчатых ТОТЭ с катодом на основе LSCF до и после инфильтрационного введения добавки Pr_6O_{11} . Можно видеть, что в температурном интервале $665\text{--}850^\circ\text{C}$ изменение удельной мощности образца с немодифицированным катодом на основе LSCF составило от 0,11 до $0,76 \text{ Вт/см}^2$, в то время как для образца с инфильтрацией Pr_6O_{11} – от 0,65 до $0,87 \text{ Вт/см}^2$.

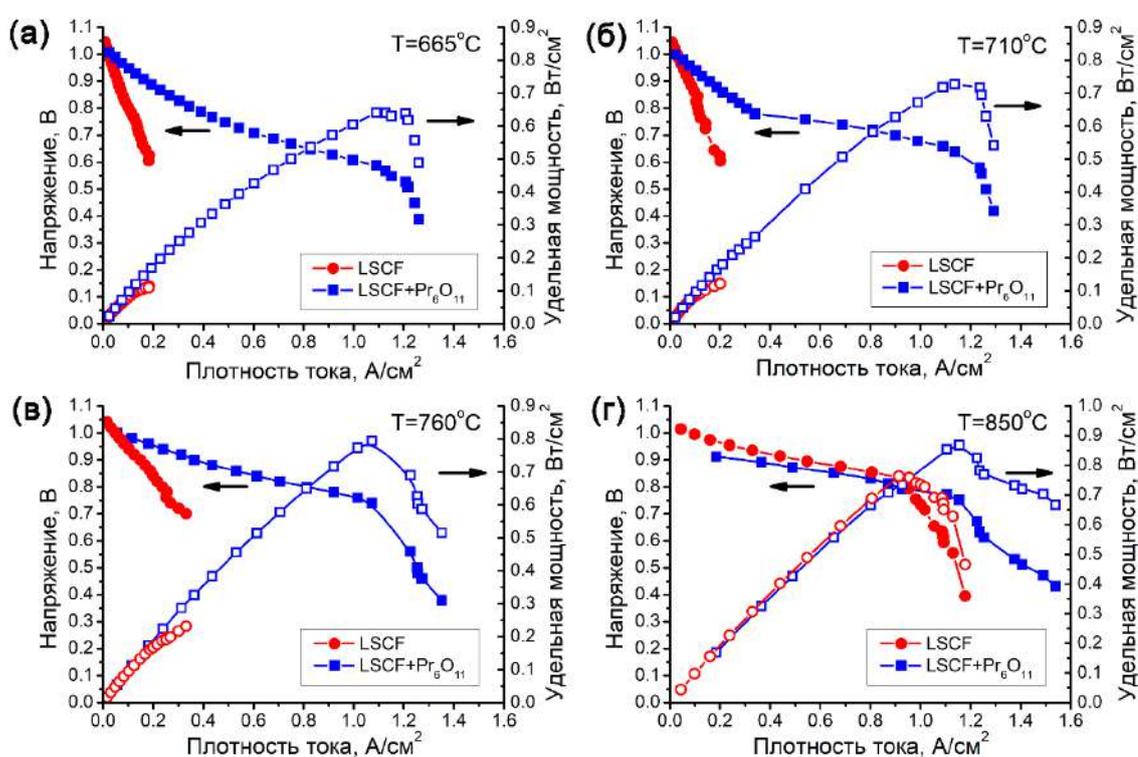


Рисунок 1 – Вольтамперные и мощностные характеристики микротрубчатых ТОТЭ с катодом на основе LSCF до и после инфильтрационного введения добавки Pr_6O_{11} при различных температурах: (а) - 665°C ; (б) - 710°C ; (в) - 760°C ; (г) - 850°C .

В таблице 1 приведено обобщение данных по мощностным характеристикам и величинам общего поляризационного сопротивления исследованных образцов микротрубчатых ТОТЭ при различных температурах. Общее поляризационное сопротивление было определено из данных импедансных измерений, проведенных в режиме ЭДС разомкнутой цепи, исходя из разницы между низко- и высокочастотной отсечками импедансного спектра на действительную ось сопротивлений и с учетом нормирования на площадь электрода. Полученные результаты свидетельствуют, что при модификации катодного слоя инфильтрацией Pr_6O_{11} в 2 и более раз снижается уровень поляризационных потерь. При этом с понижением рабочей температуры наблюдается существенно меньшая динамика падения удельной мощности образца микротрубчатого ТОТЭ. Это, в свою очередь, обеспечивает поддержание высокой электрохимической производительности топливного элемента при понижении температуры эксплуатации. Таким образом, модификация катодного слоя на основе LSCF инфильтрацией Pr_6O_{11} является эффективным подходом, позволяющим обеспечить достижение высоких мощностных показателей ТОТЭ в области пониженных рабочих температур.

Таблица 1. Мощностные характеристики и величины общего поляризационного сопротивления микротрубчатых ТОТЭ с катодом на основе LSCF до и после инфильтрационного введения добавки Pr_6O_{11} .

Состав катода	Максимум удельной мощности, Вт/см ²				Общее поляризационное сопротивление, Ом×см ²			
	665°C	710°C	760°C	850°C	665°C	710°C	760°C	850°C
LSCF	0,11	0,12	0,23	0,76	1,47	0,93	0,79	0,50
LSCF+ Pr_6O_{11}	0,65	0,73	0,80	0,87	0,66	0,48	0,26	0,07

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00454) и Фонда НТИ (проект № 400-341).

Литература

- [1] Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S. Barnett, “A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1602-1644 (2016).
- [2] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects”, *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2423-2435 (2000).
- [3] S.P. Jiang, W. Wang, “Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1351-1357 (2005).
- [4] Н.В. Лысков, М.З. Галин, К.С. Напольский, И.В. Росляков, Г.Н. Мазо, “Повышение электрохимической активности границы $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ /пористый слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ при инфильтрационном введении Pr_6O_{11} ”, *Электрохимия*, т. 57, № 11, с. 670-678 (2021). [5] L. Navarrete, C. Solis, J.M. Serra, “Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization”, *J. Mater. Chem. A.*, vol. 3, pp. 16440-16444 (2015).
- [6] L. Ge, K. Sun, Y. Gu, Q. Ni, X. Huang, “Boosting the performance of conventional air electrodes for solid oxide cells by in-situ loading of nano praseodymium oxide”, *Energy Convers. Manage.*, vol. 249, p. 114873 (2021).
- [7] M.Y. Lu, R. Scipioni, B.K. Park, T. Yang, Y.A. Chart, S.A. Barnett, “Mechanisms of PrO_x performance enhancement of oxygen electrodes for low and intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Mater. Today Energy*, vol. 14, p. 100362 (2019).

Получение защитных покрытий интерконнекторов твердооксидных топливных элементов

А.Н.Бушувев, И.В.Толстобров, О.В.Елькин, М.С.Бобро, А.В.Кузьмин

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

Obtaining protective coatings for interconnectors of solid oxide fuel cells

A.N.Bushuev, I.V.Tolstobrov, O.V.El'kin, M.S.Bobro, A.V.Kuzmin

Vyatka state university, 610000, Kirov, Kirov region, Moskovskaya, 36

e-mail: an_bushuev@vyatsu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.80

В последнее время значительный прогресс достигнут в развитии новых источников электрической энергии, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Необходимым условием для широкого внедрения ТОТЭ в повседневную жизнь является их безотказное функционирование в течение десятков тысяч часов без значительной деградации. Металлический токовый коллектор (интерконнектор) является ключевым компонентом ТОТЭ, обеспечивающим возможность его долгосрочной эксплуатации. При этом, проблема подбора способов защиты интерконнекторов в окислительной среде при температурах эксплуатации ТОТЭ все еще не решена. В настоящее время в качестве материалов интерконнекторов используются хромистые стали, наиболее подходящие по коэффициенту теплового расширения (КТР), стоимости, технологичности обработки, способности образовывать проводящие оксидные пленки. Недостатками используемых материалов является высокое удельное электрическое сопротивление оксидных пленок, а также КТР, отличающийся от КТР интерконнектора [1]. Кроме того, известно [2, 3], что испарение соединений хрома из интерконнектора может приводить к «отравлению» мембранно-электродного блока и деградации батареи ТОТЭ при длительной эксплуатации.

Перспективным решением может служить замена естественной оксидной пленки хромистых сталей на специально нанесенное многослойное защитное покрытие со структурой типа шпинели, удовлетворяющее по параметрам КТР, стойкости в окислительной среде, электрической проводимости, а также служащее барьером для летучих соединений хрома. Существует несколько способов получения защитных оксидных покрытий: электрофоретическое нанесение готовых оксидов на поверхность детали, гальваническое нанесение металлических покрытий с последующим окислением, золь-гелевое нанесение оксидов погружением, плазменное нанесение.

В настоящей работе выбран метод гальванического нанесения металлов с последующим окислением, как самый простой в технологическом оформлении, позволяющий легко контролировать состав покрытия. Наибольшее согласование КТР с хромистыми сталями имеют шпинели на основе кобальта и марганца [4], особенно состава Co_2MnO_4 .

В качестве барьерного слоя для летучих соединений хрома использовался никель, нанесенный на высокохромистые нержавеющие стали гальванически из стандартного серноокислого электролита Уоттса.

Получены циклические вольтамперограммы электролитов, содержащих сульфаты кобальта и марганца, для поиска параметров совместного осаждения металлов в виде сплава. Потенциалы восстановления кобальта и марганца составили -1050 и -1530 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ) соответственно. Совместное осаждение проводилось потенциостатическим электролизом при потенциале -1550 мВ

относительно ХСЭ. Однако, как было показано методом рентгенофазового анализа (РФА), однофазный сплав кобальта и марганца на поверхности стали не образуется из-за слишком большой разницы потенциалов осаждения.

Для получения покрытия на поверхности детали, проводилось последовательное осаждение кобальта и марганца в диапазоне толщин 1–5 мкм каждого на подслое никеля. Полученные образцы подвергались термообработке в вакууме в течении 4 часов для формирования сплава, а затем проводился окислительный отжиг до достижения постоянной массы образцов.

Методом РФА подтверждено наличие шпинели CoMn_2O_4 и не обнаружено соединения хрома.

Литература

- [1] The Christian Science Monitor. February 22nd. (2010).
- [2] Machkova M., Zwetanova A., Kozhukharov V., Raicheva S. // J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy (Bulgaria), V. 43, P. 53. (2008).
- [3] Konysheva E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilpert K. // J. Electrochem. Soc., V. 153, P. A765. (2006)/
- [4] Quadackers W.J., Piron;Abellan J., Shemet V. // Mater. Res., V. 7., P. 203. (2003).

Кислородная нестехиометрия и особенности кристаллической структуры феррита $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$

П.А.Ваньшина, В.С. Кудякова, А.Ю. Сунцов, В.Л.Кожевников

ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, 91

Oxygen nonstoichiometry and crystal structure of $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$

P.A.Vanshina, V.S. Kudyakova, A.Yu. Suntsov, V.L.Kozhevnikov

Institute of Solid State Chemistry Ural branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomaiskaya st., 91

e-mail: polina.vanshina@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.81

Сложные оксиды, типа $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$, со структурой сведенборгита проявляет совокупность свойств, представляющих интерес для разработки систем преобразования энергии и катализа. С одной стороны, эти соединения способны обратимо поглощать кислород в среднетемпературной области, что позволяет рассматривать их в качестве кислород-аккумулирующих материалов, находящихся широкое применение в различных каталитических и технологических процессах [1]. С другой стороны, ферриты можно рассматривать, как основу для нового класса катодных материалов. Высокую конкурентность данных соединений с точки зрения возможного внедрения в промышленное производство обеспечивает их химический состав, включающий недорогие и распространенные элементы. Ранее, соединения этого типа исследовались исключительно в связи с их магнитными характеристиками, в то время как термодинамические и кинетические параметры кислородного обмена для них в настоящее время неизвестны.

В настоящей работе исследованы особенности кислородного обмена и кристаллической структуры в феррите $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$. Оксид был получен твердофазным синтезом из оксида железа, карбонатов бария и кальция с финальным отжигом при температуре 1150 °С на воздухе. Зависимости равновесного содержания кислорода в феррите от его парциального давления в газовой фазе измерены методом кулонометрического титрования. С помощью термогравиметрического анализа определена величина кислородной ёмкости феррита, а также кинетика окисления и восстановления оксида в порошкообразном и спеченном состояниях.

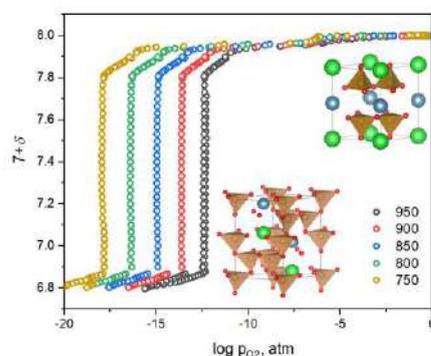


Рисунок 1 – Изотермические зависимости содержания кислорода в $\text{CaBaFe}_4\text{O}_{7+\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе.

Установлено, что на воздухе феррит кристаллизуется в тригональной структуре $P-31m$, а в восстановительных условиях переходит в фазу $P31c$. В температурном интервале 200 –

450 °С соединение имеет широкую область гомогенности и способно обратимо обменивать с внешней средой до 3 % масс кислорода. Показано, что исследуемые составы обладают умеренными значениями коэффициентов термического расширения, сопоставимыми с таковыми для традиционно используемых электролитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №22-19-00129.

Литература

[1] G. Wang, Y. Yang, D. Han, Y. Li, “Oxygen defective metal oxides for energy conversion and storage”, *Nanotoday.*, vol.13, pp. 23-39 (2017).

Влияние керамического наполнителя на свойства стеклогерметиков для твердооксидных топливных элементов

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

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

Effect of Ceramic Filler on the Properties of Glass Sealants for Solid Oxide Fuel Cells

A.I.Vepreva, D.Y.Dubovtzev, D.A.Krainova, N.S.Saetova, A.V.Kuzmin

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

e-mail: e-mailple.ru@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.82

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), на сегодняшний день являются наиболее перспективными источниками получения энергии. Одной из проблем, требующих решения при создании энергоустановок, является надёжная коммутация в соединении единичных элементов, которые соединяются друг с другом через герметизирующий материал, соединяющий металлические части конструкции, и предотвращает смешивание газов, подаваемых на катодную и анодную стороны. Идеально подобранные герметики для ТОТЭ должны соответствовать следующим требованиям: термическая и химическая совместимость с сочленяемыми материалами ТОТЭ, стойкость как в окислительной, так и восстановительной атмосферах, способность выдерживать высокие рабочие температуры (800-1000°C). Стекланные (некристаллизующиеся в процессе работы) и стеклокерамические (кристаллизующиеся) герметики соответствуют этим требованиям, однако имеют ряд недостатков: стекла обладают невысокой механической прочностью, а стеклокерамики склонны к растрескиванию из-за изменения термических свойств в процессе эксплуатации. Стекла и стеклокерамики обеспечивают герметизацию за счет образования жесткого соединения, склеивая компоненты между собой. Это происходит при температурах выше размягчения стекла, где они переходят в вязко-текучее состояние. В результате образуется плотный контакт с поверхностями сочленяемых материалов ТОТЭ.

Полученное ранее стекло $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-6.6\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) [1,2], мало подвержено кристаллизации и при рабочей температуре 850°C остается преимущественно аморфным. Однако, несмотря на ряд достоинств, при данной температуре оно размягчается, что может привести к смещению конструктивных элементов блока ТОТЭ, и вследствие чего к нарушению герметичности соединения. Использование стеклогерметиков с добавлением керамического наполнителя, может увеличить их прочность, а также повысить вязкость материалов при высоких рабочих температурах.

В данной работе изучены свойства композитных материалов на основе стекла следующих составов: стекло/MgO, стекло/ Al_2O_3 и стекло/MgAl₂O₄ в соотношении 90/10 и 80/20 мас. % соответственно. Образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, растровой электронной микроскопии и дилатометрии. Установлено, что введение выбранных наполнителей незначительно влияет на величину ТКЛР (расчёт проводился в диапазоне температур 50-500°C, погрешность определения ТКЛР составляет $\pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) композитов относительно исходного стекла, что подтверждает одинаковый наклон дилатометрических кривых на рисунке 1.

Полученные значения ТКЛР находятся в диапазоне $8.7 - 10.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что в целом соответствует термическим расширениям сочленяемых материалов, находящимся в диапазоне $9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} - 12.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

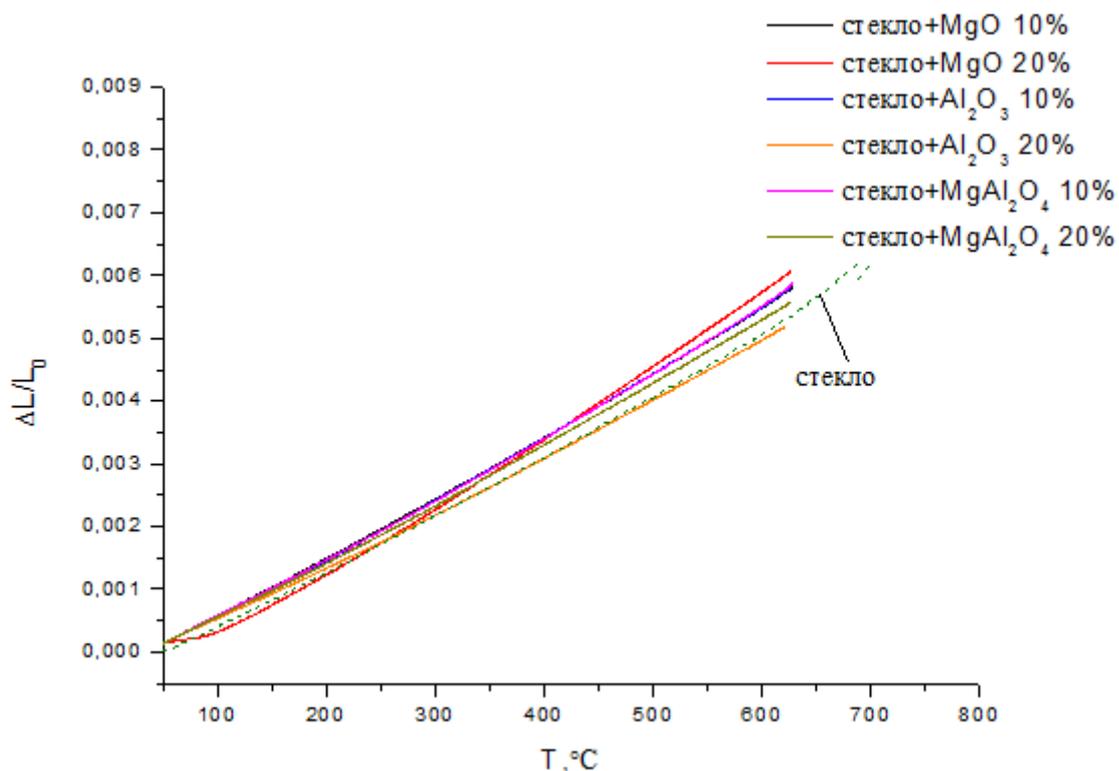


Рисунок 1 – Температурные зависимости линейного расширения исходного стекла и композитов на его основе.

При рассмотрении микрофотографий композитов, полученных методом растровой электронной микроскопии, наблюдали равномерное распределение частиц по объему, отсутствие химического взаимодействия герметика с функциональными материалами ТОТЭ и отсутствие нежелательных кристаллических фаз, что подтвердил метод рентгенофазового анализа.

Таким образом, введение керамического наполнителя в стеклогерметик повышает его вязкость и способствует увеличению температуры склейки. На основе полученных данных, можно сделать вывод, что изученные композитные материалы могут применяться в качестве герметиков для ТОТЭ.

Литература

- [1] D.A. Krainova et al. “Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition.”, *Ceram. Int.* Vol. 46, № 4. P. 5193–5200, (2020).
- [2] D.A. Krainova et al. “Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres.”, *Ceram. Int.* Elsevier Ltd. Vol. 47, № 7. P. 8973–8979, (2021).

Перспективные анодные материалы для никель-металлогидридных аккумуляторов и щелочных топливных элементов

А.А.Володин, П.В.Фурсиков, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, И.И.Коробов, Б.П.Тарасов

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

Perspective anode materials for nickel-metal hydride batteries and alkaline fuel cells

A.A.Volodin, P.V.Fursikov, V.N.Fokin, E.E.Fokina, I.I.Korobov, B.P.Tarasov

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
142432, Moscow region, Chernogolovka, Academician Semenov ave., 1*

e-mail: alexvol@icp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.83

Современные металлогидридные источники питания считаются надежными и безопасными в эксплуатации при относительно высокой энергоэффективности и дешевизне изготовления. Никель-металлогидридные (Ni-MH) аккумуляторы (НМГА) нашли широкое применение в портативных электронных устройствах благодаря высокой плотности энергии, циклической стабильности, устойчивости к перезарядке и хорошей совместимости с окружающей средой. Металлогидридные топливные элементы (МГТЭ) также могут работать при температурах, близких к нормальным условиям, и не требуют катализаторов из драгоценных металлов. Кроме того, система может быть заряжена двумя путями – как электрохимически, так и подачей водорода под давлением.

Эффективность металлогидридных источников тока в значительной степени зависит от свойств гидридообразующих металлов и сплавов, используемых в качестве анодных материалов. Важнейшими электрохимическими характеристиками материалов являются емкость заряда (С), обратимость при высоких плотностях тока (HRD), циклическая стабильность (S_n) и легкость активации. К анодным материалам предъявляется целый ряд требований: низкое равновесное давление сорбции-десорбции (0.001–0.1 МПа); обратимая емкость по водороду (>1 масс.%); быстрая активация; коррозионная и механическая стойкость; быстрая кинетика заряда-разряда; циклическая стабильность; устойчивость к перезаряду-переразряду; широкий диапазон рабочих температур; экологичность и дешевизна производства.

В качестве рабочих материалов металлогидридных источников тока широко используются различные интерметаллические соединения (ИМС) типа AB_5 , $AB_{3-3.5}$ и AB_2 (Табл. 1) [1]. Соединения AB_5 типа имеют высокую каталитическую активность и циклическую стабильность, однако их электрохимическая емкость ограничена. ИМС AB_2 типа имеют более высокие емкостные характеристики, однако данный тип соединений требует длительной активации. Соединения $AB_{3-3.5}$ демонстрируют более высокую электрохимическую емкость по сравнению с традиционными ИМС AB_5 типа, однако их циклическая стабильность сильно сокращается в ходе окисления и коррозии в щелочном электролите. Магний и его сплавы обладают высокой емкостью, но высокие температуры, требуемые для десорбции водорода, и коррозионная неустойчивость магния в щелочном электролите вызывают серьезные трудности в использовании данных сплавов.

В Лаборатории материалов для водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН совместно с российскими и зарубежными коллегами активно ведутся исследования интерметаллических соединений для различных электрохимических приложений.

Таблица 1. Характеристики различных анодных материалов [1].

