

**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации**

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

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

Российский научный фонд

**ДЕСЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
И
СЕДЬМАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ
ТОПЛИВНЫХ
И ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»**

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

Сборник трудов



18 – 21 сентября 2023 г.
Черноголовка

ДЕСЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
И
СЕДЬМАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТОПЛИВНЫХ
И ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»

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



Российский
научный фонд

ОФИЦИАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ТВЭЛ
РОСАТОМ

СПОНСОРЫ



ISBN 978-5-60445956-7-1

ISBN 978-5-6045956-7-1



9 785604 595671

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Топливные процессоры для конверсии кислородсодержащих органических соединений химии С1 для питания ТОТЭ и ПОМТЭ

С.Д.Бадмаев, В.Д.Беляев, В.А.Собянин 12

Разработка конструкции и технологических основ твердооксидных топливных элементов с опорным металлическим слоем

**И.Н.Бурмистров¹, И.С.Ерилин¹, Д.В. Яловенко¹, А.А.Соловьев², М.Н.Левин¹,
С.И.Бредихин¹ 13**

Экономические перспективы внедрения ТОТЭ

В.В.Емельянов, В.П.Сурков 15

Материалы и технологии твердооксидных топливных элементов: разработки Вятского государственного университета

А.В.Кузьмин^{1,2} 17

Концепция воздухонезависимой энергетической установки на твердооксидных топливных элементах для автономных необитаемых подводных аппаратов

М.Н.Левин, И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов..... 19

Долговременная стабильность электропроводности твердых электролитов на основе диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и иттербия

**Е.Е.Ломонова¹, Д.А.Агарков², М.А.Борик¹, Д.М.Захаров³, Б.Е.Комаров¹,
Г.М.Кораблева², А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына², В.А.Мызина¹,
Н.Ю.Табачкова^{1,3} 22**

Разработка алюминиевых биполярных пластин батареи топливных элементов с высокой удельной мощностью

С.И.Нефедкин, В.Е.Елецких, В.Д.Михневич, В.В.Яроцкая, М.А.Климова 24

Влияние температуры синтеза на кислородный обмен $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$

**М.В.Патракеев¹, С.С.Никитин¹, М.А.Завьялов², О.В.Меркулов², Е.В. Шалаева²
..... 26**

Углеродные материалы для водородной энергетики, полученные из отходов переработки растительного сырья

Н.В.Смирнова, Д.В.Чернышева, В.А.Клушин, В.П.Кашпарова 29

Структурированные катализаторы и каталитические риформеры на их основе для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов

**П.В.Снытников, В.Н.Рогожников, Д.И.Потемкин, С.Д.Бадмаев, В.Д.Беляев,
В.А.Собянин..... 31**

ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на основе оксида церия, допированного самарием

А.А.Соловьев¹, А.В.Шипилова¹, Е.А.Смолянский² 33

Металлогидридные энерготехнологии:

Б.П.Тарасов^{1,2}, М.В.Лотоцкий^{1,3} 36

Стратегии «холодного старта» ПОМТЭ: достоинства и недостатки

Н.А.Иванова¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Р.М.Меншарапов¹, М.В.Синяков¹, В.Н.Фатеев¹....	39
Перспективы применения фторированных мембран в топливных элементах в России	
А.Б.Ярославцев^{1,2}.....	42
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
Структурные исследования катализатора Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ для парциального окисления диметилового эфира и диметоксиметана до синтез-газа методом <i>in situ</i> рамановской спектроскопии	
Г.М.Кораблёва¹, Д.А.Агарков¹, С.Д.Бадмаев², Д.С.Катрич¹, А.В.Самойлов¹, П.В.Снытников², И.И.Тартаковский¹, С.И.Бредихин¹.....	44
Оптимизация структуры анод-поддерживающей батареи ТОТЭ с открытым катодом	
И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов, Е.А.Агаркова, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин.....	47
А.А.Алексеев, А.С.Павлец, К.О.Паперж, Е.А.Могучих, Ю.А.Баян, Е.Л.Кожокар, В.Е.Гутерман.....	50
Парциальное окисление метана в микротрубчатом мембранном реакторе на основе замещенных ферритов стронция	
М.В.Арапова¹, О.А.Брагина¹, Е.В.Шубникова¹, А.П.Немудрый¹.....	52
Обмен кислорода с оксидом Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.725} Fe _{0.125} Ta _{0.15} O _{3-δ} в неравновесных условиях	
А.Р.Ахмадеев¹, В.А.Еремин¹, М.В.Ананьев^{1,2}.....	54
Определение номинальных параметров ТЭ для транспортных средств	
И.В. Басманов.....	57
Разработка отечественных платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов	
С.В.Беленов^{1,2}, Д.В.Алексеев^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2}, И.А.Герасимова^{1,2}, В.С.Меньщиков^{1,2}, А.А.Алексеев^{1,2}.....	59
Создание и верификация расчетной модели твердополимерного топливного элемента на основе испытаний в НПКВЭ	
А.М.Белов, М.А.Макаров.....	61
Влияние уровня допирования В-подрешетки на электротранспортные свойства La _{0.9} Sr _{0.1} Sc _{1-x} Mn _x O _{3-δ}	
О.С.Бервицкая, А.Ю.Строева, М.С.Бобро, В.А.Ичетовкина, А.В.Кузьмин.....	64
Электролизные установки на основе анионопроводящей матрицы с обеспечением динамической подачи воды	
К.Г.Большаков¹, А.С.Стихин¹, В.И.Матренин¹, Д.Г.Кондратьев¹, Ф.А.Григорьев², И.В.Церникель².....	66
АСУ системы компримирования водорода (СКВ)	
Н.Ф.Вершинин, Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов.....	70
Акцепторно-допированные цирконаты лантана и самария: структура, морфология и транспортные свойства	
В.А.Воротников^{1,2}, А.Ю.Строева^{1,2}, С.А.Беляков¹, А.В.Иванов^{1,2}, В.В. Гребенёв³, А.М.Дувакин¹, А.М.Фоминых¹, А.В.Кузьмин^{1,2}.....	73