Анодный материал	E_{eq} (В)	С (мАч/г)		S ₁₀₀ (%)
		100 мА/г	300 мА/г	
АВ₅-тип				
MmNi _{3.6} Mn _{0.35} Co _{0.6} Al _{0.25} B _{0.1}	- 0.90	320	310	88.60
MmNi _{4.15} Mn _{0.35} Co _{0.45} Al _{0.3}	- 0.91	317	310	95.60
La _{0.7} Ce _{0.3} Ni _{4.2} Mn _{0.9} Cu _{0.37}	- 0.90	320	310	76.60
MmNi _{3.8} Co _{0.7} Mn _{0.3} Al _{0.2}	- 0.90	356	332	79.50
La _{0.78} Ce _{0.22} Ni _{4.4} Co _{0.6}	- 0.92	230	228	69.05
MmNi _{3.7} Co _{0.7} Mn _{0.3} Al _{0.3}	- 0.90	318	286	82.43
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₄ Co _{0.4} Mn _{0.3} Al _{0.3}	- 0.89	322	318	63.90
А₂В₇-тип				
La _{0.4} Nd _{0.4} Mg _{0.2} Ni _{3.2} Co _{0.2} Al _{0.2}	- 0.89	372	328	82.30
La _{0.72} Nd _{0.08} Mg _{0.2} Ni _{3.4} Al _{0.1}	- 1.28	390	353	87.20
La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.3}	- 0.86	365	293	81.10
La _{0.6} Nd _{0.15} Mg _{0.25} Ni _{3.3}	- 0.88	376	365	76.70
АВ₃-тип				
La _{1.25} Ce _{0.25} Pr _{0.25} Nd _{0.25} MgNi ₉	- 0.88	343	337	75.36
La ₂ MgNi ₉	- 0.88	390	337	85.45
La _{1.5} Nd _{0.5} MgNi ₉	- 0.88	400	365	90.32
La _{1.9} Mg _{1.1} Ni ₉	- 0.87	380	344	87.38
АВ₂-тип				
La _{0.8} Ce _{0.2} MgNi _{3.4} Co _{0.4} Al _{0.2}	- 0.85	363	298	70.22
Ti _{0.15} Zr _{0.85} La _{0.03} Ni _{1.2} Mn _{0.7} V _{0.12} Fe _{0.12}	- 0.88	370	323	90.20
Ti _{0.15} Zr _{0.85} La _{0.03} Ni _{1.155} Mn _{0.674} V _{0.116} Fe _{0.116}	- 0.87	375	270	89.28

Исследованы ИМС АВ₅ типа и показано, что интерметаллиды легко активируются, обладают высокими кинетическими характеристиками и хорошей циклической стабильностью. К таким относятся, например, интерметаллиды с небольшими вариациями содержания La, Ni, Co и Nd: La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₄Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3} (АВ₅-1), La_{0.6}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Ni₄Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3} (АВ₅-2) и La_{0.6}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Ni_{3.8}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}Cr_{0.2} (АВ₅-3) [2]. ИМС имеют однородный фазовый состав с кристаллической структурой CaCu₅. Все соединения имеют низкие равновесные давления десорбции водорода (~ 0.1 бар при 20°C). Водородная емкость интерметаллидов находится в пределах 1.0–1.3 масс.%. Коэффициент диффузии водорода в гидридах интерметаллидов при сорбции изменяется от 7×10⁻¹¹ до 5×10⁻¹⁴ см²/с. Электроды с интерметаллидами активируются уже к 3-му циклу заряда-разряда. Максимальная емкость электродов после активации составляла 300–325 мАч/г при плотности тока 100 мА/г.

Емкость электродов может быть увеличена частичной заменой La более легким Mg, а также другими редкоземельными элементами. В структуре LnNi₅ замена Ln на Mg невозможна. Но это возможно в структуре LnNi₃, состоящей из чередующихся слоев [LnNi₅] и [LnNi₂], где часть Ln может быть заменена на Mg в слое LnNi₂. Нами изучены водородсорбционные и электрохимические характеристики сплавов (La,Nd,Mg)Ni₃ со структурой PuNi₃ [3–4]. Гидридные фазы в системе LnNi₃-H₂ образуются при более низком давлении водорода, чем в системах LnNi₅-H₂, и обладают на 23% большей водородоемкостью. Величина D_H в гидридах при сорбции водорода изменяется от 2×10⁻¹¹ до 9×10⁻¹⁴ см²/с. Емкость электродов со сплавом La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ составляет 400 мАч/г при плотности тока разряда 100 мА/г, что также на 23% выше, чем у LnNi₅. После 300 циклов заряда-разряда при 300 мА/г емкость электродов с соединениями (La,Nd,Mg)Ni₃ составила 76% от исходной, что подтверждает хорошую циклическую стабильность.

Интерметаллиды АВ₂ типа со структурой фаз Лавеса демонстрируют высокие

эксплуатационные характеристики и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для электродов металлгидридных источников тока. Проблему длительной активации электродов можно решить введением в состав интерметаллидов различных добавок, например La и Ni. Нами была получена серия интерметаллидов (Ti-Zr)(Ni-Mn-V-Fe)_{2±x} с каталитической добавкой ~1 масс.% La [5]. Один из них, интерметаллид Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12}, имел низкое (~1 бар при 20°C) давление плато поглощения и десорбции водорода и малую величину гистерезиса. Емкость по водороду составила 1.54 масс.%. Электроды на основе исследуемого сплава быстро активируются и достигают максимальной емкости (370 мАч/г при 100 мА/г) к четвертому циклу заряда-разряда. При увеличении плотности тока разряда в 10 раз (1000 мА/г) емкость электродов составляет 246 мАч/г (65% от исходной). После 100 циклов заряда-разряда при 300 мА/г сплав сохраняет более 90% начальной емкости. Кроме того, было изучено влияние стехиометрического состава интерметаллидов со структурой фаз Лавеса АВ_{2±x} типа на основе Ti-Zr путем изменения соотношения компонентов А (Ti + Zr) и В (Mn + V + Fe + Ni), относящимся как к гипостехиометрическим (АВ_{1.90}, АВ_{1.95}), так и к сверхстехиометрическим (АВ_{2.08}) сплавам в дополнение к стехиометрической композиции (АВ_{2.0}) [6]. Установлено, что водородсорбционная емкость и электрохимические характеристики тесно зависят от стехиометрического состава интерметаллидов. Максимальная водородсорбционная емкость исследуемых интерметаллидов достигает 1.6 масс.% (АВ_{1.95}), при этом увеличение отношения В/А (1.9; 1.95 и 2.0) увеличивает равновесное давление десорбции водорода с 0.3 до 0.4 и 0.8 бар H₂ при 293 К. Максимальная емкость разряда анода (~ 500 мАч/г) была достигнута при использовании интерметаллида АВ_{1.95}. При увеличении плотности тока разряда от 100 до 500 мА/г емкость анода с этим интерметаллидом поддерживалась на уровне 80% от максимальной с незначительным снижением. Все исследуемые интерметаллиды демонстрируют хорошую циклическую стабильность. Емкость анодов после 500 циклов заряда-разряда при плотности тока 300 мА/г сохранилась на уровне 50% от начальной емкости. Эффективный коэффициент диффузии водорода в образцах гидридов интерметаллидов, измеренный методом импедансной спектроскопии, имеет значение порядка 10⁻⁹ см²/с, что согласуется с литературными данными, а в ряде случаев превосходит их.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос.рег. № АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, S.A. Mozhzhuhin, M.V. Lototsky, V.A. Yartys «Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage», *J. Alloys Compd.*, vol.896, art.162881 (2021).
- [2] A.N. Kazakov, D.V. Blinov, V.Y. Bodikov, S.V. Mitrokhin, A.A. Volodin «Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co AB₅ type intermetallic compounds», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.46, pp.13622–13631 (2021).
- [3] A.A. Volodin, Ch. Wan, R.V. Denys, G.A. Tsirlina, B.P. Tarasov, M. Fichtner, U. Ulmer, Y. Yu, C.C. Nwakwuo, V.A. Yartys «Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ alloy and its electrochemical performance», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, pp.9954–9967 (2016).
- [4] A.A. Volodin, P.V. Fursikov, E.E. Fokina, B.P. Tarasov «Correlation between the parameters of gas-phase and electrochemical hydrogenation processes of intermetallic compounds», *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol.94, N5, pp.1017–1023 (2020).
- [5] A.A. Volodin, R.V. Denys, ChuBin Wan, I.D. Wijayanti, B.P. Tarasov, V.E. Antonov, V.A. Yartys «Study of hydrogen storage and electrochemical properties of AB₂-type Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12} alloy», *J. Alloys Compd.*, vol.793, pp.564-575 (2019).
- [6] I.D. Wijayanti, R. Denys, A.A. Volodin, M.V. Lototsky, M.N. Guzik, J. Nei, K. Young, H.J.

Roven, V. Yartys «Hydrides of Laves type Ti-Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes», *J. Alloys Compd.*, vol.828, art.154354 (2020).

Электровосстановление хлорат-аниона в кислой среде. Роль диоксида хлора.

О.А.Гончарова^{1,2}, Д.В.Конев^{1,2}, М.А.Воротынцев^{1,2}

¹*ИИХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., проспект академика Семенова, д.1*

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31к4*

Electroreduction of chlorate anion in acidic medium. Role of chlorine dioxide

O.A.Goncharova^{1,2}, D.V.Konev^{1,2}, M.A.Vorotyntsev^{1,2}

¹*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov avenue, 1*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, 11907, Moscow, Leninsky avenue, 31/4*

e-mail: goncharovaoolga@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.84

Осуществление реакции электровосстановления галогенатов с использованием электродов без дорогостоящих катализаторов позволит применять их в качестве многоэлектронного окислителя в химических источниках тока нового типа [1-2]. Отсутствие собственной электроактивности хлорат-аниона в приемлемом для данного приложения диапазоне потенциалов может быть преодолено посредством комбинации химических и электрохимических стадий с участием электрохимически активных интермедиатов, содержащих атом галогена в промежуточной степени окисления. В работе исследована возможность реализации такого механизма на основе диоксида хлора.

В рамках задачи по установлению фундаментальных закономерностей электровосстановления хлорат-аниона для нахождения путей ускорения этой реакции был проведен восстановительный электролиз водного раствора 12.5 мМ хлората натрия + 8 М серной кислоты при потенциостатическом режиме предельного тока. Проводились периодические измерения оптического спектра раствора, в котором доминирующий вклад давал диоксид хлора ClO₂. Установлено, что изменение во времени как проходящего тока, так и концентрации диоксида хлора происходит по одному и тому же закону, отвечающему автокаталитическому редокс-медиаторному механизму процесса [3]. Показано, что во время прохождения тока через острый максимум, типичный для такого механизма, концентрация диоксида составляет значительную часть полной концентрации атомов хлора в системе, т.е. этот компонент играет ключевую роль в ходе процесса электровосстановления хлората. Обнаружено практически полное преобразование исходного хлората в хлорид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-63-46041).

Литература

- [1] Y.V. Tolmachev, A. Piatkivskiy, V.V. Ryzhov et al, "Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion", *J Solid State Electrochem*, vol. 19, p. 2711–2722. (2015).
- [2] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, D.V. Konev, "Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC") mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 89, no. 10, p. 1429-1448. (2017)
- [3] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, Y.V. Tolmachev, "Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC" mechanism. Theory for stationary 1D regime", *Electrochim. Acta*, vol. 173, p. 779-795. (2015)

Мощностные характеристики планарных ТОТЭ электролит- и анод-несущих конструкций с катодным материалом на основе купрата празеодима

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

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3
²ИПФХ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1

Power densities of planar electrolyte- and anode-supported SOFCs with cathode material based on praseodymium cuprate

Yu.O.Dobrovolsky¹, N.V.Lyskov², G.N.Mazo¹

¹Lomonosov Moscow State University, 119992, Moscow, Leninskie Gory, 1
²Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academican Semenov, 1

e-mail: burstvine@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.85

В настоящее время одним из экологически чистых и высокоэффективных альтернативных источников энергии является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), работающий при высоких температурах (800-1000°C). Несмотря на привлекательную эффективность системы и преимущества, связанные с технологией топливных элементов, при высоких рабочих температурах происходит деградация между смежными компонентами ТОТЭ, преимущественно между катодным материалом и электролитом. Поэтому основное технологическое развитие ТОТЭ направлено на снижение рабочей температуры устройства до среднетемпературного интервала 600-800°C без ущерба для кинетики электродных процессов и значительного роста внутреннего сопротивления, что позволит использовать более рентабельные коммутационные материалы, снизит скорость деградации материалов и химического взаимодействия компонентов и увеличит срок эксплуатации ТОТЭ. Переход к новым условиям работы требует изменения конструкции и использования новых катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами [1].

В традиционных ТОТЭ в качестве электролита применяется газоплотная керамика YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$) или GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), анодом является кермет на основе оксида никеля NiO и YSZ (NiO-YSZ), катодом - LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) со структурой перовскита. В интервале средних температур основным недостатком LSM является низкая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода, что снижает выходную мощность ТОТЭ. В качестве катодного материала существенный интерес представляют сложные оксиды редкоземельных элементов со слоистой структурой и смешанной проводимостью. В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pt_2CuO_4 (PCO), обладающий высокой электропроводностью (~100 См/см при 900°C) и термомеханической совместимостью (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} K^{-1}$) и $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) [2].

Для сравнительного исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодом на основе PCO были приготовлены тестовые ячейки ТОТЭ электролит- и анод-несущих конструкций состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Толщина мембраны твердого электролита

YSZ составляла около 500 мкм для электролит-несущей конструкции, толщина анодной подложки составляла 400 мкм в случае анод-несущей конструкции. Нанесение электродных слоев на мембрану твердого электролита и керметной подложки осуществляли методом трафаретной печати. Слой электролита для анод-несущего образца наносили методом аэрозольного осаждения в вакууме. Для увеличения протяженности трехфазной границы в качестве катода использовали композитный состав PCO/GDC (60/40 масс.%) [3]. При понижении температуры до среднетемпературного интервала растет поляризационное сопротивление, поэтому для его уменьшения в барьерный подслой методом инфильтрации вводилась электрокаталитическая добавка Pr_6O_{11} [4]. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур 500-900°C. В качестве окислителя использовалась смесь кислорода с аргоном, топливом являлась смесь увлажненного водорода с аргоном.

Результаты анализа микроструктуры границы катод/электролит, исследованной методом растровой электронной микроскопии, показали (рис. 1), что использование композитного состава обеспечивает хороший контакт между частицами и равномерное распределение пор в электродном слое, что позволило увеличить количество реакционных центров на трехфазной границе. Толщина слоя YSZ для анод-несущей топливной ячейки составила около 5 мкм.

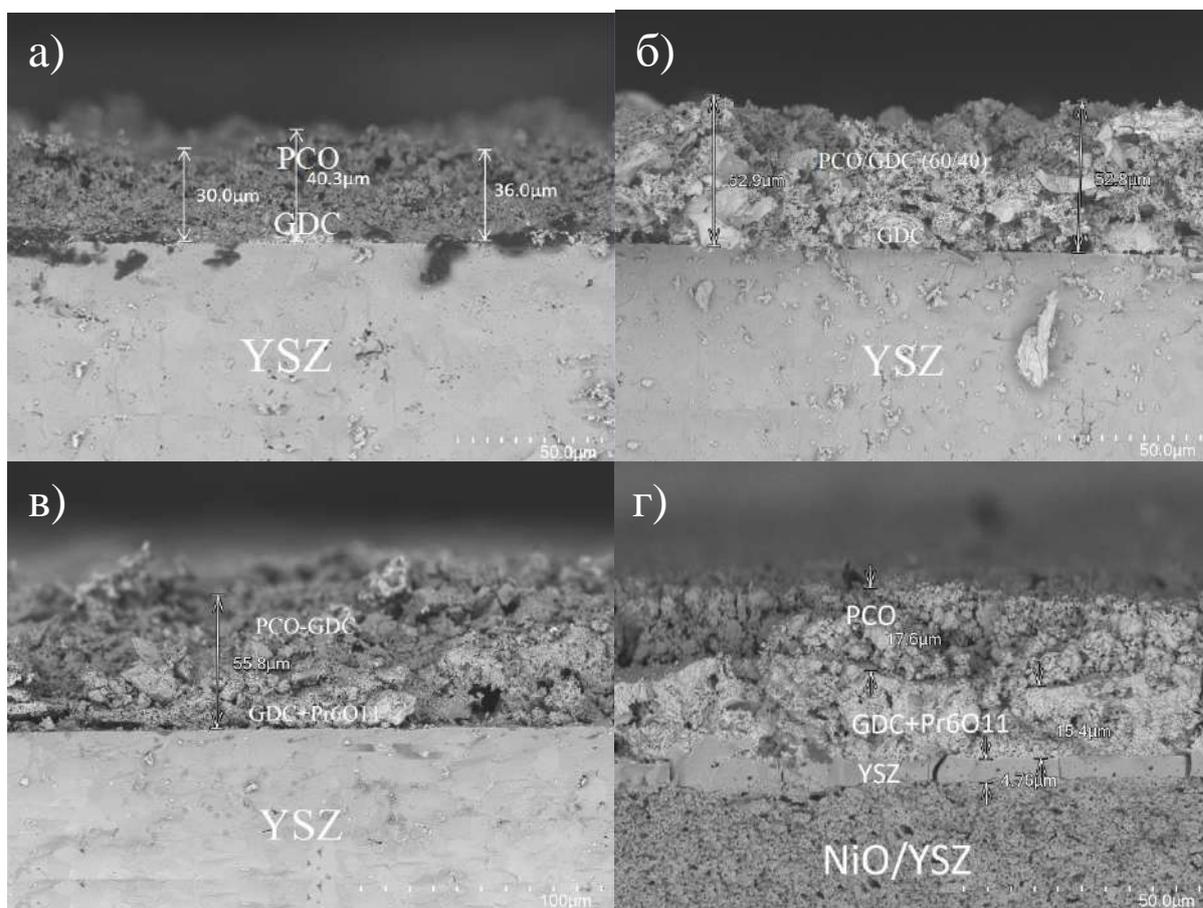


Рисунок 1 – Микроструктура границы катод/электролит (поперечное сечение) ячеек с катодом на основе: а) чистого PCO; б) PCO/GDC; в) PCO/GDC с инфильтрацией Pr_6O_{11} в буферный слой GDC; г) анод-несущая ячейка с катодом PCO с инфильтрацией Pr_6O_{11} в буферный слой GDC.

Вольтамперные и мощностные характеристики исследованных топливных ячеек представлены на рис. 2. Использование композитного состава и введение Pr_6O_{11} в

барьерный подслои улучшает мощностные характеристики, а переход к анод-несущей конструкции значительно увеличивает мощность до ~ 180 мВт/см² при 850°C, что примерно в 6 раз выше, чем мощность образца с чистым PCO.

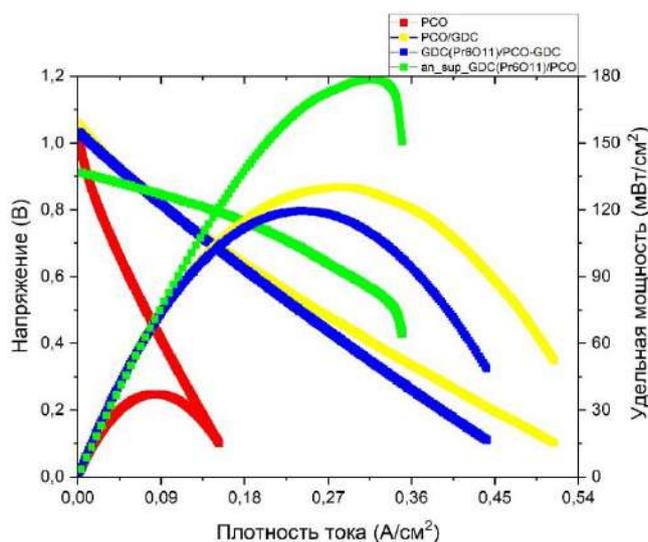


Рисунок 2 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек с катодом на основе PCO при 850 °С.

Исследование образцов ТОТЭ методом импедансной спектроскопии при 850°C показало, что для образцов с композитным катодом PCO-GDC и электрокаталитической добавкой в буферном подслое наблюдаются низкие величины поляризационных потерь. Для анод-несущего образца величина омического сопротивления в 10 раз меньше, чем для электролит-несущего образца с катодом на основе чистого PCO. Стоит также отметить низкий уровень поляризационных потерь (Табл. 1).

Таблица 1. Расчетные величины омических и поляризационных потерь топливных ячеек при 850°C.

Состав катода	$R_{el}, \text{ Ом} \times \text{см}^2$	$R_p, \text{ Ом} \times \text{см}^2$
PCO*	2.22 ± 0.05	0.92 ± 0.01
PCO/GDC*	1.32 ± 0.02	0.23 ± 0.05
GDC(Pr ₆ O ₁₁)/PCO-GDC*	1.31 ± 0.05	0.97 ± 0.03
GDC(Pr ₆ O ₁₁)/PCO**	0.33 ± 0.01	0.60 ± 0.02

* - несущий электролит; ** - несущий анод.

Результаты исследований полученных топливных ячеек показали, что использование композитного состава катода и введение электрокаталитической добавки Pr₆O₁₁ значительно увеличивает удельную мощность (до ~ 180 мВт/см² при 850°C). Методом импедансной спектроскопии показано, что для анод-несущей конструкции наблюдаются наименьшие величины омических и поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования инфльтрационного метода модификации катода для повышения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00454.

Литература

- [1] B.C.H. Steele, "Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems", *J. Mater. Sci.*, vol.36, N5, 1053–1068 (2001).
- [2] N.V. Lyskov, M.S. Kaluzhskikh, L.S. Leonova, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov,

- “Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.37, N23, pp. 18357–18364 (2012).
- [3] N.V. Lyskov, L.M. Kolchina, M.Z. Galin, G.N. Mazo, “Optimization of composite cathode based on praseodymium cuprate for intermediate–temperature solid oxide fuel cells”, *Russ. J. Electrochem.*, vol.51, N5, pp. 450–457 (2015).
- [4] Clément Nicolle, Aurélien Flura, Vaibhav Vibhu, Aline Rougier, Jean-Marc. Bassat, Jean-Claude Grenier “An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr_6O_{11} infiltrated into Gd-doped ceria backbone”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (34), 15538-15544 (2016).

Влияние соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ на свойства стеклогерметиков для твердооксидных электрохимических устройств

Д.Ю.Дубовцев¹, А.И.Вепрева¹, Н.С.Саетова^{1,2}, Д.А.Крайнова^{1,2}, А.В.Кузьмин^{1,2}

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

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18*

Impact of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ on properties of glass sealants for solid oxide fuel cells

D.Y.Dubovtsev¹, A.I.Vepreva¹, N.S.Saetova^{1,2}, D.A.Krainova^{1,2}, A.V.Kuzmin^{1,2}

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

²*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, 630090, Novosibirsk, Kutateladze 18*

e-mail: d.dubovtzev@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.86

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую. Одной из главных задач при изготовлении ТОТЭ является создание герметиков, которые изолируют анодное и катодное газовые пространства в процессе работы ТОТЭ. Стеклогерметики являются перспективными герметизирующими материалами, благодаря возможности разработать герметик с подходящими свойствами путем варьирования химического состава стекла. Таким образом можно подобрать герметик с подходящим коэффициентом термического расширения (ТКЛР) к функциональным материалам ТОТЭ. Одним из ключевых недостатков стеклогерметиков является их неконтролируемая кристаллизация в процессе эксплуатации, а также возможное протекание химических реакций на границе с соединяемыми материалами.