Углеродные нановолокнистые газодиффузионные аноды на основе сополимера акрилонитрил-метилакрилат для среднетемпературного топливного элемента	
Е.С.Втюрина¹, И.И.Пономарев¹, К.М.Скупов¹, О.М.Жигалина², Д.Н.Хмеленин², Е.Н.Черковский², Ив.И.Пономарев¹, Ю.А.Волкова¹.....	75
Расчетные исследования и проектирование электроприводного турбокомпрессора для подачи воздуха в батарею твёрдополимерных топливных элементов	
А.В.Гелиев, А.В.Казаков, А.Н.Варюхин, И.О.Киселев, В.А.Шаповалов, М.А.Данилов.....	78
Защитные никель-кобальтовые покрытия для токовых коллекторов ТОТЭ и ТОЭЛЭ	
Н.В.Деменева, О.В.Пикалов, С.Д.Родионова, С.И.Бредихин.....	81
Утилизация шахтного газа в твердооксидных топливных элементах	
Е.В.Ципис, Д.В.Матвеев, М.С.Дякина, А.У.Шарафутдинов, Д.В.Жигачева,.....	83
Формирование функциональных слоев твердооксидных топливных элементов методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD)	
И.С.Ерилин¹, И.Н.Бурмистров¹, С.В.Работкин², Е.А.Смолянский³, А.А.Соловьев², М.Н.Левин¹, С.И.Бредихин¹.....	86
Высокотемпературные герметики системы BaO-SiO ₂ -MeO-B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ для ТОТЭ и ТОЭЛЭ	
А.О.Жигачев¹, А.Р.Искандерова², Д.В.Жигачева¹, Е.А.Агаркова¹, С.И.Бредихин¹.....	88
Технологии корабельной водородной энергетики. Тактика и стратегия развития работ НПК ВЭ ФГУП «Крыловский государственный научный центр»	
С.А.Живулько, В.Б.Аваков, Б.Ф.Калмыков, В.Н.Половинкин.....	91
Высокопроизводительный водород-воздушный топливный элемент на основе бесфторной полинафтоиленимидной мембраны	
У.М.Заворотная^{1,2,4}, И.И.Пономарев³, Ю.А.Волкова³, В.В.Синицын^{2,4}.....	94
Электрофизические и термомеханические свойства Pr _{0.5} Ba _{0.5} Fe _{1-x} Ni _x O _{3-δ} как катодных материалов для твердооксидных топливных элементов	
А.И.Иванов¹, И.И.Зверькова¹, М.В.Патракеев^{1,2}, А.А.Марков², М.С.Дякина¹, Е.В.Ципис¹, С.И.Бредихин¹, В.В.Хартон¹.....	97
Влияние допирования Вi и V на кристаллическую структуру и электропроводящие характеристики материалов на основе (Ca/Sr)MoO ₄	
А.В.Климова^{1,2}, З.А.Михайловская^{1,2}, Е.С.Буянова¹.....	99
Электрохимический генератор для космической платформы	
Д.Г.Кондратьев, К.Г.Большаков, А.С.Стихин, В.И.Матренин.....	102
Разработка автоматизированного комплекса для изучения процессов сорбции-десорбции водорода в функциональных и конструкционных материалах	
В.Н.Кудияров, А.М.Лидер, Г.В.Гаранин, Р.Р.Эльман, Н.Е.Курдюмов.....	104
Применение металлгидридов в водородных энергосистемах	
М.В.Лотоцкий^{1,2}, Б.П.Тарасов^{1,3}.....	105
Влияние совместного введения добавок оксидов празеодима и церия на электрохимические свойства катодного материала на основе купрата празеодима	