В качестве исходного объекта исследования было выбрано стекло системы $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %), которое является перспективным герметиком с низкой склонностью к кристаллизации [1,2]. Известно, что редкоземельные элементы положительно влияют на свойства алюмосиликатных стеклогерметиков, благодаря способности снижать кристаллизацию и стабилизировать значение ТКЛР. Например, наиболее часто используемый редкоземельный оксид Y_2O_3 способен подавлять нежелательную кристаллизацию в стекле, что важно для получения стеклогерметика с требуемыми свойствами [3]. С этой целью в данной работе исследуется влияние замещения Al_2O_3 на Y_2O_3 на кристаллизацию и химическую устойчивость стекол системы $59,6\text{SiO}_2-(11,0-x)\text{Al}_2\text{O}_3-10,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 2; 4; 6; 8; 10$ мол.%) в контакте с материалами ТОТЭ.

Кристаллизация исследовалась методом рентгенофазового анализа для стекол с предварительной термообработкой при температуре склейки (950 °С) на инертной подложке. Стекла выдерживали при температуре 850 °С в течение 125, 250 и 500 ч. Обнаружено, что максимальный рост доли кристаллической фазы происходит в первые 125 ч. Однако стеклогерметик состава $59,6\text{SiO}_2-9\text{Al}_2\text{O}_3-10,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-2\text{Y}_2\text{O}_3$ остается аморфным вплоть до 500 ч.

Для оценки фазового состава стекол в контакте с материалами ТОТЭ (анод NiO-YSZ и

катод LSCFM) проведены исследования в окислительной атмосфере при выдержке 850 °С в течение 125 ч. Микрофотографии шлифов поперечного сечения и карты распределения элементов исследуемых образцов, содержащих 2, 4 и 6 мас.% Y_2O_3 представлены на рисунке 1.

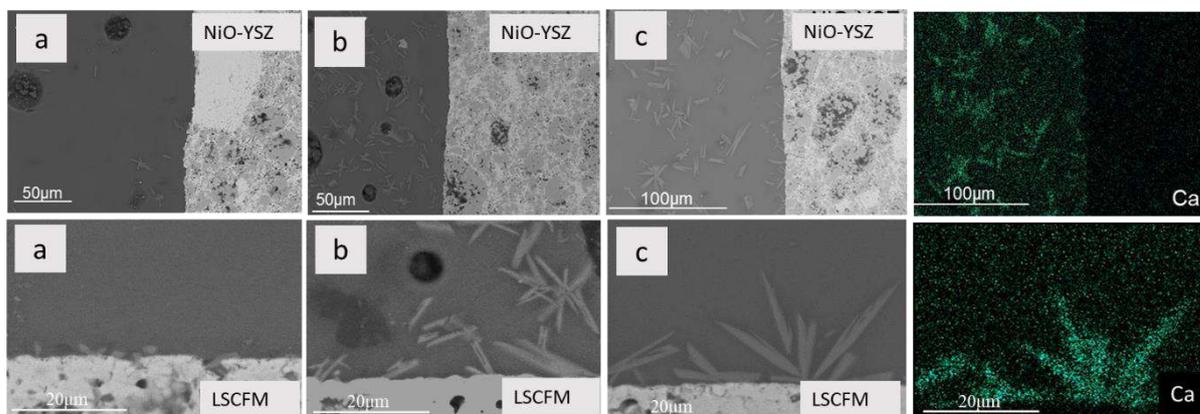


Рисунок 1 – Микрофотографии и карты распределения элементов соединений стекло|NiO-YSZ и стекло|LSCFM после выдержки при 850 °С, 2(а), 4(б), 6(с) мас.% Y_2O_3

Согласно полученным данным, химического взаимодействия на границах стекло|NiO-YSZ и стекло|LSCFM не наблюдалось. Стекло $59,6SiO_2-9Al_2O_3-10,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-2Y_2O_3$ оставалось преимущественно аморфным. В стеклах содержащих 4 и 6 мас.% Y_2O_3 наблюдалось небольшие включения фазы обогащенной Ca. Однако, количество кристаллической фазы не велико, и она не должна оказать существенного влияния на свойства герметика.

Таким образом, по результатам проведенного исследования стекло состава $59,6SiO_2-9Al_2O_3-10,6ZrO_2-3,4CaO-15,4Na_2O-2Y_2O_3$ наиболее устойчиво к кристаллизации и, следовательно, его физико-химические свойства будут оставаться стабильным в процессе работы ТОТЭ в течение длительного времени.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

Литература

- [1] Krainova D.A. et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition // Ceram. Int. Vol. 46, № 4. P. 5193–5200, (2020).
- [2] Krainova D.A. et al. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // Ceram. Int. Elsevier Ltd. Vol. 47, № 7. P. 8973–8979, (2021).
- [3] Mahdy E.A., Ibrahim S. Influence of Y_2O_3 on the structure and properties of calcium magnesium aluminosilicate glasses // J. Mol. Struct. Elsevier B.V., Vol. 1027. P. 81–86, (2012).

Исследование структуры и свойств кристаллов-суперпротоновиков $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$

А.О.Егоршин¹, И.П.Макарова², Е.В.Селезнева², В.А.Коморников², Е.Н.Овчинникова¹

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

²*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д. 59*

Investigation of the structure and properties of $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ superprotonic crystals

A.O.Egorshin¹, I.P.Makarova², E.V.Selezneva², V.A.Komornikov², E.N.Ovchinnikova¹

¹*Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskiye Gory 1;*

²*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, Leninsky prospect 59*

e-mail: ae555@bk.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.87

Кристаллы-суперпротоныки – представители кристаллического семейства $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4, \text{HAsO}_4$). Эти соединения привлекают внимание с точки зрения расширения существующих представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства кристаллических материалов, а также вызывают практический интерес, связанный с наличием аномально высокой протонной проводимости. В этих кристаллах при фазовых переходах перестраивается система водородных связей, что обуславливает изменения физико-химических свойств и, в частности, появление протонной проводимости порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при относительно невысоких температурах 150 - 400°C [1, 2]. Благодаря таким свойствам суперпротоныки являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, протонообменных мембран топливных элементов [3-5].

Целью настоящей работы является изучение монокристаллов гидросульфатфосфатов цезия $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$, впервые полученных при изучении водно-солевой системы $\text{CsHSO}_4 - \text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [6, 7]. С использованием оптической поляризационной микроскопии в диапазоне температур от комнатной до 480 К были выполнены наблюдения оптических свойств монокристаллических образцов, в том числе их доменной структуры, включая изменения, происходящие при суперпротонном фазовом переходе. Для изучения атомного строения монокристаллов был применен метод рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Для проведения кристаллографических расчетов был использован комплекс кристаллографических программ *JANA2006* [8]. Общий вид структуры кристаллов $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ представлен на рис. 1 (изображение получено с использованием программы *VESTA* [9]).

В табл. 1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры монокристаллического образца $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$.

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла.

Химическая формула	$\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$
Состав элементарной ячейки	24Cs 48H 12(SO ₄) 16(PO ₄)
Температура, K	290
Сингония, пространственная группа, Z	Кубическая, <i>I-43d</i> , 4
<i>a</i> , Å	14.5399
Объем ячейки <i>V</i> , Å ³	3073.861
Дифрактометр	Huber
Длина волны λ , Å	0.696
Количество отражений	863
<i>R</i> , <i>wR</i>	0.0179, 0.0247

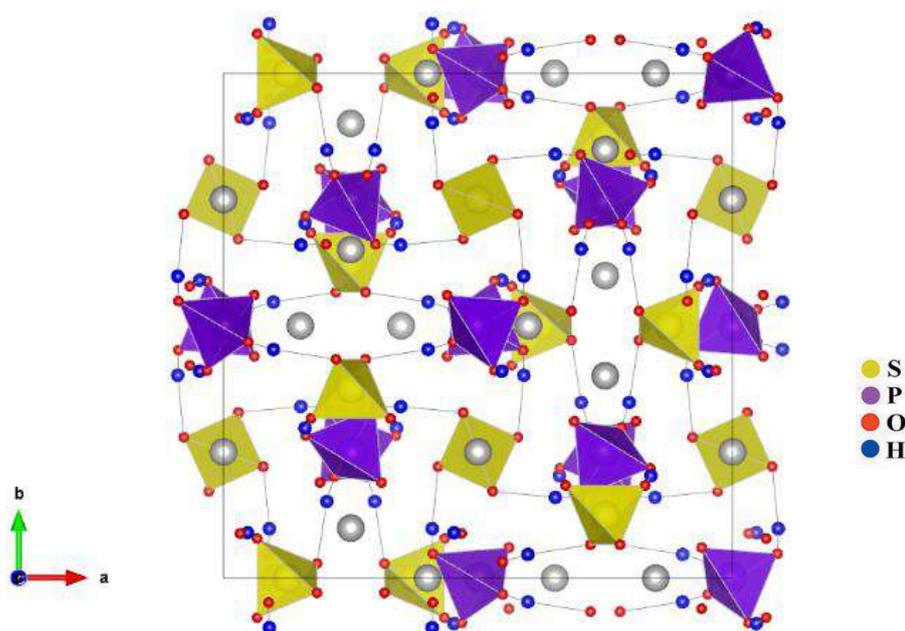


Рисунок. 1 - Атомная структура кристаллов $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$: показаны тетраэдры PO_4 и SO_4 , соединенные водородными связями.

Обработка результатов рентгеновского эксперимента, проведенного на синхротроне ESRF, с помощью моделирования в программе JANA, позволила определить структурные параметры кристаллов $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ и установить характер водородных связей, отвечающих за протонную проводимость. Исследования кристаллов вышеупомянутого семейства показали, что при низких температурах протонная проводимость у них достаточно низкая и осуществляется за счет дефектов кристаллической структуры. При повышении температуры наблюдается структурный переход в суперпротонную фазу.

По данным рентгеноструктурных исследований кристаллы $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ при комнатной температуре принадлежат к кубической сингонии и имеют пр. гр. *I-43d*, $Z = 4$, $a = 14.5399(1)$ Å. В кристаллах–суперпротониках кубическая симметрия уже в низкотемпературной фазе обнаружена впервые. Система водородных связей в кристаллах $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ существенным образом отличается от систем связей ранее исследованных кристаллов–суперпротоников: каждый тетраэдр PO_4 участвует в трех

водородных связях, и три атома O2 являются донорами связей O2-H1...O1; каждый тетраэдр SO₄ участвует в 4-х водородных связях, и все четыре атома кислорода O1 являются акцепторами водородных связей O2-H1...O1. Параметры водородной связи O2-H...O1 составляют: расстояния O2-O1 - 2.558(2) Å, O2-H - 0.70(5) Å, H...O1 - 1.88(5) Å, угол <O2-H-O1 - 167(5)°. Следует отметить, что кристаллы Cs₆(SO₄)₃(H₂PO₄)₄ химически стабильны в высокотемпературной фазе и демонстрируют воспроизводимые свойства при изменении температуры.

Образцы для исследований получены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Литература

- [1] А.И. Баранов “Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость”, *Кристаллография*, т. 48, № 6, с. 1065-1091 (2003).
- [2] И.П. Макарова “Суперпротоники – кристаллы с перестраивающимися водородными связями”, *Физика твердого тела*, т. 57 (3), с. 432-439 (2015).
- [3] T. Norby “The promise of protonics”, *Nature*, vol. 410, pp. 877-878 (2001).
- [4] S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.V. Merle “Solid acids as fuel cell electrolytes”, *Nature*, vol. 410, pp. 910-912 (2001).
- [5] R. Fitzgerald “Solid acids show potential for fuel cell electrolytes”, *Physics Today*, vol. 54, pp. 22-24 (2001).
- [6] В.А. Коморников, В.В. Гребенев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева, П.В. Андреев “Получение сложных гидросульфатфосфатов рубидия и цезия”, *Кристаллография*, т. 61, №4, с. 645-651 (2016).
- [7] I. Makarova, E Selezneva., V. Grebenev, V. Komornikov, A. Vasil’ev “Structure and properties of new crystals in CsHSO₄ – CsH₂PO₄ – H₂O system”, *Ferroelectrics*, vol. 500, pp. 54-66 (2016).
- [8] V.V. Petriček, M. Dusek, L. Palatinus “Crystallographic Computing System JANA2006: General features”, *Z. Kristallogr.*, vol. 229(5), pp. 345-352 (2014).
- [9] K. Momma and F. Izumi “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, pp. 1272–1276 (2011).

Стабильность, кислородная нестехиометрия и электрофизические свойства $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ в качестве электродного материала твердооксидных электрохимических устройств

**А.И.Иванов¹, И.И.Зверькова¹, М.В.Патракеев¹, А.А.Марков², С.И.Бредихин¹,
В.В.Хартон¹**

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*
²*ИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская область, ул.Первомайская, д.91*

Stability, oxygen nonstoichiometry and electrical properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ as an electrode material of solid oxide electrochemical cells

**A.I.Ivanov¹, I.I.Zverkova¹, M.V.Patrakeev¹, A.A.Markov², S.I.Bredikhin¹,
V.V.Kharton¹**

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

²*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620108, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, 91
Pervomaiskaya Str.*

e-mail: aliv@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.88

В настоящее время перовскитоподобные твердые растворы $(\text{Ln},\text{A})\text{FeO}_{3-\delta}$, где Ln и А - катионы редкоземельного и щелочноземельного металлов соответственно, находят широкое применение в качестве компонентов электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода и катализаторов окисления. Полифункциональность данных материалов обусловлена высокой электронной проводимостью оксидов в сочетании с высокой подвижностью ионов кислорода и хорошей кинетикой межфазного кислородного обмена, а также умеренным значением коэффициентов термического расширения (КТР). Допирование ферритов никелем позволяет увеличить уровень электропроводности и, как следствие, улучшить эффективность катодов на их основе. В работе [1] была исследована система перовскитоподобных твердых растворов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0-0.5). С помощью рентгенографических исследований было установлено, что предел растворимости никеля соответствует $x=0.4$. Показано, что замещение железа никелем приводит к немонотонному росту проводимости на воздухе как в низкотемпературной (373-773 К), так и в высокотемпературной области (свыше 773 К). Максимальный уровень электропроводности (50–120 См/см) среди материалов данного семейства при рабочих температурах ТОТЭ обнаружен для состава с предельным содержанием никеля, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований [1, 2] и направлена на дальнейшее изучение свойств материала $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Была выполнена проверка химической стабильности материала в различных атмосферах и в контакте с традиционными твердыми электролитами, а также выполнен анализ кислородной нестехиометрии, удельной электропроводности и коэффициента Зеебека.

Синтез высокодисперсного порошка $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ был проведен глицин-нитратным методом; детали синтеза подробно описаны ранее [1]. Финальный отжиг материала проводили при 1553 К в течение 15 часов на воздухе. Полученные порошки и

керамика $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ были аттестованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии и микрозондового рентгено-флюоресцентного анализа.

Кислородную нестехиометрию (δ) $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ определяли методом кулонометрического титрования в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$), варьированного от 10^{-20} до 0.5 атм, при 973-1223 К (шаг 50 К). Было установлено, что зависимость δ от $p(\text{O}_2)$ носит сложный характер с несколькими точками перегиба при всех исследованных температурах. Для анализа полученных $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграмм дополнительно проводили РФА образцов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, полученных после высокотемпературного отжига в различных газовых средах (воздух, Ar и CO/CO₂) с контролем $p(\text{O}_2)$. Также $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграммы были использованы для анализа изменения парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в сложном оксиде.

Удельную электропроводность измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Проводимость и коэффициент Зеебека были исследованы в аналогичных условиях ($p(\text{O}_2)=10^{-20}$ -0.5 атм, 973-1223 К). В окислительной области ($p(\text{O}_2)=10^{-5}$ -0.5 атм) с уменьшением $p(\text{O}_2)$ происходит уменьшение электропроводности, что характерно для электронной проводимости p -типа. Затем в области средних $p(\text{O}_2)$ наблюдали платоподобное поведение проводимости с резким её падением и дальнейшим ростом в восстановительной области.

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

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

Литература

- [1] А.И. Иванов, В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$.”, *Электрохимия*, т.54, №6, с.615–622 (2018).
- [2] А.И. Иванов, И.И. Зверькова, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов.”, *Электрохимия*, т.56, №2, с. 149–157 (2020).

Структурные исследования суперпротонных проводников методом нейтронной монокристалльной дифракции

Н.Н.Исакова¹, А.И.Калюканов¹, И.П.Макарова², В.А.Коморников²

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

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д. 59

Structural studies of superprotonic conductors by neutron single-crystal diffraction

N.N.Isakova¹, A.I.Kalyukanov¹, I.P.Makarova², V.A.Komornikov²

¹NRC "Kurchatov Institute",
123182, Moscow, sq. Academician Kurchatova, 1

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

e-mail: Isakova_NN@nrcki.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.89

Решение фундаментальных проблем физического материаловедения и прикладных задач с целью создания новых функциональных материалов и разработки наукоемких технологий требует знаний о строении вещества и влиянии структурных изменений на физико-химические свойства. Использование данных нейтронографии вносит существенный вклад в изучение широкого круга соединений, от неорганических до органических и биоорганических, включая водородсодержащие соединения.

В настоящей работе приведены результаты исследований кристаллов-суперпротоников методом нейтронной монокристалльной дифракции. Создание новых материалов на основе суперпротонных соединений является перспективным направлением для разработки различных электрохимических устройств и создания протонообменных мембран для новых топливных элементов.

Эффект аномально высокой протонной проводимости был впервые обнаружен в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН при изучении процессов протонного транспорта в соединениях CsHSO₄ и CsHSeO₄ [1]. Соединения, обладающие свойством высокой протонной проводимости, были названы «суперпротониками».

Активные исследования кристаллов-суперпротоников, представляющих семейство с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), обусловлены интересом с точки зрения выявления влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов. В кристаллах этого семейства при повышении температуры происходит фазовый переход, который сопровождается изменениями в системе водородных связей, что приводит к появлению аномально высокой протонной проводимости, по величине близкой к проводимости расплавов этих солей [2]. Такие свойства суперпротоников обуславливают внимание к ним с точки зрения получения новых функциональных материалов.

Поскольку физико-химические свойства этих кристаллов и их изменения связаны с системами водородных связей, то особое внимание при исследовании таких материалов уделяется локализации атомов водорода в атомной структуре при различных температурах.

При изучении системы CsH₂PO₄–CsHSO₄–H₂O в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова было получено несколько новых соединений, обладающих свойством

суперпротонной проводимости [3-6].

На монокристалльном четырехкружном дифрактометре МОНД реактора ИР-8 НИЦ КИ были проведены структурные исследования одного из полученных соединений состава $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ с целью локализации атомов водорода, определения конфигурации и длин водородных связей при комнатной температуре.

Дифракционные данные были собраны на позиционно-чувствительном детекторе MAR345n. Определение элементарной ячейки проводилось в программе DIRAX [7], первичная обработка данных в программе EVAL14 [8]. Уточнение кристаллической структуры было выполнено с помощью комплекса кристаллографических программ JANA2006 [9].

На первых этапах уточнения кристаллической структуры $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ по данным нейтронографии в качестве исходных данных были взяты координаты атомов Cs и S, составляющих основной мотив структуры. Далее позиции всех атомов структуры определялись и уточнялись на основе разностных синтезов Фурье. Значения структурных параметров уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте.

В результате уточнения были получены данные о позициях всех атомов в структуре кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, включая атомы водорода. Для тетраэдров $X(4e)\text{O}_4$ было установлено статистическое замещение одного из четырех атомов P на S и соответственно смешанная позиция $4e$ P(S) имеет заселенность - $q_p=0.75$ и $q_s=0.25$. На рис. 1 показана структура соединения с выделенными тетраэдрами SO_4 и P(S) O_4 и водородными связями между ними.

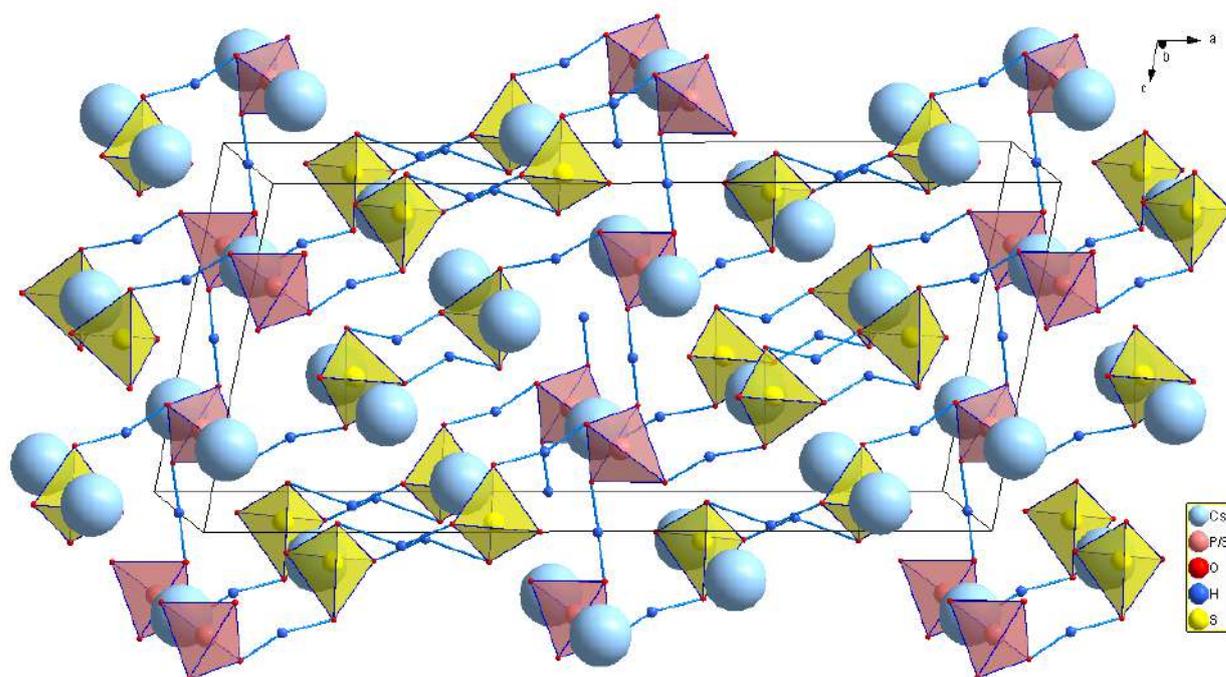


Рисунок 1. – Атомная структура кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, полученная по нейтронным данным. Показаны тетраэдры SO_4 и P(S) O_4 , соединенные водородными связями.

Разностный синтез Фурье на основе нейтронных данных позволил экспериментально подтвердить и уточнить позиции атомов H, которые изначально были установлены на основе анализа межатомных расстояний в тетраэдрах SO_4 и PO_4 и расстояний O – O между тетраэдрами. Так же были установлены все основные межатомные расстояния и длины водородных связей структуры.

В структуре $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ были установлены три типа водородных связей.

Первая водородная связь O3 – H1 – O1, равная 2.699 Å, соединяет тетраэдры SO₄ и PO₄. Вторая водородная связь O2 – H2 – O2, равная 2.532 Å, соединяет тетраэдры PO₄. При учете установленного для тетраэдров X(4e)O₄ статистического замещения одного из четырех тетраэдров PO₄ на SO₄ наиболее вероятно, что при наличии атомов S вторая водородная связь, связывавшая цепочку тетраэдров PO₄, отсутствует. Следовательно, позиция H2 имеет заселенность $q_{H2} = 0.75$.

Третья водородная связь в структуре Cs₃(HSO₄)₂(H₂PO₄) – слабая водородная связь O4 – H3 – O6, равная 3.334 Å, с разупорядоченной позицией H3, соединяющая тетраэдры SO₄. При этом у атома водорода H3 регистрируется высокое значение параметра тепловых колебаний, которое может быть описано либо ангармонизмом тепловых колебаний, либо расщеплением позиции H3, что может свидетельствовать о его вкладе в высокую протонную проводимость при повышении температуры. Дальнейшие исследования позволят сделать однозначный вывод как о системе водородных связей при комнатной температуре, так и о предполагаемом механизме протонного транспорта.

Предварительная характеристика образцов для исследований проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Литература

- [1] А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина «Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO₄ и CsHSeO₄», *Письма в ЖЭТФ*, т. 36, № 11, с. 381-384 (1982).
- [2] И.П. Макарова «Суперпротоны – кристаллы с перестраивающимися водородными связями», *Физика твердого тела*, т. 57, № 3, с. 432-439 (2015).
- [3] I. Makarova, V. Grebenev, E. Dmitricheva, I. Vasiliev, V. Komornikov, V. Dolbinina, A. Mikheykin "M_mH_n(XO₄)_{(m + n)/2} crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. II. Structure and properties of Cs₃(HSO₄)₂(H₂PO₄) and Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) single crystals", *Acta Cryst. B*, vol. 72, pp. 133-141 (2016).
- [4] I. Makarova, E. Selezneva, V. Grebenev, V. Komornikov, A. Vasil'ev "Structure and properties of new crystals in CsHSO₄ – CsH₂PO₄ – H₂O system", *Ferroelectrics*, vol. 500, pp. 54-66 (2016).
- [5] A.S. Mikheykin, D.Yu. Chernyshov, I.P. Makarova, V.V. Grebenev, V.A. Komornikov, E.V. Selezneva "Fast proton conduction in Cs₃(HSO₄)₂(H₂PO₄) and Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄)", *Solid State Ionics*, vol. 305, pp. 30-35 (2017).
- [6] I. Makarova, E. Selezneva, L. Canadillas-Delgado, E. Mossou, A. Vasiliev, V. Komornikov, A. Devishvili "Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor Cs₆(SO₄)₃(H₃PO₄)₄", *Acta Cryst. B*, vol. 77, pp. 266-274 (2021).
- [7] Duisenberg, A.J.M.// *J. Appl. Cryst.* – 1992. – Vol. 25., - P. 92-96.
- [8] Duisenberg A. J. M., Kroon-Batenburg L. M. J., Schreurs A. M. M. An intensity evaluation method: EVAL-14// *J. Appl. Cryst.* – 2003. – Vol. 36., - P. 220-229.
- [9] V. Petriček, M. Dusek, L. Palatinus "Crystallographic Computing System JANA2006: General features", *Z. Kristallogr.*, vol. 229(5), pp. 345-352 (2014).

Особенности получения пленок «активированного» полипиррола с расширенным диапазоном потенциалов электроактивности

О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2,3}

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

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

³*ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France*

Features of obtaining films of "activated" polypyrrole with an extended potential range of their electroactivity

O.I.Istakova¹, D.V.Konev¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2,3}

¹*Institute for Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1*

²*IPCE RASD, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, building 4*

³*ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France*

e-mail: oistakova@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.90

Полимерные материалы на основе полипиррола (pPy) привлекают большое внимание исследователей в связи с их оригинальными свойствами [1-2]. Одним из основных способов синтеза полипиррола является электрохимический способ, суть которого заключается в электроокислении растворенного мономера на поверхности электрода с формированием полимерной пленки.

подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы «переокисления», приводящие к необратимой деградации. Такое относительно небольшое окно потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость. Однако при использовании низких потенциалов осаждения получают пленки полипиррола, проявляющие электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Это изменение является необратимым и может возникать в процессе многократного циклирования пленки. Целью данной работы является характеристика данного эффекта «активации» и влияние на него таких параметров, как толщина пленки и потенциал электроокисления пиррола.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Lakard B. Gas sensors based on electrodeposited polymers / B. Lakard, S. Carquigny, O. Segut, T. Patois, S. Lakard // *Metals*. – 2015. V. 5. – P. 1371-1386.
- [2] Krings L.H.M. The application of polypyrrole as counterelectrode in electrolytic capacitors / L.H.M. Krings, E.E. Havinga, J.J.T.M. Donkers // *Synth. Met.* – 1993. V. 54. – P. 453-460.

Окислительный электролиз раствора 3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфокислоты в условиях принудительной конвекции

О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2,3}

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

²*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

³*ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France*

Oxidative electrolysis of 3,4-ethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonic acid solution under forced convection

O.I.Istakova¹, D.V.Konev¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2,3}

¹*Institute for Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1*

²*IPCE RASD, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, building 4*

³*ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France*

e-mail: oistakova@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.91

Суспензия PEDOT-PSS (поли-3,4-этилендиокситиофен, допированный полистиролсульфонат-анионом) является востребованным с практической точки зрения продуктом для получения электропроводящих покрытий, используемых в настоящее время в качестве основного компонента электрохромных покрытий, фотоэлектрических преобразователей, конденсаторов и других устройств [1]. Наиболее распространенным способом синтеза суспензии является окислительная полимеризация мономера EDOT в водной дисперсии с использованием пероксодисульфата натрия в качестве окислителя и сульфата железа $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ в качестве редокс-медиатора [2].

В настоящей работе реагентное окисление EDOT пероксодисульфат-анионом заменено на электродный процесс, дающий возможность проводить прямое окисление EDOT на пористом электроде в растворе полистиролсульфокислоты (HPSS) без использования окислителей, что достигается за счет генерации интермедиатов процесса электроокисления – катион-радикалов – путем электроокисления молекул мономера с последующим их переносом в объем полимеризационной среды конвекционным потоком.

Синтез суспензии проводился в электролизёре, на пористом аноде которого осуществляется электроокисление EDOT в условиях интенсивной конвекции среды, катодом выступает газодиффузионный водородный электрод с каталитическим слоем Pt/C, перенос заряда через разделяющую электроды мембрану осуществляется ионами водорода, образующимися на аноде в ходе реакции роста полимерной цепи. В разработанной установке реализован спектрофотометрический способ контроля за текущими концентрациями реагентов (EDOT и HPSS) при помощи проточной кюветы оригинальной конструкции. На установке было проведено окисление мономера EDOT в присутствии HPSS, в ходе окисления был осуществлен спектрофотометрический контроль состава анолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00966_А), а также в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., Ouyang, J. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015, №26(7). p. 4438–4462.
- [2] Louwet, F., Groenendaal, L., Dhaen, J., Manca, J., Van Luppen, J., Verdonck, E., Leenders. PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications // *Synthetic Metals*. 2003, №135–136, p. 115–117.

Особенности формирования барьерных слоев диоксида циркония допированного иттрием на поверхности несущего твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

Е.Г.Калинина^{1,2}, Д.С.Русакова^{1,2}, Е.Ю.Пикалова^{2,3}

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

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

³*ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20*

Features of the formation of the yttria-doped zirconia barrier layers on the surface of the supporting solid-state electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

E.G.Kalinina^{1,2}, D.S.Rusakova^{1,2}, E.Yu.Pikalova^{2,3}

¹*Institute of Electrophysics UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Amundsena, 106*

²*UrFU, 620002, Yekaterinburg, Mira, 19*

³*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Akademicheskaya, 20*

e-mail: jelen456@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.92

При создании среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ), функционирующих в интервале температур 600–750 °С, актуальным является применение твердых электролитов на основе допированного диоксида церия за счет высокого уровня их кислород-ионной проводимости и хорошей совместимости с перовскитными электродными материалами [1]. Вместе с тем, для твердых электролитов на основе CeO_2 характерно возникновение смешанной кислород-ионной и электронной проводимости (МИЕС-электролит) в восстановительных условиях, что оказывает нежелательное влияние на энергоэффективность ячеек СТ-ТОТЭ на их основе [2]. Одним из перспективных способов устранения электронного тока утечки в однослойных МИЕС-электролитных мембранах является применение барьерных слоев на основе кислород-ионных твердых электролитов, электронная проводимость которых незначительна [3]. В качестве материала барьерных слоев находит применение стабилизированный Y_2O_3 диоксид циркония (YSZ), обладающий химической стабильностью в различных атмосферах независимо от парциального давления кислорода. В литературе не представлены работы по применению метода электрофоретического осаждения (ЭФО) при формировании барьерных слоев YSZ на несущих электролитных подложках допированного CeO_2 , вместе с тем, метод ЭФО может быть перспективным для данной цели благодаря простой технологической схеме проведения осаждения, возможности масштабирования технологии, высокой скорости осаждения пленок на подложках произвольной формы [4].

Необходимым условием реализации процесса ЭФО является наличие при комнатной температуре электрической проводимости подложки, на которую проводят осаждение. Поэтому, при проведении ЭФО на непроводящую подложку – например, на основе высокотемпературного твердого электролита, требуется модификация ее поверхности с целью создания проводящего слоя. В настоящей работе нами было проведено исследование особенностей формирования методом ЭФО барьерных слоев YSZ на несущих подложках $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) с созданием проводящего слоя путем синтеза проводящей полимерной пленки полипиррола или платины и были выявлены ключевые проблемы, связанные со спеканием пленок YSZ, определены возможные подходы к формированию спеченного

плотного покрытия.

Несущие плотные подложки SDC изготавливали из порошкового электролитного материала, синтезированного по двухстадийной керамической технологии из CeO_2 (CeO-Л, 99.87%) и Sm_2O_3 (СмО-М, 99.5%) с механоактивацией исходных и промежуточных продуктов в планетарной мельнице (Retsch Pulverizette 6, Германия). Подложки SDC (диаметр – 13 мм, толщина 560 мкм) получали полусухим прессованием и спеканием при температуре 1600 °С, 3 часа. Плотность электролитных подложек SDC составляла 97–98 % от теоретической плотности.

В качестве материалов для создания барьерных слоев использовали YSZ, полученный разными методами - химическим осаждением из раствора прекурсора (YSZ-disp) и лазерным испарением конденсацией (YSZ-lec). По данным РФА (дифрактометр D8 DISCOVER, Bruker AXS, Германия) было установлено, что образцы нанопорошков YSZ-disp и YSZ-lec являлись однофазными (твердый раствор на основе кубической формы ZrO_2) с пространственной группой Fm-3m (225) и параметрами решетки для YSZ-disp - $a = 5.144(3)$ Å, ОКР = 27(2) нм и для YSZ-lec - $a = 5.145(2)$ Å, ОКР = 25(2) нм. Удельная поверхность нанопорошков YSZ-disp и YSZ-lec была определена методом БЭТ (TriStar 3000, Micromeritics, Германия) и составила 19 и 54.6 м²/г, соответственно. Для приготовления суспензий (концентрация 10 г/л) на основе YSZ-lec и YSZ-disp, а также композитной суспензии 50 масс.% YSZ-disp/50 масс.% SDC была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол (ос.ч.)/ацетилацетон (имп., Merck) (70/30 об.%), которые обрабатывали ультразвуком (УЗВ-13/150-ТН, Россия) в течение 5-125 мин. В суспензию на основе нанопорошка YSZ-lec был добавлен полимерный модификатор БМК-5 (сополимер 5 масс.% метакриловой кислоты и бутилового эфира метакриловой кислоты) концентрацией 1.25 г/л. Для создания проводящего подслоя на поверхности подложки SDC был проведен синтез проводящей полимерной пленки полипиррола (PPy) методом химической полимеризации пиррола в водном растворе окислителя – персульфата аммония (98%, 0.03 М), допанта – натриевой соли пара-толуолсульфонокислоты (97.5%, 0.03 М), а также мономера пиррола (98%, 0.03 М).

Было проведено исследование свойств суспензий порошковых материалов и выявлено существенное различие в кинетике дезагрегации при ультразвуковой обработке, а именно, суспензия порошка YSZ-disp имела тенденцию к увеличению, а суспензия YSZ-lec – к снижению эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (анализатора частиц ZetaPlus, Brookhaven Instruments Corporation, США). Обе суспензии YSZ-disp и YSZ-lec были устойчивыми и характеризовались значениями дзета-потенциала +27 и +26 мВ, соответственно (анализатор DT-300, Dispersion Technology, США).

Были выполнены эксперименты по ЭФО из суспензий YSZ-lec и YSZ-disp и проведено спекание покрытий разной толщины (3 и 6 мкм) при температурах 1300 °С и 1400 °С, соответственно. Установлено, что варьирование типа порошка, толщины покрытия и температуры спекания не позволило устранить растрескивание и отслоение покрытия YSZ от подложки SDC. Было показано, что выгорание слоя PPy не препятствует образованию сцепленного с подложкой покрытия при проведении спекания. Установлено, что применение подслоя композитного покрытия 50 масс. % YSZ-disp/50 масс. % SDC между подложкой SDC и электролитным слоем YSZ-disp позволяет избежать отслоения слоя электролита YSZ при спекании при температуре 1400 °С, однако данная температура не позволила получить полностью спеченный электролитный слой YSZ, а повышение температуры спекания до 1500 °С привело к отслоению нанесенной структуры YSZ-disp/SDC-YSZ-disp от подложки SDC.

Успешным вариантом, при котором не произошло отслоения покрытия YSZ-disp от подложки SDC, был вариант создания промежуточного (буферного) пористого слоя мелкодисперсной платины (толщина ~ 15 мкм) на поверхности SDC подложки. Создание буферного слоя Pt позволило методом циклического осаждение-спекание (6 циклов) сформировать покрытие YSZ-disp толщиной ~ 30 мкм (температура финального спекания

1500 °С, 5 ч), а также сохранить целостность структуры YSZ-disp/SDC (рисунок 1). Однако, несмотря на высокую температуру спекания, в электролитном покрытии YSZ присутствуют поры размером не более 1 мкм, а также произошла диффузия церия в пленку YSZ, вероятно с образованием твердого раствора ZrO_2-CeO_2 , что привело к затруднениям в уплотнении покрытия при спекании [5].

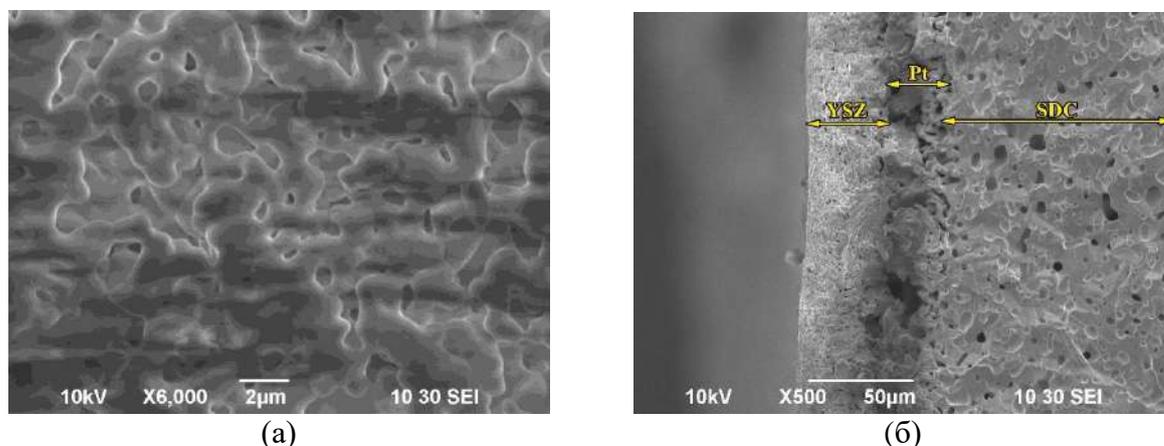


Рисунок 1 – СЭМ изображение поверхности (а) и поперечного сечения (б) структуры YSZ-disp/Pt/SDC, спекенной при температуре 1500 °С, 5 ч.

Работы по изготовлению подложек SDC, по электрофоретическому осаждению и спеканию барьерных слоев электролита YSZ выполнены при поддержке проекта РФФИ № 20-03-00151. Исследования дисперсного состава и электрокинетических характеристик суспензий выполнены в рамках государственного задания ИЭФ УрО РАН (тема № 122011200363-9). Работа была выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”), ИЭФ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Литература

- [1] E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina, “Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency.”, *Russ. Chem. Rev.*, vol.90, pp.703–749 (2021).
- [2] S. Huangang, S. Chao, R. Ran, C. Jiafeng, S. Zongping, “Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.”, *Prog. Nat. Sci.*, vol.30, N6, pp.764–774 (2020).
- [3] B. Shri Prakash, R. Pavitra, S. Senthil Kumar, S.T.Aruna, “Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review.”, *J. Power Sources.*, vol.381, pp.136–155 (2018).
- [4] E.Yu. Pikalova, E.G. Kalinina, “Place of electrophoretic deposition among thin-film methods adapted to the solid oxide fuel cell technology: A short review.”, *Int. J. Energy Prod. Manag.*, vol.4, pp.1–27 (2019).
- [5] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, “Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology.”, *Acta Mater.*, vol.48, N18-19, pp.4709–4714 (2000).

Монокристалльный нейтронный дифрактометр МОНД

А.И.Калюканов, Н.Н.Исакова

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

The Single Crystal Diffractometer MOND

A.I.Kalyukanov, N.N.Isakova

NRC "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, sq. Academician Kurchatova, 1

e-mail: kalyukanov@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.93

Введённый в эксплуатацию монокристалльный дифрактометр МОНД на реакторе ИР-8 дает возможность использовать информативные методы исследования структуры соединений, представляющих интерес для энергетики, с использованием тепловых нейтронов.

Прибор оснащен двумя парами монохроматоров для достижения гибкости в варьировании длины волны, разрешения и величины потока нейтронов. Каждый из PG(002) монохроматоров состоит из трех одиночных кристаллов 50×50×3мм, с типичной мозаикой 50', настроенных на работу «как единое целое». Пара Cu(220) монохроматоров является моноблочной 52×95×5 мм с мозаичностью 20'. Сложная механика монохроматора позволяет как настраивать положения кристаллов для выведения требуемой длины волны, так и регулировать отдельные кристаллы в трех степенях свободы. Обычно, работа ведется в диапазоне длин волн от 1 Å до 1,5 Å.

Круглая активная область детектора MAR345 диаметром 345 мм, оснащенная стандартной image plate пластиной FUJI типа BAS-ND, состоящей из 50% Gd₂O₃ с блоком считывания, покрывает угловой диапазон до 50 градусов за одну установку. Расстояние образец-детектор варьируется от 220 мм до 680 мм под управлением компьютера.

Благодаря сочетанию четырехкружного гониометра с эллеровым кольцом и позиционно-чувствительного детектора прибор наилучшим образом подходит для исследования структур среднего и крупного размера, что типично как для химических задач, требующих сканирования обратного пространства, так и решения сугубо кристаллографических задач, связанных с анализом распределения рассеяния нейтронов.

Мембранно-электродный блок электролизера воды с анионообменной мембраной с улучшенным транспортом заряда

**М.В.Козлова^{1,2}, М.А.Соловьев^{1,2}, С.И.Бутрим^{1,2}, Д.А.Симкин², А.С.Пушкарев^{1,2},
И.В.Пушкарева^{1,2}**

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

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

Membrane electrode assembly of anion exchange membrane water electrolyzer with improved charge transfer

**M.V.Kozlova^{1,2}, M.A.Solovyev^{1,2}, S.I.Butrim^{1,2}, D.A.Simkin², A.S.Pushkarev^{1,2},
I.V.Pushkareva^{1,2}**

¹National Research University «MPEI», Krasnokazarmennaya 14, 111250, Moscow

²NRC «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova pl 1, 123182, Moscow

e-mail: KozlovaMarV@mpei.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.94

Производство электроэнергии из возобновляемых источников, таких как солнечная энергия и энергия ветра предлагают наиболее многообещающие решения для наших текущих потребностей в энергии, принимая во внимание ее производство без вредных выбросов в атмосферу. Однако производительность возобновляемых источников энергии существенно зависит от погодных условий, что может привести к перебоям в энергоснабжении потребителей. Среди различных технологий хранения энергии хранение в виде водорода является наиболее предпочтительным благодаря возможности хранить большие объемы энергии как в течение коротких, так и в течение длительных, сезонных провальных периодов генерации [1].

Низкотемпературный электролиз воды – одна из передовых технологий производства водорода. К ее преимуществам относятся: высокая эффективность, высокая чистота получаемого водорода, высокая производительность за счет высоких рабочих плотностей тока, компактность конструкции и низкий уровень шума.

В настоящее время основными коммерчески доступными технологиями электролиза воды является традиционный щелочной электролиз и электролиз с протонообменной мембраной (ПОМ). В случае последней высокая стоимость катализаторов на основе благородных металлов, а также коррозионно-стойких электродов существенно ограничивает массовое производство таких электролизеров и их внедрение [2]. В свою очередь классический щелочной электролиз, напротив, позволяет использовать сравнительно дешевые компоненты, но имеет и ряд недостатков, таких как: низкие рабочие плотности тока, невысокое рабочее давление и необходимость использовать концентрированные электролиты [3].

Недавно была предложена технология электролиза воды на основе анионообменной мембраны (АОМ), которую можно применять в основе мембранно-электродного блока (МЭБ) электролизера воды нового поколения. Данная технология объединяет преимущества электролизеров воды с ПОМ, и традиционного щелочного электролиза: возможность использовать в качестве катализаторов реакций выделения водорода и кислорода материалы, не содержащие металлов платиновой группы, а в качестве единичного элемента использовать МЭБ с непосредственными связанными воедино мембраной и активными слоями/электродами (аналогичную электролизеру с ПОМ), что

обеспечивают более высокие плотности тока, высокую чистоту газов и низкое сопротивление элемента (в т.ч. при использовании электролита с концентрацией 0,1–1,0 моль/л) [4]. Применение различных электролитов открывает широкие возможности по варьированию подходов к формированию МЭБ, например, использование раствора КОН (даже с пониженной концентрацией – не более 1 моль/л) позволит обеспечить высокую степень использования катализатора и ионную проводимость активных слоев даже без использования анионообменного связующего (стабильность которых все еще недостаточно высока [5]). С другой стороны, использование более мягкого электролита позволит поддерживать высокие ресурсные характеристики электролизера воды с АОМ, а высокая ионная проводимость активных слоев может быть обеспечена за счет анионообменного связующего и/или оптимизации за счет дополнительного подслоя из такого же материала.

В представленной работе рассмотрено влияние концентрации рабочего электролита и стабильности его концентрации на аноде и катоде на характеристики МЭБ электролизера воды с АОМ, а также рассмотрены некоторые возможности по улучшению транспорта заряда в МЭБ для обеспечения эффективной работы электролизера при пониженной концентрации КОН.

Исследование проведено при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (МК-4476.2022.1.3).