Н.В.Лысков¹, М.З.Галин¹, Г.В.Нечаев¹, Г.Н.Мазо²	108
Исследование композитных платиновых электрокатализаторов для ПОМТЭ методом XAFS-спектроскопии	
Р.М.Меншарапов¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Н.А.Иванова¹, А.А.Засыпкина¹, М.В.Синяков¹ В.Н.Фатеев¹	111
Активность и стабильность биметаллических платиносодержащих катализаторов в единичном топливном элементе	
В.С.Меньщиков¹, Е.А.Могучих, А.С.Павлец, С.В.Беленов.....	114
Влияние термической обработки на структуру и электрохимические характеристики PtCu наночастиц на различных углеродных носителях	
А.К.Невельская^{1,2}, С.В.Беленов^{1,3}, А.С.Павлец¹	117
Влияние церия на кислородную нестехиометрию, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	
С.С.Никитин^{1,2}, М.В.Патракеев¹	119
Подвижность носителей заряда в $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$	
В.Д.Никонов^{1,2}, С.С.Никитин¹, М.В.Патракеев¹	122
Влияние примеси железа на электродные реакции ванадия в ванадиевых проточных батареях	
Э.А.Петухова, О.И.Истакова, Д.В.Конев, А.А.Усенко.....	125
Влияние толщины защитного никель-кобальтового покрытия на окисление стали Crofer 22 APU в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ	
О.В.Пикалов, Н.В.Деменева, С.И.Бредихин.....	127
Исследование теплофизических характеристик протонообменных мембран на основе ацетата целлюлозы с добавлением диоксида титана	
А.А.Пономарева^{1,3}, И.А.Белоусов¹, R.Ghonim², В.Е.Ситникова¹, М.В.Успенская¹	130
Катализаторы конверсии углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках	
Д.И.Потемкин, А.Б.Шигаров, В.Н.Рогожников, В.А.Собянин, П.В.Снытников	133
Структурированные катализаторы конверсии батнола-1 в синтез-газ для питания твердооксидных топливных элементов	
В.Н.Рогожников, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин.....	135
Структура и протонная проводимость частиц типа ядро-оболочка на основе полисурьмяной кислоты	
Е.Д.Рубцова, Ф.А.Ярошенко, Ю.А.Лулицкая, М.А.Корниенко, В.А.Бурмистров	137
Электрофоретическое формирование электролитных мембран ТОТЭ на основе $\text{CeO}_2/\text{BaCeO}_3$ с добавками Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 на никель-керметных анодах	
Д.С.Русакова¹, И.А.Павлова¹, Л.В.Ермакова², Е.Ю.Пикалова^{1,3}, Е.Г.Калинина¹	140

Структура и физические свойства керамик, изготовленных методом одноосного прессования порошков из плавящихся твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$

**М.А.Борик¹, Е.М.Бузаева², А.В.Кулебякин¹, В.М.Кяшкин², Н.А.Ларина²,
Е.Е.Ломонова¹, Ф.О.Милович^{3,4}, В.А.Мызина¹, А.В.Нежданов⁵, П.А.Рябочкина²,
Н.Ю.Табачкова^{1,3}, Е.И.Чернов⁶ 143**

Энергетическая установка на основе водородных топливных элементов для маневрового локомотива

Андрей Алимович Савчук 145

Стеклополимерные композиты с высокой степенью наполнения для коммутации твердооксидных топливных элементов трубчатой конструкции

Н.С.Саетова^{1,2}, И.В.Толстобров¹, Е.С.Широкова¹, А.И.Вепрева¹, 147

Разработка стенда для испытаний батарей ТОЭЛЭ

**А.В.Самойлов, Ю.С.Федотов, Д.В.Матвеев, Д.А.Агарков, Н.Ф.Вершинин,
С.В.Кузнецов, С.И.Бредихин 149**

Обоснование рациональных параметров энергетической установки на базе топливного элемента для городского колесного пассажирского транспорта

М.А.Соловьев 151

Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства индивидуальных фаз, образующихся в системе Pt-Co-Ni-O

Е.Е.Соломахина, В.А.Черепанов, А.С.Урусова 153

Газопроницаемость твердооксидных топливных элементов, ее влияние на поведение катодов, и методы диагностики

С.И.Сомов 154

Электрокатализаторы состава Pt/SnO₂/ВОГ с улучшенными свойствами

**Д.Д.Спасов^{1,2}, Н.А.Иванова¹, Р.М.Меншарапов¹, М.В.Синяков^{1,3},
А.А.Засыпкина¹, В.Н.Фатеев¹ 156**

Поляризационное сопротивление композиционных катодных материалов на основе слоистых кобальтитов со структурой перовскита и мисфита

М.В.Юрченко,^{1,2} Е.П.Антонова,^{2,3} Е.С.Тропин,⁴ А.Ю.Сунцов¹ 159

Технико-экономические оценки использования твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа

Д.А.Агарков¹, А.Б.Тарасенко², С.В.Киселева³ 161

Послойная химическая сборка наноматериалов для топливных ячеек и электролизеров. Обзор результатов

В.П.Толстой, И.В.Мурин 163

Разработка металлических биполярных пластин для низкотемпературных топливных элементов

Н.А.Фаддеев, Н.В.Смирнова 165

Экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты для поиска новых водород-аккумулирующих материалов на основе магния