Литература

- [1] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen, “On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs.”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol.9, N3, pp. 255-271 (2005).
- [2] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, “Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology.”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.45, N49, pp. 26036-26058 (2020).
- [3] M. Schalenbach, A.R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, K.J.J. Mayrhofer, “A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology.”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol.13, pp. 1173 – 1226 (2018).
- [4] I.V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, S.A. Grigoriev, P. Modisha, D.G. Bessarabov, “Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis.”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.45, N49, pp. 26070-26079 (2020).
- [5] D. Li, A.R. Motz, C. Bae, C. Fujimoto, G. Yang, F.-Y. Zhang, K.E. Ayers, Y.S. Kim., “Durability of anion exchange membrane water electrolyzers.”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, pp. 2805–38 (2020).

Электрохимическое исследование ТОТЭ на основе монокристаллической мембраны и $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ катода

И.Е.Курицына¹, С.И.Бредихин¹, А.В.Кулебякин², Е.Е.Ломонова²

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*
²*119991, Москва, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38*

Electrochemical study of SOFC fabricated on the basis of single-crystal membrane and $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode

I.E.Kuritsyna¹, S.I.Bredikhin¹, A.V.Kulebyakin², E.E.Lomonova²

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

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

e-mail: koneva@issp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.95

В настоящее время сложные оксиды со структурой перовскита являются основными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Ранее в работах было найдено, что соединение $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ относится к семейству перовскито-подобных материалов с тетрагональной структурой (пр.гр. $I4/mcm$) и в температурном диапазоне 550-850⁰С обладает необходимыми электрохимическими характеристиками, позволяющими применять данный материал в качестве катода среднетемпературных ТОТЭ (Т<900⁰С) [1-3]. Было показано, что величины полной и кислородной проводимостей у этого соединения существенно выше, чем для хорошо известного катодного материала $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), и средняя величина коэффициента термического расширения в температурном интервале 190-830⁰С составляет ~11.8 [2]. Сравнительные исследования ТОТЭ на данном катоде и двух различных керамических мембранах 10Sc1YSZ и LSGM показали, что максимумы снимаемой мощности составляют ~ 150 и 230 мВт/см² при Т=800⁰С, соответственно. В данной работе мы продолжили исследования ТОТЭ с использованием $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ катода и другого типа анионпроводящего электролита, в качестве которого была использована монокристаллическая мембрана [4].

Исследование электрохимических характеристик проводили на планарных ТОТЭ с электролит поддерживающей конструкцией. В качестве материала для электролита был выбран монокристалл состава $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ (10Sc1YSZ). Ранее нами было показано, что выбранный монокристалл 10Sc1YSZ является однофазным с кубической флюорито-подобной структурой и показывает наиболее высокую ионную проводимость в области рабочих температур ТОТЭ по сравнению с другими аналогичными типами ZrO_2 - Sc_2O_3 твердых растворов [5]. На вырезанные мембраны, диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм, из монокристалла последовательно методом трафаретной печати наносили анодные слои, защитный слой GDC (диоксид церия допированный гадолинием) и исследуемый катодный материал. Отжиг каждого слоя производился отдельно, условия режимов отжига этих слоев подбирали исходя из оптимизации функциональных характеристик.

На основе монокристаллических твердых электролитов изготовлены модельные образцы ТОТЭ электролит-несущей конструкции с катодом $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, изучены их вольтамперные характеристики. Найдено, что величина снимаемой удельной мощности составила ~ 160 мВт/см² при температуре 800⁰С. Испытания под стационарной токовой нагрузкой 94 мА/см² показали, что образцы ТОТЭ в течение 140 часов демонстрируют

стабильность снимаемой с элемента мощности равной 74 мВт/см².

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН

Литература

- [1] S. Hashimoto, H. Iwahara, “Structural thermal and electrical properties of Ce-doped SrMnO₃”, *J. Electroceram.* vol. 4, pp. 224-231, (2000).
- [2] I.P. Marozau, V.V. Kharton, A.P. Viskup, J.R. Frade, V.V. Samakhval, “Electronic conductivity, oxygen permeability and thermal expansion of Sr_{0.7}Ce_{0.3}Mn_{1-x}Al_xO_{3-δ}”, *J. Eur. Ceram. Soc.* vol.26, pp 1371-1378, (2006).
- [3] A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, “Mixed conductivity, stability and electrochemical behavior of perovskite-type (Sr_{0.7}Ce_{0.3})_{1-x}Mn_{1-y}Cr_yO_{3-δ}”, *Solid State Ionics*, vol.179, pp. 2181-2191, (2008).
- [4] I. Kuritsyna, V. Sinitsyn, A. Melnikov, Yu. Fedotov, E. Tsipis, A Viskup., S. Bredikhin, V. Kharton “Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-d}”, *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 349-353, (2014).
- [5] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova «Structure and conductivity of yttria and scandia doped crystals, grown by skull melting» *J Am Ceram Soc.*; vol.100, pp.5536–5547, (2017).

Оптимизация изготовления элементов для ТОТЭ.
Составы слоёв и режимы спекания

Е.Ю.Лапушкина, Е.В.Шубникова, Е.С.Тропин, А.П.Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, 630090
Новосибирская обл., Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия*

Optimization of elements fabrication for SOFC.
Layer compositions and sintering conditions

Е.У.Lapushkina, Е.V.Shubnikova, Е.S.Tropin, А.P.Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090 Novosibirsk region,
Novosibirsk, Kutateladze 18, Russia*

e-mail: elapushkina@solid.nsc.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.96

Выделение побочных продуктов в атмосферу как при добычи, так и при обработке нефти и газа ведет к ухудшению экологической ситуации в стране. Повышение уровня CO₂ в атмосфере и как следствие парниковый эффект стал по-настоящему важной мировой проблемой за последние 10 лет. Вот почему переход на альтернативные источники энергии является глобальной задачей на сегодняшний день. Развитие водородной энергетики — это вклад в будущее России.

Объектом исследования в настоящей работе являются микротрубчатые твердооксидные топливные элементы для электрохимических генераторов нового поколения. Цель работы заключается в разработке оптимизированных методик изготовления единичных элементов высокотемпературных топливных элементов (ТЭ), а также отработка методики спекания бездефектных покрытий анодного функционального слоя (АФС), электролитического слоя (ЭС), буферного слоя (БС), катодного функционального (КФС) и катодного токосъемного слоя (КТС). В ходе выполнения работы были синтезированы и исследованы керамические композиты состава NiO/YSZ. Анодные заготовки были получены методом фазовой инверсии из смеси NiO/YSZ, полисульфона и пирролидона методом экструзии через фильеру в дистиллированную воду. Оптимальный подобранный диаметр фильеры 4 мм. Последовательное нанесение слоев проводилось методом dip-coating со скоростью 150 мм/с.

Исследования показали, что температура спекания 1400 - 1450 °С позволяет получать элементы ТОТЭ с высокими механическими свойствами сохраняя необходимую пористость образца. Температурный режим был подобран, учитывая разный состав каждого слоя и наличие органической связки в пастах. Таким образом, анодная заготовка отжигалась при 1200 °С, для спекания АФС и ЭЛ слоев необходимо повышение температуры до 1300 °С, БС спекается при 1400 °С, для КФС и КТС на основе LSCF температура должна быть не выше 1200 °С. Повышение температуры спекания выше 1450 °С ведет к уплотнению АФС, что затруднит подвод газов при работе ТОТЭ. Микроструктура полученного элемента ТОТЭ представлена на Рисунке 1. Все слои плотно спечены, сохраняя необходимую толщину и пористость.

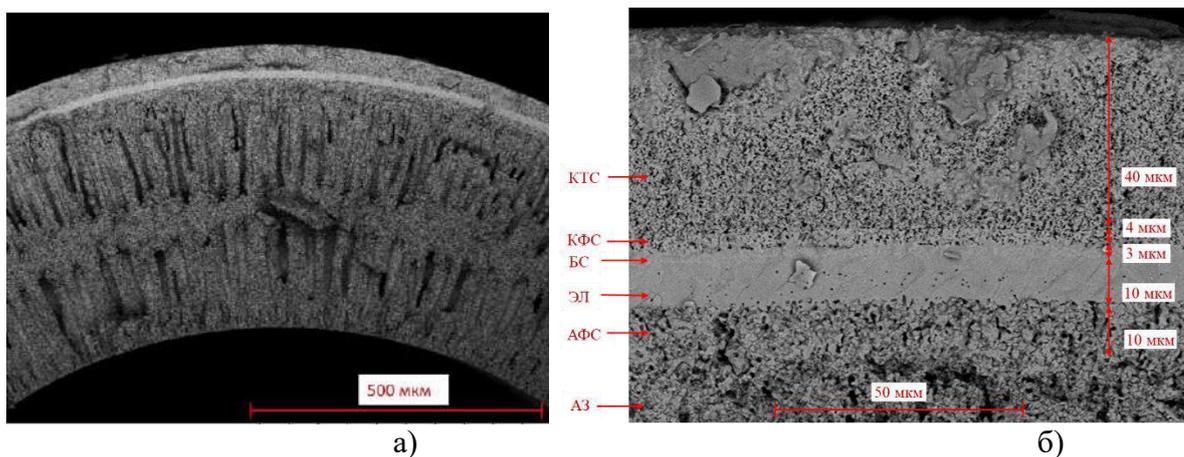


Рисунок 1 – а) микроструктура поперечного сечения анодной заготовки МТ из Ni-YSZ (РЭМ) с 5 слоями, $\times 180$, б) толщина слоев при скорости вытягивания 150 мм/с, $\times 1500$.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ2021 «Формирование научно-технологического задела по созданию энергоустановки, совмещенной скаталитическим риформером и сочетающей компактность, высокую эффективность и быстроту запуска.» №21-79-30051

Литература

[1] Mohamad Fairus Rabuni, Tao Li, Puvich Punmeechao, Kang Li « Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MTSOFC)», Journal of Power Sources, vol.384, 287-294, (2018).

Протонная проводимость и ее изменения как проявление особенностей атомной и реальной структуры кристаллов-суперпротоновиков

И.П.Макарова¹, Е.В.Селезнева¹, А.Л.Толстикова¹, Р.В.Гайнутдинов¹, А.Л.Васильев¹, В.А.Коморников¹, В.В.Гребенев¹, И.А.Малышкина²

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д. 59*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

Proton conductivity and its changes as a manifestation of the features of the atomic and real structure of superprotonic crystals

I.P.Makarova¹, E.V.Selezneva¹, A.L.Tolstikhina¹, R.V.Gainutdinov¹, A.L.Vasil'ev¹, V.A.Komornikov¹, V.V.Grebenev¹, I.A.Malyshkina²

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, Leninsky prospect 59*

²*Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskiye Gory 1*

e-mail: makarova@ns.crys.ras.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.97

Увеличивающееся энергопотребление во всем мире стимулирует активность, направленную на развитие энергоэффективных технологий и поиск новых материалов с требуемыми характеристиками. Кристаллы-суперпротоновики, общую формулу которых можно записать $M_mH_n(АO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), вызывают интерес с точки зрения расширения существующих представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства кристаллических материалов и в тоже время как перспективные материалы для разработок в области водородной энергетики, создания различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую. Внимание к этим кристаллическим материалам связано с их уникальными свойствами и, прежде всего, с регистрируемой в диапазоне умеренных температур 300–500 К высокой протонной проводимостью порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Исследованию этих соединений посвящено большое количество публикаций, включая разделы в обзорах, анализирующих материалы с протонной проводимостью [см., например, 1, 2].

К настоящему времени это семейство объединяет соединения $MNAO_4$, $M_3H(АO_4)_2$, $M_4H_2(АO_4)_3$, $M_5H_3(АO_4)_4 \cdot yH_2O$, $M_9H_7(АO_4)_8 \cdot H_2O$, а также твердые растворы и композиты на их основе. Проводимость кристаллов-суперпротоновиков обусловлена их структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей, обеспечивающей дополнительные позиции и возможность перемещения протонов [3], что делает эти материалы уникальными в классе протонных проводников.

Для получения соединений с улучшенными характеристиками требуются детальные исследования структурных механизмов протонной проводимости и физико-химических процессов, протекающих в кристаллах-суперпротонониках при различных температурах и влажности окружающей среды. Существенным образом влияют на физико-химические свойства и измеряемые параметры реальная структура кристаллических материалов, особенно их поверхностных слоев, которые формируются в процессе роста или при

воздействии окружающей среды и могут иметь значительные отличия от «идеального» строения. С точки зрения практических применений и создания многослойных сборок, включающих суперпротонные соединения в виде монокристаллов или порошков, несомненную важность наряду с атомной структурой имеют данные о строении их поверхности и происходящих процессах на границах разделов.

Применение комплекса физических методов, включающего структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую, атомно-силовую и электронную микроскопию, диэлектрическую спектроскопию, способствует получению надежных экспериментальных данных и решению задач по установлению закономерных связей между атомным строением, составом и свойствами кристаллов–суперпротоников [3-7], что является необходимым условием для создания новых функциональных материалов.

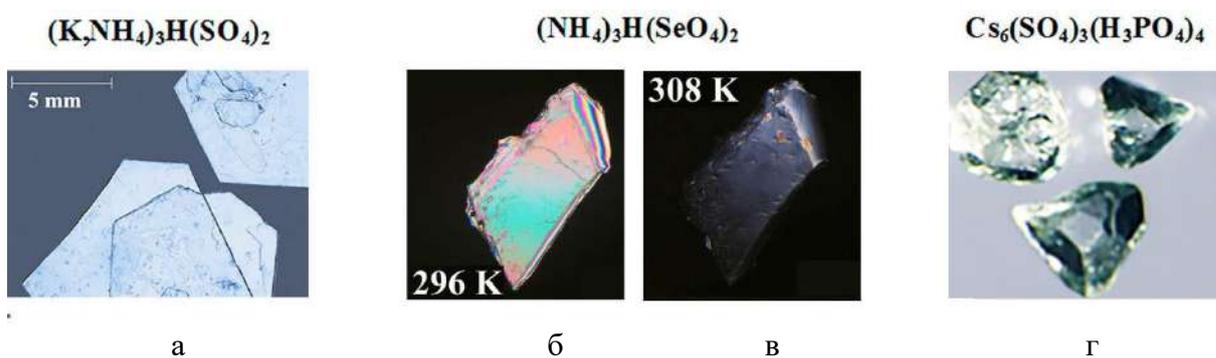


Рисунок 1 – Монокристаллы $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ (а), $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при 296 К (б) и 308 К (в) (микрофотографии образцов до и после суперпротонного фазового перехода в поляризованном свете) и $Cs_6(SO_4)_3(H_3PO_4)_4$ (г).

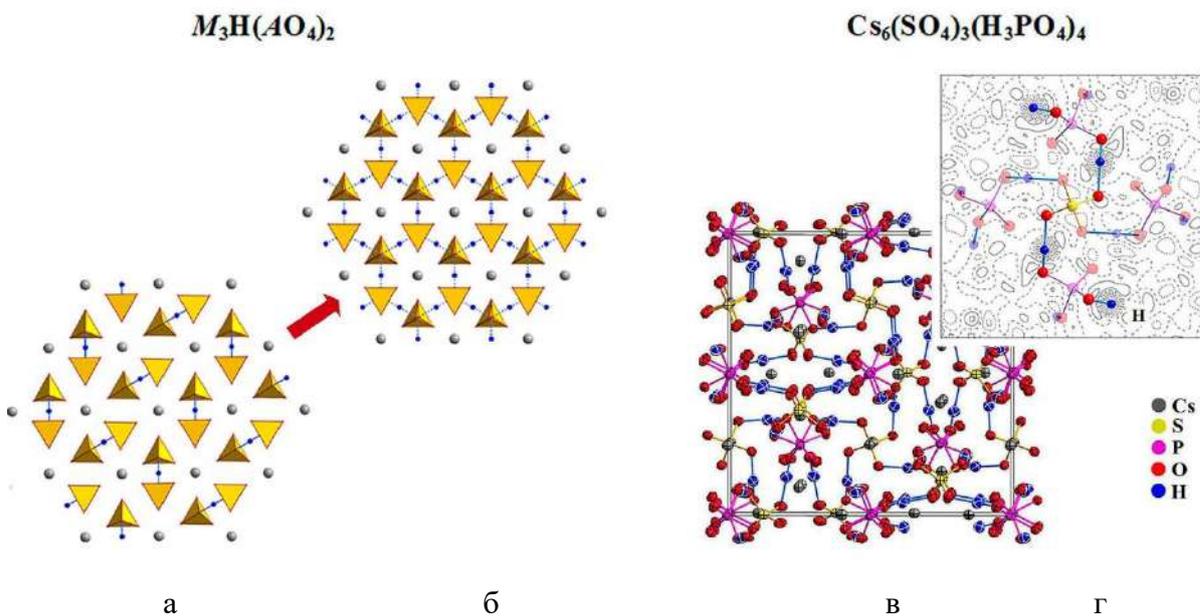


Рисунок 2 – Системы водородных связей в кристаллах $M_3H(AO_4)_2$ до (а) и после (б) суперпротонного фазового перехода, а также в кристаллах $Cs_6(SO_4)_3(H_3PO_4)_4$ (в, г) по данным структурного анализа с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов.

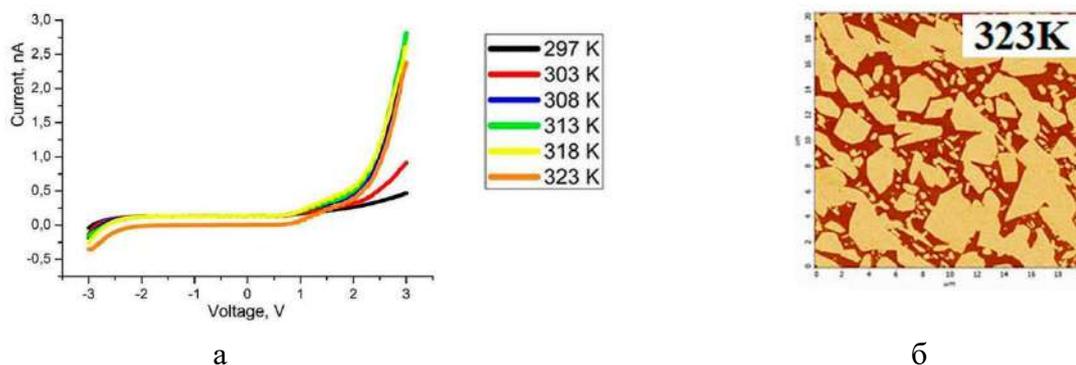


Рисунок 3 – Монокристаллические образцы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$:

полученные с использованием атомно-силовой микроскопии, включая ее электрические методики, локальные вольт-амперные характеристики, подтверждающие переход в фазу с суперпротонной проводимостью при $T \approx 308$ К (а),

а также полученное методом микроскопии пьезоэлектрического отклика изображение участка поверхности кристалла (001) размером 20×20 мкм², формирующейся на свежем сколе при нагреве на воздухе, демонстрирующее происходящие на поверхности твердофазные химические реакции и образование слоя фаз переменного состава (б).

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

- [1] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ (2010). Т. 2. 1000 с.
- [2] P. Colombari “Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches”, *Solid State Ionics*, vol. 334, pp. 125–144 (2019).
- [3] И.П. Макарова «Суперпротоники – кристаллы с перестраиваемыми водородными связями», *Физика твердого тела*, т. 57, № 3, с. 432-439 (2015).
- [4] E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malysheva, N.D. Gavrilova, V.V. Grebenev, V.K. Novik, V.A. Komornikov “New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: cation replacements as the alternative to temperature increase”, *Acta Cryst. B*, vol. 73, pp. 1105-1113 (2017).
- [5] И.А. Малышкина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, Н.Д. Гаврилова «Диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при малых концентрациях калия», *Вестник Московского университета, серия 3: физика, астрономия*, т. 4, с. 52-58. (2019).
- [6] I. Makarova, E. Selezneva, L. Canadillas-Delgado, E. Mossou, A. Vasiliev, V. Komornikov, A. Devishvili “Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ ”, *Acta Cryst. B*, vol. 77, pp. 266-274 (2021).
- [7] R.V. Gainutdinov, E.V. Selezneva, I.P. Makarova, A.L. Vasil'ev, A.L. Tolstikhina “Microscopic studies of the surface layer of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystals subject to phase transformations”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, pp. 100952-1-9 (2021).

Получение методом прямой печати с лазерной постобработкой анода NiO/SDC для ТОТЭ и исследование его микроструктуры

И.А.Мальбахова, А.С.Багишев, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков

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

Fabrication of NiO/SDC anode for SOFC by direct printing using laser treatment and investigation of its microstructure

I.A.Malbakhova, A.S.Bagishev, A.V.Vorobyev, T.A.Borisenko, A.I.Titkov

ISSCM SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze, 18

e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.98

В настоящее время из-за ухудшения состояния окружающей среды и истощения запасов ископаемого топлива активно набирает популярность тренд на альтернативную низкоуглеродную энергетику. Водород признан перспективным материалом для создания альтернативной энергетики ввиду безвредности для окружающей среды, высокой плотности энергии на единицу веса [1]. Для преобразования химической теплоты сгорания топлива и, в частности, водорода в электричество используются топливные элементы (ТЭ), и, в частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), отличающиеся высоким КПД и низким уровнем выбросов по сравнению с классическими процессами сжигания топлива. Энергетические системы на основе ТЭ позволяют использовать множество приложений с различными уровнями мощности, от ватт до мегаватт, благодаря их гибкости в выборе топлива и высокому качеству производимого тепла [2].

Одним из ключевых факторов, ограничивающих текущее развитие ТОТЭ, является технологическая сложность производства. Производство ТОТЭ является многостадийным процессом, что требует больших временных и денежных затрат и не обеспечивает должной воспроизводимости. Кроме того, точные геометрические размеры и сложная микроструктура, которая требуется для обеспечения высоких электрохимических характеристик, а также большая удельная поверхность, необходимая для увеличения массопереноса и минимизации различных поляризационных потерь, не могут быть получены методами изготовления ТОТЭ, такими как литье и экструзия. С ростом спроса на рынке и технологического развития промышленности аддитивные технологии (АТ) в последнее десятилетие активно применяются для производства элементов ТОТЭ. Уникальные возможности 3D-печати, такие как высокая автоматизация процесса, низкие потери материала в процессе изготовления, возможность программируемого изготовления деталей со сложной иерархичной структурой, позволяют значительно облегчить как технологический процесс изготовления ТОТЭ, так и улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики топливных элементов [3].

Несмотря на то, что существует достаточное количество работ, посвященных печати электролит-несущего ТОТЭ, в литературе почти не представлено работ по 3D-формированию анод-несущего ТОТЭ. При этом, в настоящий момент при разработке конкурентоспособных ТОТЭ предпочтение отдается анод-несущим топливным элементам ввиду низких омических потерь, связанных толщиной электролита, что позволяет снизить рабочую температуру и повысить производительность. Более низкая рабочая температура значительно снижает деградацию (связанную с коррозией вспомогательного оборудования для доставки реагентов и неблагоприятным воздействием на ячейку), тем самым

увеличивая срок службы топливного элемента [4].

В данной работе было проведено послойное формирование несущего анода методом прямой печати с последующей лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер. Прямая струйная печать – это метод, основанный на капельном инжектировании дозирующей головкой суспензий или чернил для последовательного слоя или послойном формировании трехмерного объекта. В качестве материала для изготовления анода в работе использовали композит NiO/SDC. Оксид церия, допированный оксидом самария (SDC), отличается высокой проводимостью и стабильностью к CO₂ и H₂O, и поэтому признан ведущим электролитным материалом для использования в средне- и низкотемпературных ТОТЭ. Использование кермета на основе никеля (который возникает во время эксплуатации ТОТЭ при восстановлении NiO) и CGO позволяет достичь достаточной электронной проводимости для избегания электрических потерь. Кроме того, введение SDC предотвращает спекания частиц Ni и позволяет выравнивать коэффициент теплового расширения между анодным и электролитным слоями [3].

В этом исследовании был разработан состав пасты для печати ТОТЭ-анода на основе наноразмерных оксида никеля и оксида церия, стабилизированного оксидом самария, для струйной 3D-печати последующим лазерным и термическим спеканием. Были определены параметры анодной пасты, такие как распределение частиц по размерам, вязкость. Была произведена печать образца анода для ТОТЭ с помощью лабораторного 3D-принтера, оборудованного дозирующей системой для струйной печати и модулем для лазерной обработки. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых объектов с использованием разработанной керамической пасты. Полученные образцы были изучены комплексом физико-химических методов для определения морфологических и структурных характеристик.

Литература

- [1] K. Kamlungsua, P.-C. Su, S.H. Chan, “Hydrogen Generation Using Solid Oxide Electrolysis Cells”, *Fuel Cells*, vol.20, N6, pp.644–649, (2020).
- [2] R. Peters, R. Deja, M. Engelbracht, M. Frank, V.N. Nguyen, L. Blum, D. Stolten, “Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation”, *J. Power Sources*, vol.328, pp.105-113, (2016).
- [3] A. Shahzad, I. Lazoglu, “Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges”, *Composites Part B*, vol.225, pp.109249, (2021).
- [4] M. Buccheri, A. Singh, J.M. Hill, “Anode versus electrolyte-supported Ni-YSZ/YSZ/Pt SOFCs: Effect of cell design on OCV, performance and carbon formation for the direct utilization of dry methane”, *J. Power Sources*, vol.196, N 3, pp.968, (2011).

Pt/(SnO₂/C) и PtSnNi/C катализаторы для реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов

Д.К.Мауэр, С.В.Беленов

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, Россия,

Pt/(SnO₂/C) and PtSnNi/C catalysts for oxygen electroreduction and alcohol electrooxidation reactions.

D.K.Mauer, S.V.Belenov

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

e-mail: dmitrymauer93@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.99

Работа низкотемпературных топливных элементов основана на электрохимических реакциях окисления восстановителя, например, водорода или метанола, и восстановления окислителя (O₂), протекающих на поверхности катализатора. Активность и стабильность таких катализаторов зависят, прежде всего, от их состава и строения [1]. Особый интерес представляет катализатор, состоящий из наночастиц платины нанесённых на композиционный носитель SnO₂/C, обладающий высокой стабильностью и достаточной электронной проводимостью. Наноразмерная структура кристаллов SnO₂, определяющая высокую удельную поверхность оксида, влияет на свойства и работоспособность различных материалов и устройств, созданных с использованием этого материала: газовых сенсоров, фотосенсоров, фотокатализаторов, антистатических покрытий, сенсibilizированных красителей, солнечных элементов и др. [2]. Однако на основании анализа литературных данных можно сделать вывод, что следующим этапом в разработке катализаторов окисления этанола и метанола являются триметаллические платиносодержащие материалы [3-5]. Например, авторы [3] описывают синтез PtSnNi/C катализаторов окисления этанола (РОЭ) и отмечают их высокую активность и перспективы дальнейшего использования. Целью данной работы было получение наноструктурированных композиционных носителей «оксид металла/углерод», двух- и трехкомпонентных платиносодержащих катализаторов на их основе, а также исследование характеристик таких катализаторов для реакции электровосстановления кислорода и окисления метанола (ПОМ) и этанола (РОЭ).

Исходные носители получали путем электроосаждения металлов на углерод, находящийся в суспензии [6]. Для получения SnO₂/C материалов использовали сульфатный электролит оловянирования следующего состава: SnSO₄ - 0,25 моль/л; H₂SO₄ - 0,1 моль/л. Для осаждения олова и никеля использовали смешанный электролит, используемый для осаждения сплава SnNi на неподвижном электроде следующего состава: SnCl₂, NiCl₂ - по 0,25 моль/л, NH₄F - 0,14 моль/л. Электроосаждение проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании для сохранения однородности системы. По результатам предварительного исследования различных токовых режимов электроосаждения металлов были выбраны два режима: 9А в течение 3,7 минут и 1,6А в течение 21 минуты. Катализаторы Pt/SnO₂/C и PtSnNi/C были синтезированы с использованием тетрагидридобората натрия в качестве восстановителя. Композиционные материалы получили название PSC для катализаторов Pt/SnO₂/C и PNSC для катализаторов PtSnNi/C.

Электроосаждение Sn и совместное электроосаждение Sn и Ni на высокодисперсный углеродную сажу Vulcan XC-72 использовали для получения композиционных носителей сложного состава, содержащих от 14 до 35 % олова и никеля. Катализаторы, содержащие около 20 масс. % были синтезированы методом химического восстановления платины в жидкой фазе как это было описано ранее. Были получены материалы со средним размером кристаллитов Pt от 2,2 до 3,8 нм по данным РФА. В отличие от рентгенограмм носителей, для платиносодержащих катализаторах PSC и PNSC отсутствуют пики фаз Sn, Ni, NiO и Ni(SnOH)₆, что может быть связано с растворением или превращением фаз в процесс химического осаждения платины. Рентгенограммы катализаторов PtNiSn/C характеризуются значительным сдвигом максимумов отражения платины в сторону больших углов 2θ по сравнению с чистой платиновой фазой, что свидетельствует об образовании наночастиц твердого раствора PtNi или PtSnNi в процессе синтеза, по-видимому, из-за различий в механизме окисления этих спиртов. Коммерческие катализаторы PtRu/C и синтезированные PtSnNi/C серии PNSC более активны в реакции окисления метанола, чем материалы Pt/(SnO₂/C). В то же время, по результатам хроноамперометрии, катализаторы PNSC демонстрируют на 12 - 30% более высокую активность в окислении метанола при потенциале 0,6 В по сравнению с коммерческим катализатором PtRu/C (рис.1). Кроме того, они менее подвержены отравлению промежуточными продуктами окисления метанола. В то же время катализатор PtRu/C демонстрирует на 40-50 мВ меньший потенциал начала окисления метанола по сравнению с триметаллическими катализаторами серии PNSC. С другой стороны, полученные катализаторы PtSnNi/C проявляют значительно более высокую активность по всем параметрам, чем коммерческий катализатор PtRu/C в окислении этанола (рис. 2).

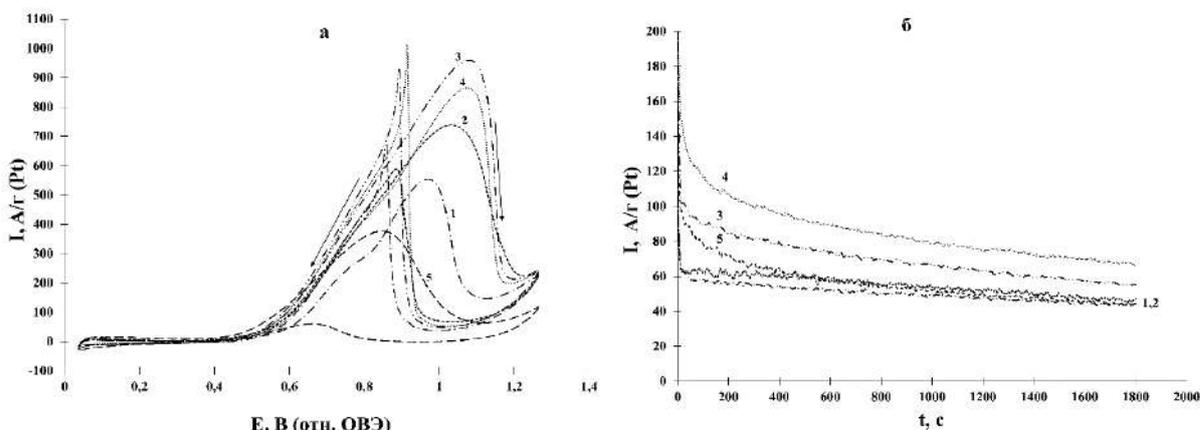


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0,6 В (b) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0,1 М раствор HClO₄ с добавкой 0,5 М CH₃OH. Атмосфера Ar.

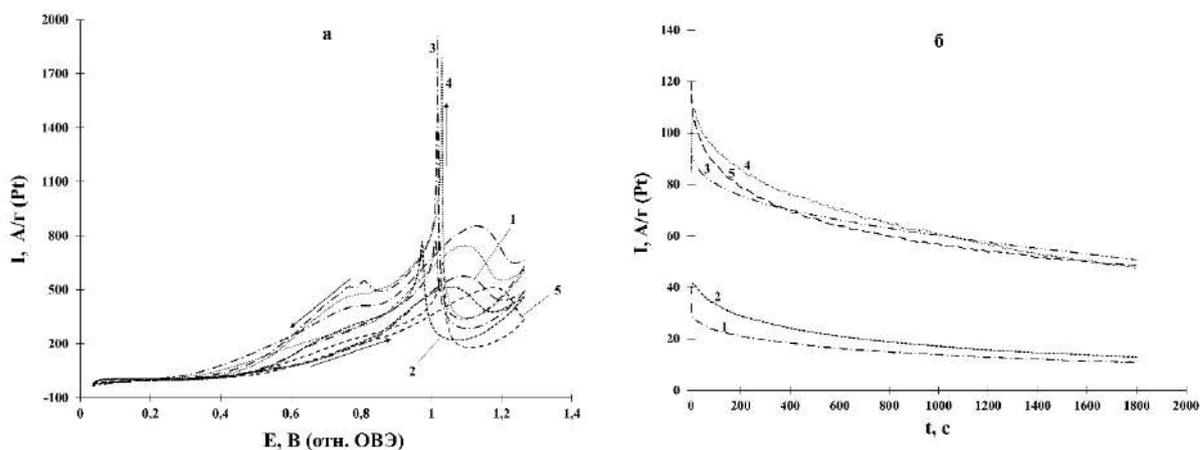


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (b) для 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит – 0,1 М раствор HClO₄ с добавкой 0,5 М C₂H₅OH. Атмосфера Ar.

Высокая активность трехкомпонентных катализаторов PtNiSn/C в электроокислении спиртов может быть обусловлена сочетанием промотирующего действия добавки никеля на каталитическую активность платины и облегчения адсорбции гидроксильных групп на включениях олова или оксиде олова. наночастицы. Таким образом, триметаллические катализаторы весьма перспективны для использования в спиртовых топливных элементах. Большой интерес представляют дальнейшие исследования по оптимизации состава и структуры таких материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Литература

- [1] Ioroi, T. Siroma, Z. Yamazaki, S. and Yasuda, K., «Electrocatalysts for PEM Fuel Cells Advanced» *Energy Mater*, vol. 9, N 23, 1801284. (2018)
- [2] Saha, M.S. Li, R., Cai, M. Suna, X. «High Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on SnO₂ Nanowire-Based Electrodes» *Electrochem. Solid- State Lett.*, 2007, vol. 10, N8, pp. 130-133 (2007).
- [3] Parreira, L.S. da Silva, J.C.M. D’Villa-Silva, M., Simões, F.C. Garcia, S. Gaubeur, I. Cordeiro, M.A.L. Leite, E.R., and dos Santos, M.C. «PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study» *Electrochim. Acta*, vol. 96, pp. 243-252. (2013).
- [4] Bonesi, A. Garaventa, G. Triaca, W. Castroluna, A. «Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation» *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, N13, pp. 3499-3501 (2008).
- [5] Parreira, L.S. Antoniassi, R.M. Freitas, I.C. de Oliveira, D.C. Spinacé, E.V. «Camargo, P.H.C., and dos Santos, M.C., MWCNT-COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability» *Renewable Energy*, vol. 143, pp. 1397-1405 (2019).
- [6] Mauer, D.K. Belenov, S.V. Skibina, L.M. Guterman, V.E. Composite Pt/(SnO₂/C) and PtSnNi/C Catalysts for Oxygen Reduction and Alcohol Electrooxidation Reactions *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.57, N8, pp. 898 - 910 (2021).

Разработка эффективного катодного дизайна для трубчатого элемента на основе несущего твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

**Е.Ю.Пикалова^{1,2}, К.С.Шубин¹, Н.С.Пикалова^{2,3}, С.М.Береснев¹,
Н.М.Богданович¹**

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137 г. Екатеринбург, ул. Академическая 20*

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

³*Институт металлургии УрО РАН, 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101*

Development of an efficient cathode design for a tubular cell based on a supporting solid electrolyte $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

E.Yu.Pikalova^{1,2}, K.S.Shubin¹, N.S.Pikalova^{2,3}, S.M.Beresnev¹, N.M.Bogdanovich¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137 Yekaterinburg, 20 Akademicheskaya st.*

²*Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, 19 Mira st.*

³*Institute of Metallurgy, UB RAS, 620016 Yekaterinburg, 101 Amundesen st.*

e-mail: e.pikalova@list.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.100

Разработки современных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) ориентированы на снижение рабочей температуры. Материалы на основе оксида церия, обладающие высокой ионной проводимостью в среднетемпературном интервале 600 – 750 °С, термодинамически стабильные в присутствии паров воды и углеводородов и химически совместимые с широким рядом оксидных электродов весьма привлекательны к использованию в ТОТЭ нового поколения в качестве электролитов. Одна из существенных проблем использования цериевых электролитов в качестве электролитных мембран заключается в том, что при низких парциальных давлениях кислорода происходит частичное восстановление церия, что приводит к появлению электронной проводимости в материале и может вызывать внутреннее замыкание в ТОТЭ. Снижение рабочей температуры приводит к снижению восстановления церия, однако при этом возникает проблема увеличения омического сопротивления электролита, особенно несущего. Достижение при низкой температуре необходимого уровня ионной проводимости монодопированных твердых растворов на основе CeO_2 , например, допированного гадолинием (GDC) или самарием (SDC), возможно только при условии использования высокочистых реактивов и технологий, позволяющих избежать загрязнений, скапливающихся на границах зерен готовой керамики. В ряде работ показано, что со-допирование традиционных электролитов на основе CeO_2 катионами щелочноземельных элементов приводит не только к увеличению электропроводности за счет увеличения концентрации кислородных вакансий и нейтрализации зернограницных примесей, но и улучшает спекаемость керамики и дает эффект расширения электролитической области, а также дает возможность использовать для синтеза простой, легко масштабируемый твердофазный метод [1]. Следует отметить, что при функционировании ТОТЭ в средне и низкотемпературном интервале необходим также подбор электродных материалов, сохраняющих высокие характеристики при существенном снижении рабочей температуры. Для применения в качестве катода перспективными в этом плане являются перовскитные материалы со смешанной проводимостью (МИЕС) и композитные катоды, активированные оксидом висмута и/или празеодима [2]. При использовании трубчатого дизайна также необходима

организация эффективного токосъема.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава катода на характеристики трубчатого элемента на основе CeO_2 , со-допированного катионами Sm^{3+} и Sr^{2+} . Электролит $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SSDC) был получен методом двухступенчатого твердофазного синтеза. Материал был однофазный, кубической структуры (Fm-3m) с параметром решетки $a = 5.445 \text{ \AA}$. Формирование трубчатых элементов длиной 100 мм, внешним диаметром 10 мм и толщиной стенки 300 мкм проводили методом каландрования. Применение стронция в качестве со-допанта позволило получить газоплотные трубки при спекании в течении 3 часов при 1550°C . Для испытаний в режиме ТОТЭ трубку разрезали на сектора длиной 1 см и на полученные элементы наносили в качестве анода платину с ее последующим припеканием при 1100°C , 1 час (внутренняя поверхность трубки, площадь электрода $\sim 2 \text{ см}$), с внешней стороны трубки наносили двухслойные катоды различного состава. Результаты аттестации материалов катодных слоев с условиями их синтеза представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Материалы композитных катодов

Состав	Обозначение	T ₁ °C/ t (ч)	T ₂ °C/ t (ч)	Простр. группа	Параметры решетки, Å	Удельн. поверхн., м ² /г
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (ss -твердофазный)	LNF _{ss}	1150/2	1250/5+ 1270/5	R3C	a = b = 5.507; c = 13.252	1.6
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (p-Печини)	LNF _p	-	900/6	R3C	a = b = 5.522; c = 13.302	5.5
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	LSFC _{ss}	950/2	1230/5	R3C	a=b=5.472; c=13.451	2.6
$\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ (chem-сжигание нитратов)	EDB _{chem}	-	650/3	Fm-3m	a=5.508	1.55
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	SDC _{chem}	700/8	1100/8	Fm-3m	a=5.434	12.2

В качестве тестового образца был изготовлен элемент с катодом из платины, припеченным при температуре 1100°C , 1 час. При подготовке трубчатого образца к измерениям, крышка из аналогичного электролита на основе CeO_2 была приварена с одной его стороны на высокотемпературное стекло при 1100°C с выдержкой 20 минут. После припекания электродов, образец открытой стороной устанавливали на керамический клей Aremco 571 на конце измерительной ячейки на основе трубки из электролита YSZ с нанесенным на нее электрохимическим датчиком для контроля парциального давления кислорода. Для улучшения герметизации поверх клея Aremco 571 наносили стекло с последующей сваркой при 930°C , 10 минут. Также была проведена активация платиновых электродов растворами нитратов церия (анод) и празеодима (катод). При измерениях водород и воздух подавались через увлажнитель со скоростью 4 и 6 л/ч, соответственно. Общий вид измерительной ячейки показан на Рисунке 1а. Вольт-амперные характеристики в режиме ТОТЭ, перенапряжение электродов и омическое падение напряжения определялись методом прерывания тока. На лабораторном стенде для этого использовался источник-измеритель Keysight B2901A Source/Measure Unit (SMU) и осциллограф R&S RTM3004 под управлением программы написанной на LabView. Измерения ВАХ в 4-х проводном режиме проводились на SMU B2901A, который также управлял внешним ключом на полевом транзисторе. Данный внешний ключ, через который протекал ток ТОТЭ, служил для создания серии из нескольких прерываний тока на 100 мкс через 2000 мс, при этом длина фронта обрыва тока не превышала 0.2 мкс.

Максимум мощности 126 мВт/см^2 для ячейки с полностью платиновыми электродами получен при 700°C при значении напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) 720 мВ. С применением оксидных катодов первый эксперимент был проведен с двухслойным катодом с функциональным слоем $50\text{LNF}_p\text{-}50\text{EDB}_{\text{chem}}$ ($T_{\text{прип}}=800^\circ\text{C}$, 2ч) и коллектором $87(\text{LNF}_p+\text{LNF}_{\text{ss}})\text{-}10\text{EDB}_{\text{chem}}\text{-}3\text{CuO}$ ($T_{\text{прип}}=780^\circ\text{C}$, 2ч). Под катод был на всю поверхность трубки нанесен подслой EDB_{chem} толщиной 30 мкм ($T_{\text{прип}}=850^\circ\text{C}$, 10 ч) Предполагалось, что

добавка висмута в коллектор окажет активирующее воздействие на функциональный слой, в то же время подслоем электролита на основе висмута может выполнить функцию блокирующего слоя для электронного тока в электролите. По результатам эксперимента, не смотря на небольшое увеличение НРЦ до 790 мВ, полученная мощность ячейки достигла всего 49 мВт/см². Это может объясняться тем, что из-за более низкой температуры припекания и, вследствие этого, низкой слоевой проводимости оксидного катода эффективность токоотбора снижается и эффективная площадь электрода падает. Таким образом, следует принимать дополнительные меры к организации токоотбора, отказавшись от простого коаксиального расположения платиновой проволоки по центру измеряемого трубчатого элемента (Рисунок 1б). Для следующего измерения блокирующий слой с висмутом не наносили, использовали более активный катод с функциональным слоем 50LNF_p-50SDC_{chem} (T_{прип}=1000°C, 2 часа), увеличив температуру припекания коллектора до 900°C и, следовательно, его слоевую проводимость. При этом мощность и НРЦ элемента при 700°C составили 84 мВт/см² и 810 мВ. Следующий эксперимент проводили с композитным катодом на основе МIEC материала 60LSFC-40SDC_{chem}(T_{прип}=1000°C, 2 часа) с аналогичным коллектором, что позволило увеличить достигаемую при 700°C мощность до 97 мВт/см² и, при активации электрода солями празеодима, до 212 мВт/см² при НРЦ 808 и 832 мВ, соответственно. Следует отметить, что увеличение активности электрода сказывается и на увеличении значения НРЦ ячейки. При увеличении рабочей температуры элемента мощность увеличивается незначительно – 244 и 248 мВт/см² при 750 и 800°C, при этом наблюдается падение значения НРЦ (779 и 726 мВ), а, следовательно, эффективность использования топлива (Рисунок 1 в). Таким образом, оптимальная рабочая температура разработанного элемента 700 – 750°C. Достигнутые показатели для разработанного электрода превышают таковые для базовой ячейки с полностью платиновыми электродами. Для дальнейшей оптимизации элемента и снижения его стоимости необходима разработка эффективного дизайна анода.

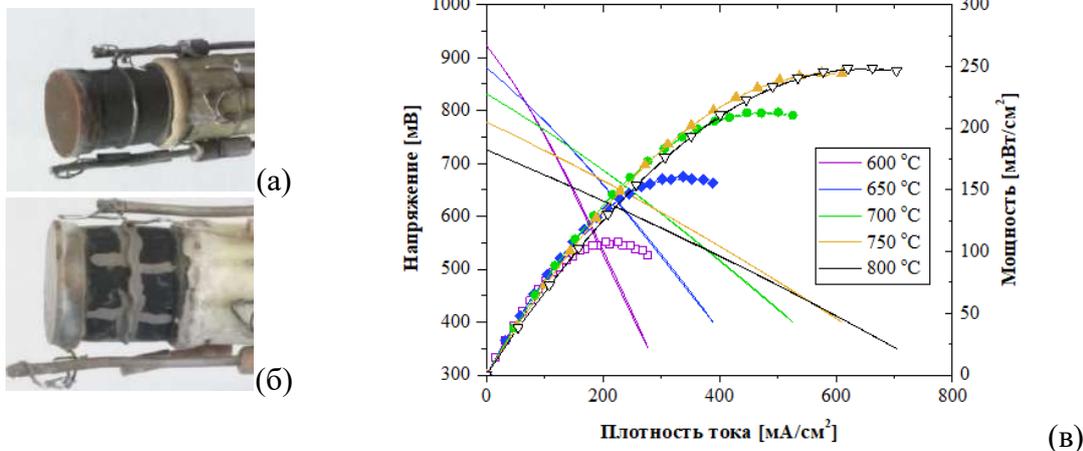


Рисунок 1 Вид измерительной ячейки с платиновым (а) и оксидным (б) катодом; вольт-амперные характеристики ТОТЭ с активированным двухслойным катодом 60LSFC-40SDC_{chem} /87(LNF_p+LNF_{ss})-10EDB_{chem}-3CuO

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00151.