**П.В.Фурсиков, О.П.Чаркин, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, А.А.Арбузов, Б.П.Тарасов
..... 167**

Нестационарный электролиз как метод синтеза покрытий для интерконнекторов ТОТЭ А.В.Храменкова, К.Р.Южакова, П.В.Лаптий, В.В.Мощенко	170
Разработка датчика кислорода для автомобильного двигателя Е.И.Чернов, М.Е.Чернов, М.Ю.Рассадин	172
0-мерная математическая модель ТЭ для моделирования систем А.У.Шарафутдинов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин	175
Исследования эволюции структуры внутреннего сопротивления сборки твёрдооксидных электролизных элементов Д.В.Яловенко, А.В.Перфилов, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин	176
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
Исследование физико-химических свойств анода и электролита среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов на основе NiO и Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ , изготовленных с использованием аддитивных технологий А.Д.Асмедьянова ^{1,2} , А.С.Улихин ¹ , А.И.Титков ¹	179
Влияние условий печати и типа порообразователя на микроструктуру анодов NiO/10YSZ, полученных с помощью гибридной 3D-струйной печати и лазерной обработки А.С.Багишев, И.А.Мальбахова, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков	182
Кинетика редокс-реакции между хлорат-анионом и катионом ванадия (IV) в сернокислом растворе К.К.Батырев ¹ , Д.В.Конев ^{1,2} , Д.О.Голстель ¹ , М.А.Воротынцев ¹	184
Исследование мембран на основе феррита стронция, допированного лантаном и молибденом, применяемых в каталитических мембранных реакторах парциального окисления метана О.А.Брагина, М.В.Арапова, Е.В.Шубникова, А.П.Немудрый	187
Оценка стабильности платиносодержащих электрокатализаторов в различных условиях стресс-тестирования И.А.Герасимова, С.В.Беленов, В.Е.Гутерман	189
Исследование комбинированного метода разуглероживания ТПТЭ для БПЛА С.О.Грудинин, Н.В.Смирнова	191
Oxygen exchange in La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-d} and La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-d} oxides and comparison of their kinetic and thermodynamic characteristics R.D.Guskov, M.P.Popov, I.V.Kovalev, A. P. Nemudry	192
Исследование электрохимических характеристик планарных электролит- и анод- поддерживающих ТОТЭ с катодом на основе купрата празеодима Ю.О.Добровольский ¹ , Н.В.Лысков ² , Г.В.Нечаев ² , В.Е.Пуха ² , Г.Н.Мазо ¹	194
Моделирование кинетики электровосстановления хлорат-аниона в сернокислом электролите П.А.Задёр ¹ , Д.В.Конев ^{1,2} , М.А.Воротынцев ¹	197
Кристаллическая структура, водородные связи и свойства кристаллов-суперпротонов Cs ₆ (SO ₄) ₃ (H ₃ PO ₄) ₄ А.О.Егоршин ¹ , И.П.Макарова ² , В.А.Коморников ² , Е.Н.Овчинникова ¹	200

Разработка защитных покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ, изготовленных из отечественных материалов	
О.В.Елькин, А.Н.Бушуев, И.В.Толстобров, Н.С.Саетова, М.С.Бобро, А.И.Анкудович, А.В.Кузьмин	204
Формирование и физико-химические свойства метало-керамических анодных материалов для твердооксидных топливных элементов	
А.В.Иванов^{1,2}, О.С.Безркевная², Е.А.Пинаева², С.А.Чикишев², А.Ю.Строева², В.А.Воротников^{1,2}, М.С.Бобро², А.В.Кузьмин^{1,2}	207
Кислородная нестехиометрия, транспортные и электрохимические свойства перовскитоподобных $SrFe_{0.9}V_{0.1}O_{3-\delta}$ и $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}V_{0.1}O_{3-\delta}$ как электродных материалов для ТОТЭ/ТОЭЛЭ	
А.И.Иванов¹, М.С.Дякина¹, С.С.Никитин¹, Е.В.Ципис¹, И.И.Зверькова¹,	209
Редокс-медиаторное электроокисление водного раствора ЭДОТ в присутствии полистиролсульфокислоты как процесс для получения суспензии ПЭДОТ-ПСС	
О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2}	211
Пьезокварцевое микровзвешивание покрытий полипорфина магния в ходе получения путем электрополимеризации	
О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2}	212
Получение и испытание IrO_2/Ti - электрода в качестве положительного электрода водородно-броматной проточной батареи	
Н.В.Карташова^{1,2}, И.И.Калинин³, Е.А.Рубан^{2,4}, Д.О.Толстель¹, В.В.Кузнецов^{2,3}, Д.В.Конев^{2,4}, М.А.Воротынцев^{2,4}	213
Изучение механизмов конверсии углеводородов на твёрдооксидных топливных элементах с использованием <i>in situ</i> спектроскопии комбинационного рассеяния света	
Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.Н.Бурмистров, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин	215
Исследование кинетики поверхностной обменной реакции между молекулярным кислородом и оксидом $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в стационарном режиме	
И.В.Ковалев, Р.Д.Гуськов, М.П.Попов, А.П.Немудрый	218
Thermophysical, transport and mechanical properties of co-polynaphthoyleneimide membranes for PEMFC applications	
O.V.Kostenko^{1,2}, A.F.Akhkiamova^{3,4}, I.I.Ponomarev⁵, Yu.A.Volkova⁵, D.A.Ivanov^{3,4}, V.V.Sinitsyn^{1,2}	220
Влияние добавки оксида алюминия на транспортные и механические свойства твердого электролита $9Sc1YbSZ$	
И.Е.Курицына, Г.М.Кораблёва, С.И.Бредихин	223
Перспективы использования электродного материала на основе молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$ для ТОТЭ	
Д.В.Кузнецов¹, Н.В.Лысков², Г.Н.Мазо¹	225
АСУ СКВ измерения ёмкости МГМ	
С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, Д.А.Агарков	227
АСУ СКВ Измерение затрат тепла на хранение водорода в МГМ	
Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин	229

8кВт 200 кГц DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC	
С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин	232
Влияние толщины катодного слоя состава BSCFM5 на мощностные характеристики микротрубчатых ТОТЭ	
Е.Ю.Лапушкина, В.П.Сивцев, М.П.Попов, А.П.Немудрый	234
Расчёт изменения температуры воздуха внутри прямоугольного объема характерного энергоустановкам контейнерного типа	
О.Г.Лосев, Д.А.Мельник, А.С.Григорьев	236
Формирование полуэлементов NiO-10YSZ/10YSZ для твердооксидных топливных элементов методом гибридной струйной 3D-печати	
И.А.Мальбахова, А.С.Багишев, А.М.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков	239
Получение покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ на основе шпинели (Mn, Co)·(Mn, Co) ₂ O ₄	
А.В.Храменкова, К.Р.Южакова, П.В.Лаптий, В.В.Мощенко	241
Разработка методики синтеза порошков твердого электролита ScYSZ заданной морфологии для получения газоплотных покрытий методом аэрозольного осаждения в вакууме	
Г.В.Нечаев, Н.В.Лысков, В.Е.Пуха, К.В.Милинский	242
Влияние допантов на гидратационную способность перовскитоподобных кобальтитов - основы электродов ТОТЭ на протонпроводящей мембране	
Д.И.Переверзев, Б.В.Политов, А.Ю.Сунцов	245
Отечественная ферритная нержавеющая сталь для ТОТЭ и ТОЭЛЭ: состав, микроструктура, окисление	
С.Д.Родионова, Н.В.Деменева, Е.А.Соловьева, А.И.Иванов, О.А.Когтенкова, С.И.Бредихин	248
Влияние толщины защитного никель-кобальтового покрытия на окисление стали Crofer 22 APU в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ	
О.В.Пикалов, Н.В.Деменева, С.И.Бредихин	250
Исследование разрядных характеристик водородно-ванадиевой проточной батареи с углеродным войлоком в качестве материала катода	
Е.А.Рубан^{1,2}, Д.В.Конев^{1,2}	253
Исследование электрохимических характеристик МТ ТОТЭ с различными катодными материалами	
В.П.Сивцев, Е.Ю.Лапушкина, И.В.Ковалев, М.П.Попов, А.П.Немудрый	254
Применение антикоррозионных покрытий на основе соединений титана в обратимом топливном элементе	
М.В.Синяков^{1,2}, Д.Д.Спасов^{1,3}, Р.М.Меншарпов¹, А.А.Засыпкина¹, В.В.Тишкин¹, Ю.С.Пак², О.К.Алексеева¹, Н.А.Иванова¹	256
Структурные особенности твердых электролитов на основе ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ дополнительно легированных Yb ₂ O ₃	
Н.Ю.Табачкова^{1,2}, М.А.Борик¹, Д.А.Агарков³, Г.М.Кораблева³, А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына³, Е.Е.Ломонова¹, В.А.Мызина¹, Ф.О.Милович^{1,2}	259

Заряд-разрядные характеристики ванадиевой проточной батареи с композитными биполярными пластинами	
А.В.Терентьев^{1,2}, Е.А.Рубан^{1,3}, Д.В.Конев^{1,3}	262
Влияние содержания железа на стабильность и дефектную структуру $YSr_2Cu_{2-x}Fe_xO_{7+\delta}$	
К.С.Толстов^{1,2}, А.Ю.Сунцов²	264
Получение сверхчистого водорода для топливных элементов с помощью мембранного модуля на основе никелевых капилляров	
Е.С.Тропин, Е.В.Шубникова, О.А.Брагина, А.П.Немудрый	266
Электродные материалы на основе LSCF-SDC для твердооксидных топливных элементов	
М.О.Хохлова, Е.В.Шубникова, А.С.Улихин, О.А.Брагина, А.П.Немудрый	267
Study of structure and transport properties of materials based on perovskite-like oxides $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	
O.V.Cherendina^{1,2}, E.V.Shubnikova², O.A.Bragina², A.P.Nemudry²	268
Образование дефектов и термодинамика кислородного обмена в слоистых перовскитоподобных манганитах	
А.М.Шаламова, А.Ю.Сунцов	269
Вакуумная установка для нанесения тонкопленочного электролита ТОТЭ планарной конструкции	
А.В.Шипилова, С.В.Работкин, В.А.Семенов, М.М.Пуговкин, Н.Ф.Ковшаров, А.А.Соловьев	272
Высокотемпературные исследования структуры и кислородной проницаемости композиционных материалов на основе LSCF-SDC	
Е.В.Шубникова¹, О.В.Черендина^{1,2}, М.О.Хохлова¹, О.А.Брагина¹, А.П.Немудрый¹	275
Моделирование двухфазного транспорта в анодном проточном поле твердополимерного электролизера, образованного биполярной пластиной сетчатой структуры	
А.С.Панкин^{1,2}, Е.В.Герасимова¹, А.В.Левченко¹	277
СПОНСОРЫ	
КОНФЕРЕНЦИИ	280

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Топливные процессоры для конверсии кислородсодержащих органических соединений химии C1 для питания ТОТЭ и ПОМТЭ

С.Д.Бадмаев, В.Д.Беляев, В.А.Собянин

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

Fuel processor for conversion of oxygenated compounds of C1 chemistry for SOFC and PEMFC feeding

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

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

e-mail: sukhe@catalysis.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.01

В последнее время именно с энергоустановками на основе топливных элементов (ТЭ) связана перестройка систем энергосбережения от бытовых и промышленных объектов до портативных электронных приборов. Прогнозируется, что годовой объём мирового рынка ТЭ вырастет с ~3 до >30 млрд долларов за ближайшие 10 лет. Это обусловлено тем, что ТЭ обладают рядом преимуществ над традиционными источниками электроэнергии, важнейшими из которых являются высокий КПД превращения химической энергии топлива в электрическую, бесшумность работы, модульность конструкции и высокие экологические показатели.

Среди известных электрохимических генераторов наиболее широко используются топливные элементы с протон-обменной мембраной (ПОМТЭ) и твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). ПОМТЭ является наиболее коммерциализованными, уже более 10 лет выпускаются серийные автомобили с силовой установкой на их основе. ТОТЭ считаются перспективными благодаря отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа.