Литература

- [1] Е.Ю. Пикалова, Е.Г. Калинина, “Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью.” *Успехи химии*, т.90, вып.6, стр. 703–749 (2021).
- [2] E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, A. Khrustov, A. Farlenkov, D. Bronin, “Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs.” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.46, N72, pp.35923–35937 (2021).

Особенности фазообразования и кристаллической структуры сложных оксидов в системе $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$

Б.В.Политов, П.А.Баженова, А.Ю.Сунцов

ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д.91

Phase formation and crystal structure peculiarities of complex oxides in $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ system

B.V.Politov, P.A.Bazhenova, A.Yu.Suntsov

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

e-mail: politoffboris@yandex.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.101

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых функциональных материалов для электрохимических устройств, в частности для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В свою очередь, ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов (ПП ТОТЭ) на сегодняшний день являются наиболее эффективными электрохимическими устройствами в своем классе. При использовании таких элементов происходит упрощение конструкции всего устройства, снижение рабочих температур до 400–750°C, увеличение срока эксплуатации. Но для ТОТЭ с протонпроводящими электролитами нужны подходящие материалы катодов, обладающие хорошими электрокаталитическими, термомеханическими свойствами и т.н. “тройной” проводимостью (кислород-ионной, электронной и протонной). В этой связи, особый интерес для исследователей представляют собой слоистые кобальтиты бария $A'\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где A' – редкоземельный элемент. Данные соединения обладают высокой ионной и электронной проводимостью, а также хорошей электрокаталитической активностью. По литературным данным известно, что кобальтиты $A'\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ эффективны в качестве катодов для ПП ТОТЭ, что ряд авторов интерпретирует как свидетельство существования протонной проводимости в рассматриваемых материалах [1]. В свою очередь, перенос протонов в твердых телах напрямую связан с обратимыми процессами гидратации. Однако существование последней в оксидах $A'\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ остается предметом дискуссий [2].

Как известно, допирование двойных перовскитов $A'\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по А- и В-подрешетке позволяет регулировать их физико-химические свойства. Так, в работе [3] показано, что одновременное замещение атомов бария на кальций, а кобальта на цинк в кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ повышает его эффективность в качестве катода для ПП ТОТЭ. Введение цинка, обладающего меньшей электроотрицательностью (1,66) по сравнению с кобальтом (1,75), предположительно способствует увеличению степени гидратации из-за увеличения электронной плотности вокруг ионов Zn^{2+} . Такие центры внутри кристаллической решетки оксидного материала могут связывать протоны, которые затем уже образуют гидроксильные группы, которые обуславливают наличие протонной проводимости в кобальтите. Кроме того, более высокая основность оксидов цинка создает благоприятные условия для интенсификации процессов протонирования в кобальтитах. Совокупность указанных факторов объясняет актуальность изучения концентрационных интервалов устойчивости твердых растворов на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при их допировании. Однако до сих пор сведения о взаимной растворимости ионов кальция и цинка в матрице $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ остаются фрагментарными. Поэтому, в рамках настоящей работы были исследованы

кристаллическая структура и особенности фазообразования сложных оксидов состава $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$. Все исследованные образцы были синтезированы глицерин-нитратным методом. Фазовый состав и структурную аттестацию проводили с помощью метода рентгеновской дифракции. Содержание кислорода в образцах определяли с использованием термогравиметрии.

Результаты фазового анализа синтезированных соединений представлены на рис. 1. Как можно видеть, растворимость цинка в незамещенном кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ мала. При этом введение кальция в количестве 10 мольных % в подрешетку бария позволяет существенно повысить предел замещения кобальта в матричной структуре ионами-допантами Zn^{2+} .

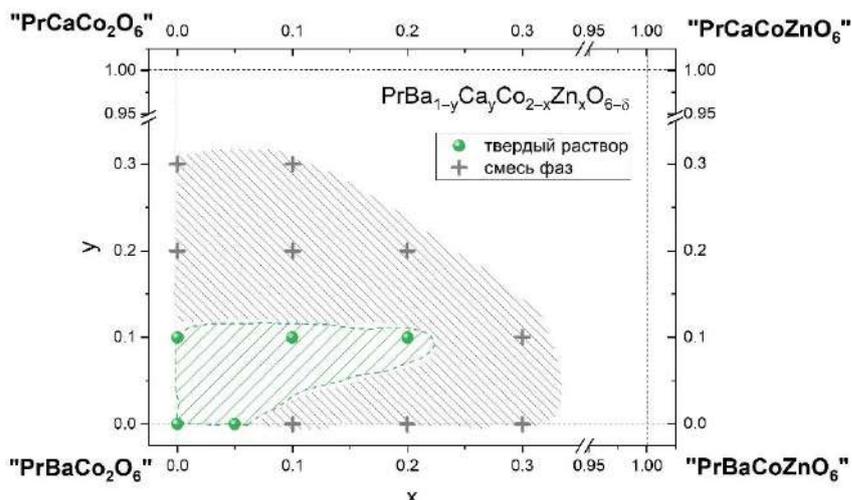


Рисунок 1 – Область фазовой стабильности твердых растворов $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ как функция концентрации допирующих ионов.

Вероятно, наблюдаемые особенности связаны с существенной разницей в ионных радиусах между цинком и кобальтом [4]. Соответственно, допирование бариевой подрешетки меньшими по размерам ионами кальция приводит к увеличению степени гомогенности твердых растворов $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ по цинку. В свою очередь, слишком большая концентрация кальция приводит к фазовому расслоению и формированию структуры кубического перовскита. Таким образом, составы $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0, 0.1$ и 0.2 , являются оптимальными кандидатами для дальнейших исследований физико-химических свойств серии $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$.

Рентгенограммы твердых растворов $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ и соответствующие результаты их обработки по методу Ритвельда представлены на рис. 2.

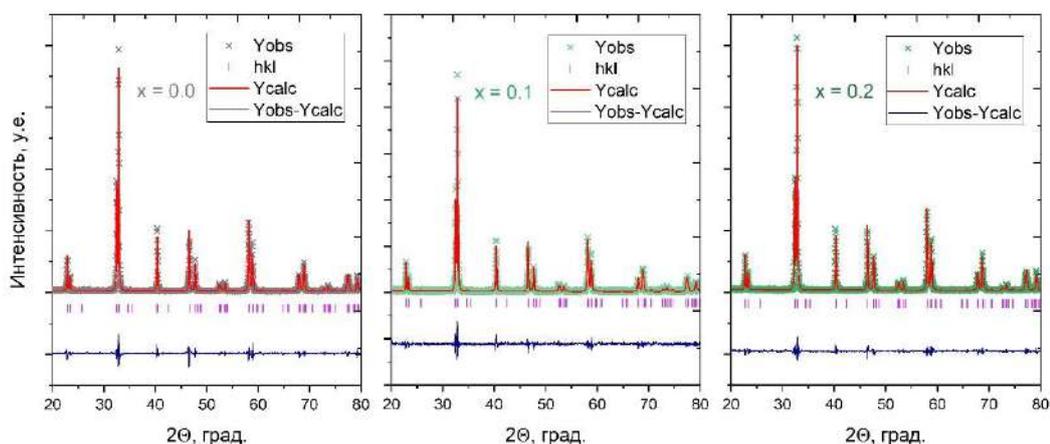


Рисунок 2 – Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) рентгенограммы твердых растворов $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$. Разностные линии и положения рефлексов также приведены. Было показано, что все рассматриваемые образцы являются однофазными и могут быть проиндексированы в рамках пространственной группы $P 4/mmm$; полученные в результате рентгеноструктурного анализа параметры элементарной ячейки оксидов $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ показаны на рис. 3.

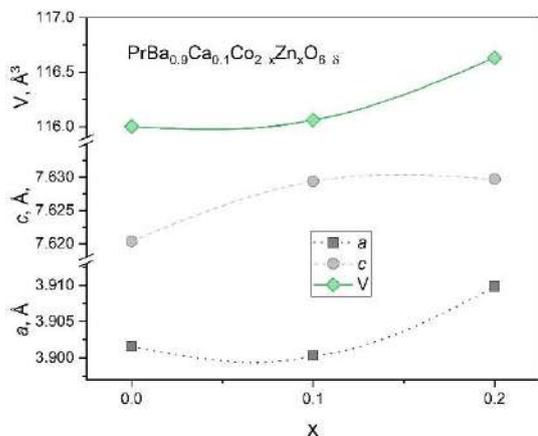


Рисунок 3 – Зависимости параметров элементарной ячейки исследуемых оксидов от содержания цинка.

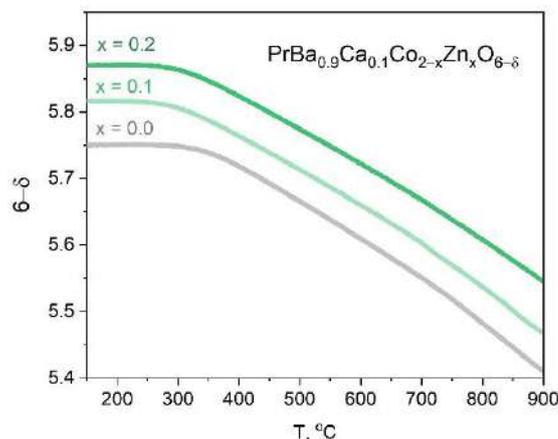


Рисунок 4 – Содержание кислорода в кобальтитах как функция от температуры и катионного состава.

Видно, что замещение кобальта на цинк сложным образом влияет на геометрические характеристики кристаллической решетки твердых растворов $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$. Однако необходимо отметить, что при увеличении концентрации допанта наблюдается существенное возрастание объема элементарной ячейки, что согласуется с известными из литературы представлениями [4]. Кроме того, измеренные зависимости содержания кислорода в кобальтитах от температуры, представленные на рис. 4, также подтверждают рентгеноструктурные данные. Именно, величина δ монотонно возрастает с увеличением x . Вероятно, ионы цинка формируют вокруг себя октаэдрическую координационную сферу, что способствует увеличению концентрации кислорода в решетке.

Таким образом, в рамках проделанной работы установлены важные закономерности фазообразования в системе $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$, коррелирующие с физико-химическими свойствами данных оксидов.

Настоящее исследование выполнено в рамках стипендии президента Российской Федерации (№ СП-4116.2022.1).

Литература

- [1] Strandbakke, Ragnar, et al. «Gd-and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells», *Solid State Ionics*, vol. 278, 120-132 (2015).
- [2] Malyshkin, Dmitry, et al. «The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 845, 156309, (2020).
- [3] Liu, Bo, et al. «Novel $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$ double-perovskite as an active cathode material for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, N55, 31009-31016 (2020).
- [4] Shannon, Robert D. «Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides» *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, N5, 751-767 (1976).

Оценка ресурса углеродной бумаги, покрытой частицами вольфрама, как электродного материала для химических источников тока

Д.А.Рощупкина¹, Н.В.Карташова^{1,2}, Е.А.Рубан^{3,4}, А.А.Шапоренков⁴, Д.В.Конев^{3,4}, В.В.Душик⁴, А.Е.Антипов^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

³Институт проблем химической физики РАН

⁴Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Assessing the lifetime of tungsten-deposited carbon paper as electrode material for chemical power sources

D.A.Roschupkina¹, N.V.Kartashova^{1,2}, E.A.Ruban^{3,4}, A.A.Shaporenkov⁴, D.V.Konev^{3,4}, V.V.Dushik⁴, A.E.Antipov^{1,2}

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

²Lomonosov Moscow State University

³Institute of Problems of Chemical Physics RAS

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

e-mail: musandros2001@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.102

На сегодняшний день актуальной проблемой является генерация и хранение энергии, поэтому существует потребность в различного рода химических источниках тока (ХИТ). Одной из главных препятствий повсеместного применения ХИТ является деградация элементов мембранно-электродного блока (МЭБ), в том числе электродов. В связи с этим появляется задача по улучшению эффективности и стабильности электродных материалов путем их модификации, например, путем нанесения различных покрытий. Существует ряд работ, посвященных изучению свойств модифицированной углеродной бумаги (УБ). Нанесение покрытий на ее поверхность позволяет увеличить стабильность материала и, как следствие, эффективность ХИТ. Например, покрытие графитового войлока частицами меди в работе [1] и дальнейшее ее применение в ванадиевой проточной редокс-батарее (ВПРБ) позволило увеличить энергетическую эффективность работы ХИТ на 17 %. В [2] покрытие УБ оксидом марганца (IV) увеличило энергетическую эффективность ВПРБ на 6 %, нанесение покрытия состава SnO₂/Sb - на 9% [3]. Во всех приведенных случаях покрытие позволяло улучшить электрохимические характеристики батареи.

Цель данной работы состояла в модификации углеродной бумаги осаждением покрытий W-системы, исследовании их составов и электрохимических свойств материалов. Покрытие формировалось на основе смеси газообразных компонентов: гексафторида вольфрама WF₆, водорода H₂ и пропана C₃H₈ методом химического газофазного осаждения по реакции: WF₆ + H₂ + CH₃-CH₂-CH₃ → W-C + HF.

Морфологию образцов определяли с помощью металлографического микроскопа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), фазовый и элементный состав - с помощью рентгенофазового анализа (РФА), а также путем картирования образца с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для исследования свойств углеродной бумаги с нанесенным W-покрытием было подготовлено несколько электродов, которые были последовательно протестированы в трехэлектродной ячейке в качестве рабочих: образец УБ без покрытия, с несплошным покрытием W и с

полностью покрытой W поверхностью. В качестве электрода сравнения был использован AgCl-электрод, в качестве вспомогательного – Pt. Тест гальваностатического состаривания проводился с целью сравнения изменения величины емкости двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности образцов модифицированной углеродной бумаги относительно углеродной бумаги Sigracet 39AA без покрытия.

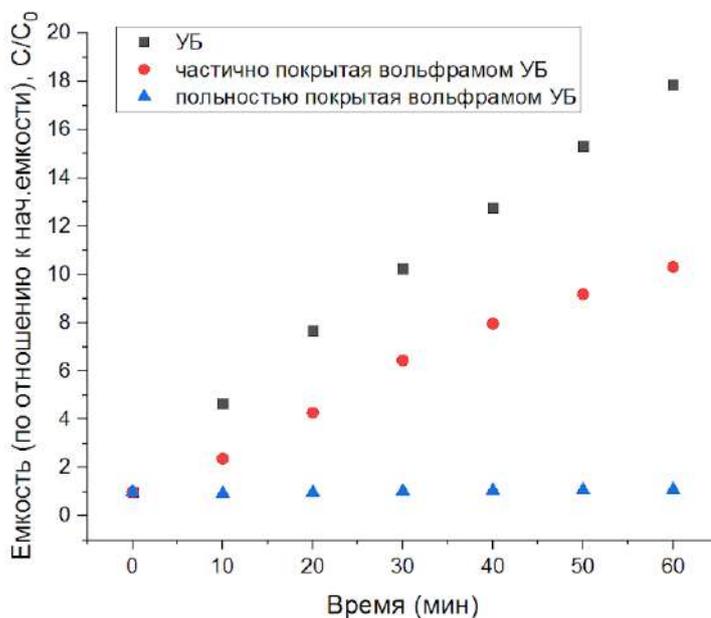


Рисунок 1 - зависимость емкости двойного электрического слоя поверхности (по отношению к начальной емкости) образцов в процессе гальваностатического ускоренного состаривания током плотности 0,3 мА/см² в растворе состава 3 М Н₂SO₄.

На рисунке 1 можно наглядно наблюдать, как образцы электродов деградируют неодинаково за счет разной степени заполнения W покрытия на электроде. В отличие от поверхности углеродной бумаги без покрытия, емкость ДЭС поверхности (C) которой по отношению к начальной емкости (C₀) увеличивается в 18 раз, наименьшую склонность к деградации из всех испытанных электродов с модифицированной поверхностью показывает образец с полным покрытием частицами вольфрама – его емкость ДЭС практически не изменяется, т.е. можно судить о зависимости устойчивости к деградации образцов от степени заполнения W покрытия. УБ со сплошным вольфрамовым покрытием имеет перспективы применения в качестве электродов для ХИТ ввиду устойчивости материала к деградации.

Благодарности: Исследование выполнено за счет стипендии президента РФ, проект № СП-3033.2021.1.

Литература

- [1] L. Wei, T.S. Zhao, L. Zeng, X.L. Zhou, Y.K. Zeng “Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries”, *Applied Energy*, vol. 180, p. 386-391, (2016).
- [2] Yingqiao Jiang, Xiaojian Feng, Gang Cheng, Yuehua Li, Chuanchang Li, Zhangxing He, Jing Zhu, Wei Meng, Huizhu Zhou, Lei Dai, Ling Wang “Electrocatalytic activity of MnO₂ nanosheet array-decorated carbon paper as superior negative electrode for vanadium redox flow batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 322, p. 134754-134763, (2019)
- [3] Ruochen Zhang, Ke Li, Shouzhen Ren, Jiafu Chenb, Xiaojian Fen, Yingqiao Jiang, Zhangxing He, Lei Dai, Ling Wang “Sb-doped SnO₂ nanoparticle-modified carbon paper as a superior electrode for a vanadium redox flow battery”, *Applied Surface Science*, vol. 526, p. 146685-146696, (2020).

Углеродный материал с полимерной матрицей для токосъемных биполярных пластин проточных редокс-батарей

Е.А.Рубан^{1,2}, А.В.Терентьев³, Д.В.Конев^{1,2}, А.А.Усенко¹

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Академика Семёнова пр-т., 1*

²*ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*

³*ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т., 49*

Carbon material with polymer matrix for current collector bipolar plates of redox flow batteries

E.A.Ruban^{1,2}, A.V.Terent'ev³, D.V.Konev^{1,2}, A.A.Usenko¹

¹*Institute of problems of chemical physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, prospect Academica Semenova, 1*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskiy prospect, 31 k4*

³*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, 119334, Moscow, Leninskiy prospect, 49*

e-mail: evgeny.ruban991@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.103

Развитие альтернативной энергетики и востребованность технологий распределенных энергосетей в последние годы обуславливает рост областей применения различных устройств накопления и долгосрочного хранения электроэнергии. Одним из наиболее перспективных устройств являются проточные редокс-батареи (ПРБ), основными преимуществами которых являются возможность независимого масштабирования мощностных характеристик и энергоёмкости накопителя энергии, большой срок службы (до 20 лет) и высокая степень безопасности при эксплуатации. Заряд-разрядный блок (стек) ПРБ состоит из последовательно соединённых мембранно-электродных блоков (МЭБ). В составе МЭБ присутствуют токосъемные биполярные пластины, которые традиционно изготавливаются из графита и материалов на его основе из-за их высокой химической стойкости и электропроводности. Существует ряд сложностей, возникающих в процессе изготовления и эксплуатации токосъемных пластин такого рода, а именно проблема механической обработки хрупких графитовых изделий из-за их невысоких прочностных характеристик, что ограничивает их применение. В настоящее время активно ведутся работы по получению функциональных материалов [1], которые наряду с высокой электрической проводимостью, химической и электрохимической стабильностью обладали бы технологичностью в процессе изготовления и лучшими эксплуатационными характеристиками в сочетании с другими элементами МЭБ (ионообменной мембраной и материалом электрода).

В представленной работе изучался материал Эластокарб® (ЭК) для возможности применения его в биполярных пластинах ванадиевой ПРБ [2], представляющий собой эластомерные матрицы, смешанные с графитом. Опытные образцы были протестированы в составе единичного МЭБ [3]. Исследованные образцы материала показали в сравнении с высокоплотным графитом лучшие физико-механические свойства, сопоставимую химическую стойкость, но при этом обладали более низкой электропроводностью примерно в 4-5 раза (30-35 См/см у ЭК против 89 См/см у высокоплотного графита).

Экспериментальные исследования МЭБ с биполярными пластинами из ЭК выявили

несколько большее сопротивление сборки в целом, что заметно сказывается на разрядных характеристиках ПРБ при низких плотностях заряд/разрядного тока. Если добиться повышения электропроводности ЭК до величины, сопоставимой с графитом, при сохранении настоящих физико-механических параметров, то возможно его более широкое применение в проточных химических источниках тока, работающих с высокой удельной мощностью разряда.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Zhining Duan, Zhiguo Qu, Qinlong Ren, Jian-Fei Zhang. «Review of Bipolar Plate in Redox Flow Batteries: Materials, Structures, and Manufacturing», *Electrochemical Energy Reviews*, 4, 718–756 (2021).
- [2] D.I.Chukov, A.A.Stepashkin, A.I.Salimon, S.D.Kaloshkin. «Highly filled elastomeric matrix composites: Structure and property evolution at low temperature carbonization», *Materials & Design*, vol. 156, 22-31, (2018).
- [3] E. Ruban, A. Stepashkin, N. Gvozdik и др. «Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates», *Mat.T.Com.*, Vol.26, 101967, (2021).

Катодный редокс-медиатор на основе фосфорно-ванадиево-молибденовых
гетерополикислот для гибридного водородно-воздушного
топливного элемента

**Е.А.Рубан^{1,2}, Л.З.Абунаева³, М.А.Мячина³, П.А.Локтионов^{1,3}, Д.Э.Вераксо³,
А.А.Пустовалова³, М.М.Петров³, Д.В.Конев^{1,2}**

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Академика Семёнова пр-т., 1*

²*ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*

³*РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*

Cathode redox-mediator based on phosphorus-vanadium-molybdenium
heteropolyacids for hybrid hydrogen-air fuel cell

**E.A.Ruban^{1,2}, L.Z.Abunaeva³, M.A.Myachina³, P.A.Loktionov^{1,3}, D.E.Verakso³,
A.A.Pustovalova³, M.M.Petrov³, D.V.Konev^{1,2}**

¹*Institute of problems of chemical physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
prospect Academica Semenova, 1*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskiy
prospect, 31 k4*

³*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya
ploschad, 9*

e-mail: evgeny.ruban991@gmail.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.104

В последние десятилетия внимание мировой общественности направлено на создание, развитие и внедрение новых альтернативных видов получения энергии из-за повышенного спроса на традиционные энергоресурсы и желания сохранить природу для будущих поколений. Одним из перспективных для применения в различных отраслях химическим источником тока (ХИТ) является водородно-воздушный топливный элемент (ВВТЭ). Однако устройство ВВТЭ имеет ряд эксплуатационных ограничений, связанных с фундаментальными физико-химическими проблемами, активно решаемыми широким кругом научно-техническим специалистов. Для протекания целевой токообразующей реакции на катоде ВВТЭ требуется использование дорогостоящих Pt/C-катализаторов, что повышает стоимость конечного изделия и имеет ряд ограничений на функционирование данного ХИТ. Одним из способов обойти эти ограничения – применение для окисления водорода промежуточных соединений редокс-медиаторов, которые могут электрохимически восстанавливаться без значительных перенапряжений на поверхности катодов без каталитических слоев и после - химически окисляться в контакте с кислородом воздуха. Для таких соединений существует ряд требований, которым они должны удовлетворять [1].