Существенно, что для обеспечения работы ПОМТЭ и ТОТЭ может быть использован не только чистый водород, но и водородсодержащий газ, получаемый путем каталитической конверсии углеводородов (природного газа, пропан-бутановой смеси и т.д.) или оксигенатов - кислородсодержащих органических соединений химии C1 (метанол, диметиловый эфир, диметоксиметан и муравьиная кислота) непосредственно на месте работы энергоустановки. Относительно низкая температура превращения оксигенатов по сравнению с углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей соединений серы, которые являются ядом для катализаторов, позволяют считать, что эти соединения являются весьма перспективными источниками водорода для разработки компактных энергоустановок на базе ТЭ. Поэтому получение водородсодержащего газа из оксигенатов привлекает значительное внимание исследователей и инженеров.

В докладе обсуждается современное состояние дел в области разработки катализаторов для процессов (паровая и воздушная конверсия, автотермический риформинг) получения водородсодержащего газа из кислородсодержащих органических соединений. На основании полученных результатов даны рекомендации по созданию энергоустановок на базе ТОТЭ и ПОМТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного Фонда Проект № 17-79-30071.

Разработка конструкции и технологических основ твердооксидных топливных элементов с опорным металлическим слоем

И.Н.Бурмистров¹, И.С.Ерилин¹, Д.В. Яловенко¹, А.А.Соловьев², М.Н.Левин¹, С.И.Бредихин¹

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

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

Development of technological routine of metal supported solid oxide fuel cells

I.N.Burmistrov¹, I.S.Erilin¹, D.V.Yalovenko¹, A.A.Solovev², M.N.Levin¹, S.I.Bredikhin¹

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

²*National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Tomsk region, Lenin Avenue, 30*

e-mail: buril@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.02

Технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) может обеспечить высокоэффективную выработку энергии из традиционного углеводородного топлива при условии снижения стоимости производства и повышения надежности работы энергоустановок на основе ТОТЭ. Металл-поддерживаемые твердооксидные топливные элементы (МП-ТОТЭ) за счет снижения рабочей температуры в область 550-650 °С позволяют использовать более дешевые конструкционные материалы и увеличить срок службы электрохимического генератора. Основой в твердооксидных топливных элементах с опорным металлическим слоем служит пористый металлический, а не керамический как в ТОТЭ остальных типов, слой, что обеспечивает возможность быстрого запуска и герметизации блоков ТОТЭ путем сварки. МП-ТОТЭ уже много лет находятся в поле зрения исследователей, однако, успешных примеров их внедрения и тестирования в лабораториях и тем более в промышленности не много [1-3]. Одной из главных причин, препятствующих прогрессу в развитии МП-ТОТЭ, является отсутствие подходящего технологического маршрута, обеспечивающего экономически оправданное производство ТОТЭ такого типа. Окисление в контакте с кислородом, сложный рельеф и низкая твердость металлических подложек делают их непростыми объектами с точки зрения изготовления функциональных керамических и металлокерамических слоев ТОТЭ. Одна из основных проблем связана с консолидацией функциональных керамических слоев при повышенных температурах (>1000°С), поскольку воздушная атмосфера приводит к окислению металлической основы, а восстановительная – к разложению используемых оксидных материалов и невозможности применения связующих на основе органических соединений.

В настоящей работе был продемонстрирован возможный способ изготовления МП-ТОТЭ, включающий совместное применение методов аэрозольного осаждения (AD), магнетронного распыления и трафаретной печати. На высокопористую металлическую подложку последовательно наносили: анодные слои из смеси $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (GDC) и никеля (50/50 мас.%) – методом аэрозольного осаждения, тонкопленочные мембраны из GDC – методом магнетронного распыления и катод на основе $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})_{0.95}\text{CoO}_{3-\delta}$ или $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ – методом трафаретной печати. Были проведены

микроструктурные и электрохимические испытания изготовленных ТОТЭ с опорным металлическим слоем в диапазоне температур 550–650°C.

Была разработана конструкция, изготовлена и испытана сборка с из двух МП-ТОТЭ (рисунок 1 слева) с единственным консолидирующим отжигом в условиях разделенных атмосфер в процессе первичного нагрева испытательного стенда до 950°C. Удельная мощность сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ составила 200 мВт/см² при 600°C. Также было показано, что нагрев со скоростью до 500°C/час не приводит к разрушению структуры изготовленного металл-поддерживаемого ТОТЭ.

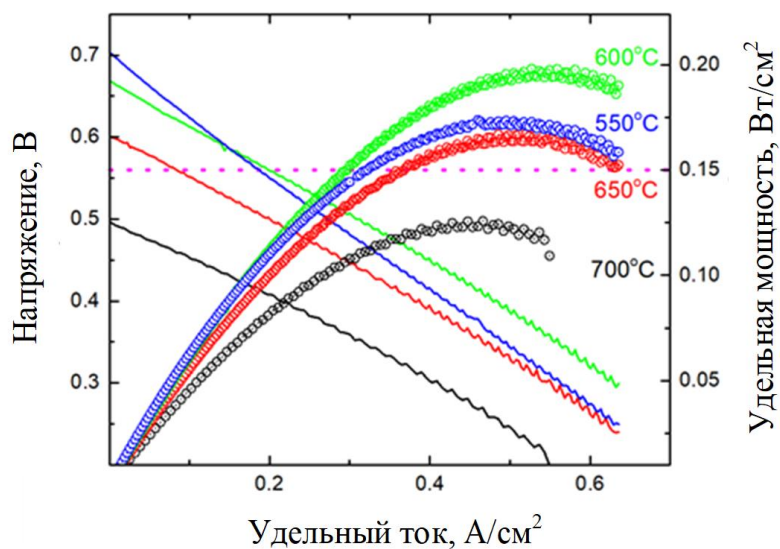


Рисунок 1. Фотография (слева) и электрохимические характеристики (справа) сборки из двух МП-ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-300 70 П).