В данной работе была синтезирована смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот [2] и оценены перспективы ее использования в химически регенерируемом редокс-медиаторном катоде в ВВТЭ. Редокс-переходы смеси были систематически исследованы методом циклической вольтамперометрии, полученных при различных значениях pH и скоростях развертки потенциала. Далее смесь была испытана в качестве католита разрядной ячейки гибридного источника тока, сочетающего принципы ВВТЭ и ванадиевой проточной редокс-батареи. Разрядная мощность такой ячейки при температурах 25 и 50 °C составила 30,3 и 34,9 мВт/см², соответственно. Кроме того, была

оценена возможность регенерации редокс-медиатора кислородом воздуха (максимальный ток регенерации достигал 0,7 А). Исследование показало перспективность использования синтезированной смеси гетерополикислот в качестве редокс-медиаторного соединения в гибридном ВВТЭ.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Толмачев Ю.В., Воротынцев М.А. «Топливные элементы с химически регенеративными редокс-катадами (обзор)», *Электрохимия*, Т.50, № 5,451-461, (2014).
- [2] Gunn, N. L. O., Ward, D. B., Menelaou, C., Herbert, M. A. & Davies, T. J. «Investigation of a chemically regenerative redox cathode polymer electrolyte fuel cell using a phosphomolybdovanadate polyoxoanion catholyte», *J. Power Sources*, vol. 348, 107, (2017).

Разработка и исследование высокоэффективного электролизера воды с анионообменной мембраной

**М.А.Соловьев^{1,2}, М.В.Козлова^{1,2}, С.И.Бутрим^{1,2}, Д.А. Симкин², И.В.Пушкарева^{1,2},
А.С.Пушкарев^{1,2},**

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

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

Development and research of high-performance anion-exchange membrane water electrolyzer

**M.A.Solovyev^{1,2}, M.V.Kozlova^{1,2}, S.I.Butrim^{1,2}, D.A. Simkin², I.V.Pushkareva^{1,2},
A.S.Pushkarev^{1,2}**

¹National Research University «MPEI», Krasnokazarmennaya 14, 111250, Moscow

²NRC «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova pl 1, 123182, Moscow

e-mail: Solovyev_m@outlook.com

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.105

В настоящее время, мировая энергетика столкнулась с противоречивыми тенденциями. С одной стороны, рост населения планеты и научно-технический прогресс влекут за собой увеличение спроса на энергию, особенно в развивающихся странах. С другой стороны, имеет место тенденция к снижению выбросов парниковых газов, которая обуславливает наращивание доли мощности, полученной из возобновляемых источников энергии (ВИЭ) [1]. Однако, солнечные панели или ветрогенераторы сильно зависят от места расположения, в частности, от погодных условий, в связи с чем, возникает необходимость накопления, транспортировки и аккумуляирования выработанной энергии для сглаживания неравномерности генерации и/или потребления.

Одним из наиболее перспективных энергоносителей является водород, который получают в том числе с помощью электрохимического разложения воды на водород и кислород. Электролиз воды вызывает огромный интерес в области энергетике именно из-за того, что электролизеры воды успешно внедряются в системы с ВИЭ для аккумуляирования полученной энергии в виде водорода.

Весьма многообещающими являются низкотемпературные мембранные электролизеры воды, которые позволяют получать газы высокой чистоты с высокой производительностью [2]. В частности, электролизеры воды с протонообменной мембраной (ПОМ) являются компактными, бесшумными и эффективными устройствами, которые удобно комбинируются с ВИЭ для получения «зеленого» водорода. Хотя такой водород и является достаточно востребованным в различных сферах экономики, его цена оказывается достаточно велика из-за высоких капитальных затрат на электролизеры воды с ПОМ в силу использования в их составе дорогостоящих материалов (благородных металлов, титана) и недостаточно высокого ресурса работы [3]. Другой вид мембранных электролизеров – электролизеры воды с анионообменной мембраной (АОМ) – характеризуется всеми преимуществами традиционного щелочного электролиза воды, например, позволяет использовать в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) катализаторы на основе неблагородных металлов и недорогие конструкционные материалы [4].

Невысокая стойкость АОМ к воздействию давления и высоких температур ограничивает возможность применения таких (распространенных среди электролизеров с ПОМ) подходов к изготовлению МЭБ, горячее прессование или «деколь». Поэтому МЭБ

формируются главным образом путем «самосвязывания» пористых транспортных электродов и мембраны [5]; такой подход характеризуется относительно низкой ионной проводимостью на границе мембрана/каталитический слой и низкой степенью использования катализатора ввиду потери активной массы в порах электрода.

В представленной работе показано, что характеристики МЭБ электролизера воды с АОМ на основе пористых транспортных электродов (никелевой пены) могут быть существенно улучшены за счет оптимизации границы раздела ПТС/активный слой, в т.ч. за счет введения микропористого подслоя на поверхности ПТС.

Исследование проведено при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (МК-407.2021.1.3)

Литература

- [1] Ball M., Wietschel M. “The future of hydrogen—opportunities and challenges” *International journal of hydrogen energy*, 34 (2), 615-627 (2009).
- [2] M.Paidar, V.Fateev, K.Bouzek “Membrane electrolysis—History, current status and perspective.” *Electrochim. Acta*, 209, 737-756 (2016)
- [3] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, “Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology.” *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (49), 26036-26058 (2020).
- [4] Vincent I., Bessarabov D. “Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 1690-1704 (2018).
- [5] A.S.Pushkarev, I.V.Pushkareva, M.A.Solovyev, M.Prokop, T.Bystron, S.K.Rajagopalan, K.Bouzek, S.A.Grigoriev, “On the influence of porous transport layers parameters on the performances of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells.” *Electrochim. Acta*, 399, 139436 (2021).

Гидролиз координационных соединений боргидрида магния как способ получения водорода

М.В.Соловьёв, О.В.Кравченко

*Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432, Московская область,
г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1*

Hydrolysis of coordination compounds of magnesium borohydride as a method for producing hydrogen

M.V.Solovay, O.V.Kravchenko

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Russia, 142432, Moscow Region,
Chernogolovka, Academician Semenov Avenue, 1*

e-mail: smv@icp.ac.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.106

Широкое применение водородных топливных элементов в портативных устройствах требует компактных источников с максимальным массовым содержанием водорода. Немаловажную роль играет и возможность управлять процессом в широком интервале скоростей выделения газа, а также прекращать и возобновлять процесс при необходимости. По этой причине исследование свойств $Mg(BH_4)_2$, одного из самых ёмких по водороду боргидридов, представляется перспективными [1]. На настоящий момент в литературе не представлено данных о гидролизе боргидрида магния при небольших избытках воды.

Установлено, что при гидролизе борогидрида магния в качестве побочного продукта образуется диборан [2]. Однако, при добавлении в координационную сферу атома магния лигандов, содержащих эфирный кислород, количество диборана можно уменьшить. При использовании в качестве лиганда диглима (диметиловый эфир диэтиленгликоля) диборан вообще не образуется (рис. 1).

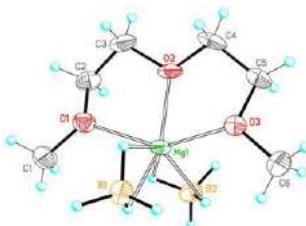


Рисунок 1 – Комплекс борогидрида магния с диглимом.

Гидролиз данного комплекса при комнатной температуре проходит достаточно быстро и со значительной степенью конверсии В-Н групп в водород (Рис 2). Добавление суммарно 12 эквивалентов воды приводит к конверсии в 73.4%, при этом примерно 70% от всего выделившегося водорода образуется в течение первой минуты, а остальная часть образуется за последующие 6 минут. Все продукты реакции аморфные и установить их структуру не удалось.

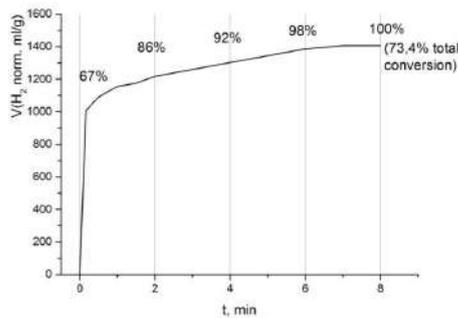


Рисунок 2 – Зависимость скорости выделения водорода при гидролизе.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Госзадания 0089-2019-0007 (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.)

Литература

- [1] Zavorotynska, Olena, et al. "Recent progress in magnesium borohydride Mg (BH₄)₂: Fundamentals and applications for energy storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 41, (32), 14387-14403 (2016).
- [2] Solovev, Mikhail V., et al. "Hydrolysis of Mg (BH₄)₂ and its coordination compounds as a way to obtain hydrogen." *Journal of Power Sources* 377, 93-102 (2018).

Синтез материала на основе сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена для протонообменных мембран

И.В.Толстобров, А.Н.Бушуев, О.В.Елькин, В.А.Черепанова

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

Synthesis of a material based on a copolymer of vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene for proton exchange membranes

I.V.Tolstobrov, A.N.Bushuev, O.V.Elkin, V.A.Cherepanova,

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

e-mail: usr08669@vyatsu.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.107

Фторированные ионообменные мембраны применяются для электролиза раствора хлорида натрия, а также в создании топливных элементов, окислительно-восстановительных проточных батарей, сенсорных устройств, систем водоочистки и др.

Перспективным инструментом построения полимеров с заданной архитектурой является использование контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP [1]). В данной работе осуществляли прививку стирола к сополимеру винилиденфторида и хлортрифторэтилена (СКФ-32), с последующим сульфированием боковой полистирольной цепи для придания сополимеру ионообменных свойств. Проведение полимеризации проводили по схеме, представленной на рисунке 1.

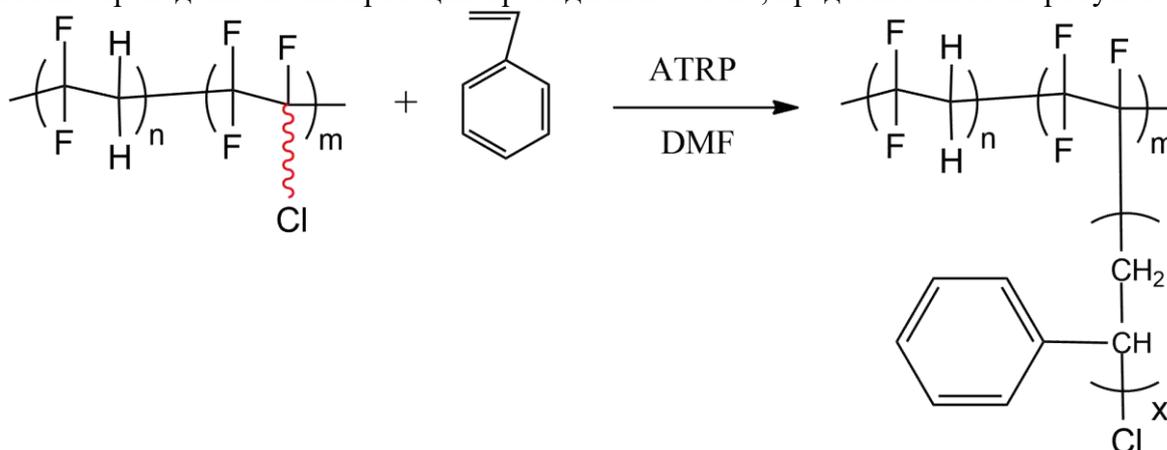


Рисунок 1 – Схема проведения прививки стирола к сополимеру СКФ-32.

В качестве растворителя для ATRP использовали диметилформамид. При радикальной полимеризации с переносом атома катализатор образуется при взаимодействии лиганда с солью переходного металла. В качестве лигандов использовали 2,2'-бипиридин и PMDTA (N,N,N',N'',N''-пентаметилдиэтилентриамин).

Полимеризацию проводили в интервале температур 70–120 °С в течение 1,0–6,0 часов. Успешную прививку стирола подтвердили методами ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии.

Сульфирование привитой полистирольной цепи проводили ацетилсульфатом [2] в течение 1-3 часов по схеме, представленной на рисунке 2.

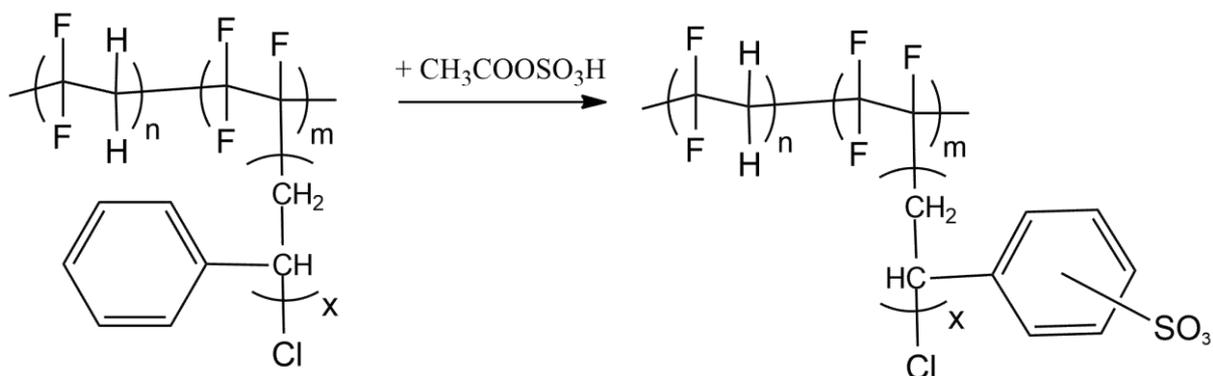


Рисунок 2 – Схема сульфирования привитого полистирола.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано увеличение содержания серы в полученных образцах с ростом продолжительности сульфирования.

Таким образом, была показана возможность получения привитых фторсодержащих сополимеров методом ATRP-полимеризации, которые могут быть использованы в качестве материала для протонпроводящих мембран.

Литература

- [1] J.Ran, L.Wu, Z.Zhang, T.Xu «Atom transfer radical polymerization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes», *Progress in Polymer Science*, vol. 39, №1, 124-144, (2014).
- [2] Y.A Elabd, E.Napadensky «Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities», *Polymer*, vol. 45, №9, 3037-3043, (2004).

Исследование водородной проницаемости никелевых мембран

Е.С.Тропин, Е.В.Шубникова, Е.Ю.Лапушкина, А.П.Немудрый

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

Study of hydrogen permeability of nickel membranes

E.S.Tropin, E.V.Shubnikova, E.Y.Lapushkina, A.P.Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Kutateladze, 18

e-mail: evg2306@mail.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.108

В процессах очистки водорода и мембранного катализа, как правило, используют дорогостоящие палладиевые мембраны. Преимуществом никелевых мембран перед мембранами на основе палладия является низкая стоимость материала и высокая устойчивость к воздействию отравляющих веществ [1-3].

В данной работе представлены результаты исследования водородной проницаемости никелевых мембран с различной толщиной стенки в зависимости от температуры и парциального давления водорода. Проведены исследования стабильности работы мембран в присутствии газообразных примесей (CO_2) и при термоциклировании.

В качестве никелевых мембран были использованы коммерчески доступные никелевые капилляры с различной толщиной стенки в диапазоне $50 \text{ мкм} \leq L \leq 150 \text{ мкм}$. Измерения водородной проницаемости никелевых капилляров проводились в специально-разработанном реакторе. Капилляры перед экспериментом герметизировали высокотемпературным силиконовым герметиком. С внутренней стороны капилляра подавалась смесь CO_2/H_2 , с внешней – Ar в качестве газа-носителя. Расходы газов регулировались газосмесительной установкой УФПГС-4 (СоЛЮ, Новосибирск, Россия) и составляли $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

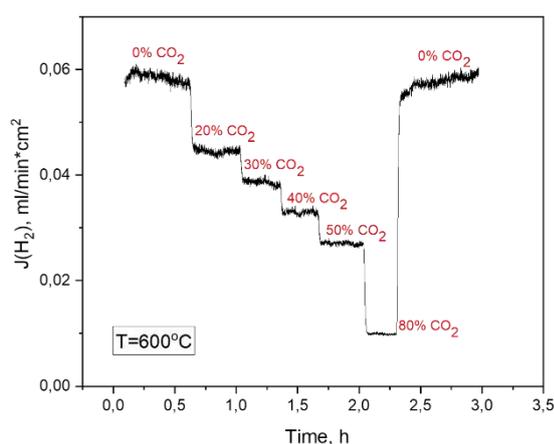


Рисунок 1 – Зависимость удельного потока водорода от времени в атмосфере CO_2 .

На рис. 1 представлен график зависимости удельного потока водорода от времени и концентрации CO_2 в смеси H_2/CO_2 при $T=600^\circ\text{C}$. Как можно увидеть из полученных данных, при увеличении концентрации CO_2 в смеси происходит закономерное снижение удельного потока водорода, обусловленное разбавлением водородсодержащей смеси. Тем не менее, потоки водорода возвращаются к своим исходным значениям после переключения газового

потока с внутренней стороны капилляра обратно на чистый Н₂. Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показали, что после проведённых исследований в атмосфере СО₂ фазовая стабильность никелевых мембран сохраняется.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

Литература

- [1] S. Adhikari, S. Fernando, “Hydrogen Membrane Separation Techniques”, *J. Industrial & Engineering Chemistry Research.*, vol. 45, pp. 875-881 (2006).
- [2] B. Meng, X. Tan, X. Meng, S. Qia, S. [Liu](#), “Porous and dense Ni hollow fibre membranes”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. [470](#), pp. 461-464 (2009).
- [3] S.N.A. Rahman, M.S. Masdar, M.I. Rosli, et al., “Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology”, *Renew Sustain Energy Rev.*, vol. 66, pp. 137-162 (2016).

Исследование влияния температуры и влажности окружающей среды на характеристики стека топливных элементов с протонообменной мембраной методами моделирования

Н.А.Фаддеев, Е.А.Анисимов, М.А.Беличенко, Н.В.Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д.132

Investigation of the influence of ambient temperature and humidity on the characteristics of a proton-exchange membrane fuel cell stack using simulation methods

N.A.Faddeev, E.A.Anisimov, M.A.Belichenko, N.V.Smirnova

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132

e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.109

Системы энергопитания на основе твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) становятся все более популярными в качестве источников энергии для мобильных приложений: транспорта, робототехника, беспилотных летательных аппаратов. [1]. Обычно мощность таких энергоустановок не велика и составляет до нескольких кВт [2], поэтому в них используется воздушная система охлаждения ТПТЭ, в ходе работы которой реагирующий воздух напрямую забирается из окружающей среды и удаляется в нее, отчего эти системы получили название «топливные элементы с открытым катодом». Стоит отметить, что большая часть тепла, генерируемого во время работы стека ТПТЭ с открытым катодом, рассеивается в окружающую атмосферу посредством принудительной конвекции воздуха по каналам охлаждения в биполярных пластинах. Беспилотные летательные аппараты с системой энергопитания на основе топливных элементов все чаще используются в целях гражданского и военного применения для решения разнообразных сложных задач, решение которых с участием человека представляет определенную опасность или экономически нецелесообразно. Однако при работе беспилотного летательного аппарата внешние климатические условия могут резко изменяться, что может повлиять на стабильность характеристик системы энергопитания.

Таким образом, для прогнозирования работы стека ТПТЭ в различных климатических условиях необходимо создать модель, учитывающую влияние внешних факторов (температуру, влажность воздуха) на его удельные мощностные характеристики. Для разработки модели стека ТПТЭ с открытым катодом был применен комбинированный подход с использованием нескольких программ моделирования: COMSOL Multiphysics® и SolidWorks Flow Simulation. Программное обеспечение COMSOL Multiphysics® было применено для разработки модели мембранно-электродного блока (МЭБ), с ее последующей интеграцией в модель стека ТПТЭ, разрабатываемой в SolidWorks Flow Simulation.

В результате проведенных расчетов были наглядно продемонстрированы распределение температур в стеке и получены аэродинамические характеристики при различных температурах и влажности окружающей среды. Показано, что температура стека ТПТЭ находится в оптимальном диапазоне при температурах окружающей среды от 10 °С до 40 °С (рис. 1), при этом градиент температур между входом и выходом стека ТПТЭ

находиться в допустимых значениях. Повышенной температуры работы стека при 50 °С можно избежать, увеличив скорость подачи окислителя и охлаждения. Однако модель не учитывает образование льда при отрицательных температурах окружающей среды. Образование льда в МЭБ приводит к отсутствию протонной проводимости мембраны и нарушению ее целостности. При влажности окружающей среды от 25 % до 90 % температура работы стека находится в оптимальном диапазоне, однако при нулевой влажности температура стека равна температуре окружающей среды, так как мембрана в МЭБ пересыхает, падает ее протонная проводимость, МЭБ перестает работать и как следствие вырабатывать тепло. Движение окислителя в каналах биполярной пластины стека ТПТЭ равномерное и ламинарное, без застойных зон и завихрений, что обеспечивает стабильную подачу окислителя для протекания химической реакции.

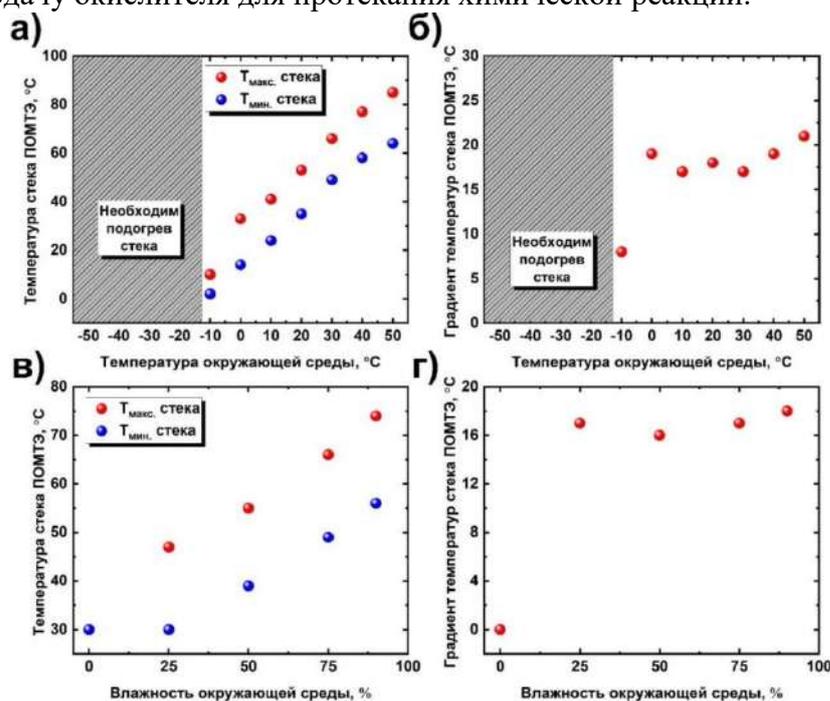


Рисунок 1 – Зависимость температуры стека ТПТЭ от температуры (а) и влажности (в) окружающей среды, градиент температур стека в зависимости от температуры (б) и влажности (г) окружающей среды.

Разработанная модель может быть использована при проектировании и изготовлении системы энергопитания на основе стека ТПТЭ с открытым катодом, однако необходимо учитывать специфику работы ТПТЭ при отрицательных температурах. При разработке необходимо учитывать систему нагрева и/или рекуперацию выделяемого тепла, чтобы решить проблему обледенения, при работе энергосистемы в условиях экстремально низких температурах окружающей среды.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] С. Zhao, S. Xing, M. Chen, W. Liu, H. Wang, “Optimal design of cathode flow channel for air-cooled PEMFC with open cathode”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.45, N35, pp. 17771-17781 (2020).
- [2] F. Barbir, “PEM fuel cells: theory and practice”, *Academic press* (2012).