Литература

- [1] E. Dogdibegovic, R. Wang, G.Y Lau, M.C. Tucker, J. Power Sources 410 (2019) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.004>
- [2] V.V. Krishnan, Wires Energy and Environment 6 (2017) e246. <https://doi:10.1002/wene.246>.
- [3] M.C. Tucker, Energy Technol. 5 (2017) 2175–2181. doi:10.1002/ente.201700242.

Экономические перспективы внедрения ТОТЭ

В.В.Емельянов, В.П.Сурков

Яков и Партнёры, 125047, Москва, ул. Лесная, д.5

Economic perspective for SOFC industrial implementation

V.V.Emelyanov, V.P.Surkov

Yakov and Partners, 125047, Moscow, Lesnaya, 5

e-mail: Vladimir_Emelyanov@yakov.partners, Victor_Surkov@yakov.partners

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.03

Топливные элементы (далее ТЭ) – ключевая технология для перехода на водород в транспорте и генерации электроэнергии, включенная в различные программы развития водородной энергетики [1].

Планирование научных работ, а также государственных и частных инвестиций в области ТЭ зависит от возможности и сроков широкого промышленного внедрения топливных элементов в различные сценарии использования.

Цель настоящего исследования – оценить перспективы достижения ТЭ до 2030 года технико-экономических показателей, достаточных для экономического обоснования внедрения в генерации электроэнергии и транспорте без дополнительного субсидирования на этапе приобретения и эксплуатации.

В исследовании рассмотрены технологии протонообменных мембранных (далее ПОМ) и твердооксидных (далее ТОТЭ) топливных элементов. Прочие технологии имеют узкий спектр применения или находятся на низком уровне технологической готовности и маловероятно, что до 2030 года они достигнут широкого внедрения [1].

Для оценки наличия экономического обоснования внедрения была построена модель полной стоимости владения (ТСО) энергетической установки. Модель ТСО рассчитывает полную стоимость владения для ПОМ ТОТЭ для различных транспортных применений и для использования в генерации. Модель ТСО охватывает только изменения в стоимости конечного изделия и его эксплуатации, зависящие от типа энергетической установки (двигатель внутреннего сгорания, аккумуляторы, топливные элементы). Для отдельных сценариев применения по отраслям рассматривались типичные длительности жизненного цикла и параметры циклов эксплуатации.

В исследовании был оценен ТСО на 2023 год и построен прогноз на 2030 год. Расчет ТСО на 2023 год проведен исходя из технико-экономических показателей коммерчески доступных технологий. Стоимость ТЭ оценена на основе данных потребителей и производителей ТЭ, так как данные содержащиеся в открытых публикация имеют значительный разброс [2] и ниже реальных коммерческих цен. Для учета снижения стоимости ТЭ к 2030 году за счет эффекта масштаба при коммерческом внедрении были использованы существующие модели [3], скорректированные с учетом данных производителей ТЭ.

Текущая и прогнозная ТСО применения ТЭ было сопоставлена с текущей и прогнозной ТСО для базовой технологии. Используются следующие базовые технологии энергетической установки: для автотранспорта – аккумуляторы; для ж/д и водного транспорта и тяжелой техники – ДВС, работающий на метане; для генерации электроэнергии – газопоршневые установки, имеющие доступ к газопроводу.

Проведенный анализ показал, что ТЭ на базе ПОМ в 2030 году не станут технологией первого выбора ни по одному из рассматриваемых применений из-за

разницы в ТСО от 30% и более с другими технологиями. При этом в автотранспорте ТСО ПОМ выше ТСО аккумуляторов в 3-7 раз. Кроме того, внедрение ПОМ требует создания инфраструктуры производства и транспортировки водорода, требующей разработки новых технологий и значительных инвестиций. Таким образом, без субсидий со стороны государства, компенсирующих разницу в стоимости владения для ПОМ, данная технология не выйдет на широкое коммерческое внедрение до 2030 года.

ТСО для применения ТОТЭ в генерации к 2030 году станет примерно на 15% ниже ТСО генерации на природном газе, что обеспечивает перспективы для коммерческого внедрения технологии. К 2030 году ТСО ТОТЭ для использования в автотранспорте станет на 30-35% ниже, чем для ДВС на метане. Для использования в ж/д транспорте – на 20-40% ниже ДВС на метане. Внедрение ТОТЭ на транспорте требует повышения устойчивости к вибрационным нагрузкам и сокращения времени запуска. Данные проблемы могут быть решены за счет использования технологии метал-поддерживающих ТОТЭ (MSC SOFC). В настоящий момент созданы решения MSC SOFC для автотранспорта, идёт опытная эксплуатация.

Таким образом на горизонте до 2030 года существует потенциал для коммерческого внедрения ТОТЭ в генерации и на транспорте. Топливные элементы на базе ПОМ не будут иметь широкого коммерческого внедрения на горизонте до 2030 года без значительных субсидий и инвестиций государства.

Литература

- [1] T. Capurso, M. Stefanizzi, M. Torresi, S.M. Camporeale «Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition», *Energy Conversion and Management*, vol. 251, (2022).
- [2] Battelle Memorial Institute, 505 King Avenue, Columbus, OH 43201 «Manufacturing Cost Analysis of 1, 5, 10 and 25 kW. Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications», (2017)
- [3] B. Sharpe, H. Basma. «A meta-study of purchase costs for zero-emission trucks» *International council on clean energy transportation*, s 18, (2022).

Материалы и технологии твердооксидных топливных элементов:
разработки Вятского государственного университета

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.*

Materials and technologies of solid oxide fuel cells:
developments of Vyatka State University

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.2023/FC.04

Важнейшей задачей настоящего времени, обусловленной необходимостью снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу Земли, является переход к «зеленой» энергетике, включающий создание электрохимических устройств водородной и распределенной энергетике. В Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 г. водородная энергетика обозначена в качестве одного из важнейших и перспективных направлений развития. Основные направления Концепции развития водородной энергетике России 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.

Твердооксидные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства и потребления электрической энергии, получения чистого водорода и т.д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетике, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут занять широкий сегмент рынка производства электроэнергии в области стационарных и мобильных применений гражданского и специального назначения благодаря своей высокой эффективности, экологичности, низкому уровню шума и потенциальной гибкости в использовании различных видов топлива.

Возможность организации конкурентоспособного отечественного производства эффективных и надежных энергоустановок на основе ТОТЭ напрямую зависит от наличия функциональных материалов с необходимыми свойствами и доступных технологий их изготовления, позволяющих обеспечить их высокие удельные характеристики, длительный ресурс работы и приемлемую рыночную стоимость.

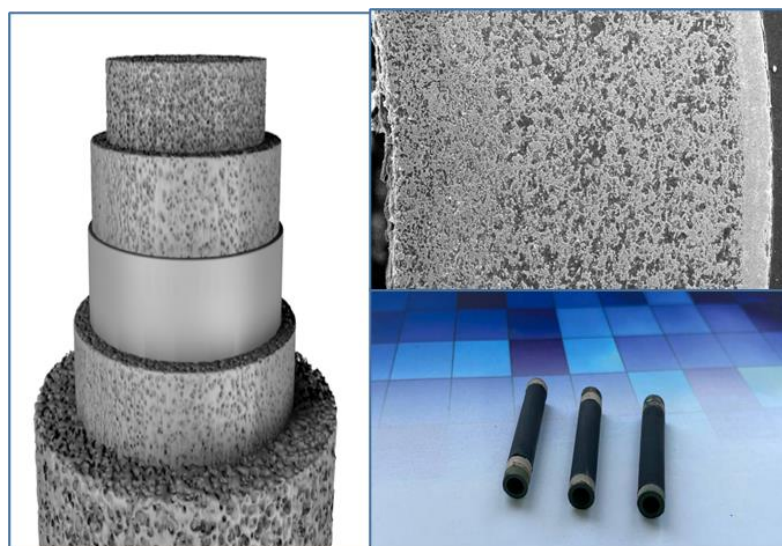


Рисунок 1 – Единичные трубчатые ТОТЭ.

В настоящем докладе представлены примеры научно-технических решений, представленных на мировом рынке и разработки сотрудников Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий, необходимых для организации серийного производства электрохимических генераторов на основе ТОТЭ: оксидных и композитных материалов с ионной и смешанной электронно-ионной проводимостью, стеклогерметиков и интерконнекторов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее, технологий формирования единичных топливных элементов и изготовления батарей ТОТЭ.

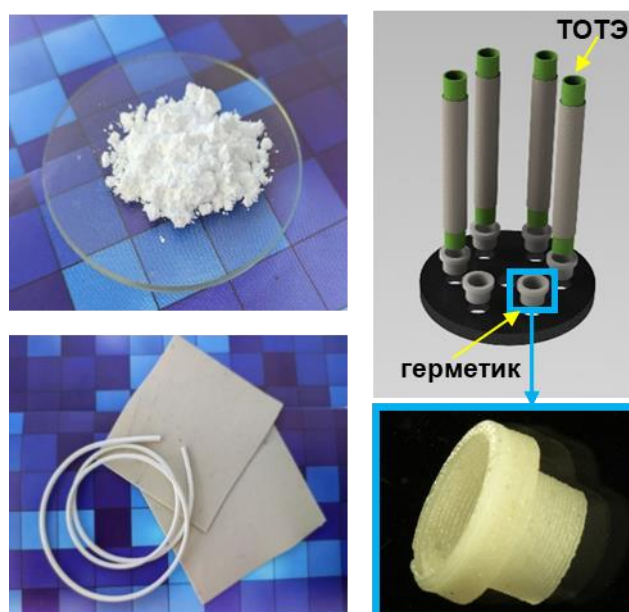


Рисунок 2 – Изделия из стеклогерметика для коммутации ТОТЭ в батарее.

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».

Концепция воздухонезависимой энергетической установки на
твердооксидных топливных элементах для автономных необитаемых
подводных аппаратов

М.Н.Левин, И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов

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

The concept of an air-independent power plant on solid oxide fuel cells for
autonomous unmanned underwater vehicles

M.N.Levin, I.N.Burmistrov, A.U.Sharafutdinov

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.05

Работа направлена на формирование, подтверждение и реализацию концепции воздухонезависимой энергоустановки (ВНЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) с предельно высокой эффективностью генерации электрической энергии и предельно низким тепловым излучением во внешнюю среду.

Актуальность проекта обусловлена острой необходимостью в обеспечении беспилотных автономных необитаемых подводных аппаратов (АНПА) РФ отечественными ВНЭУ, превосходящими зарубежные аналоги по длительности скрытного подводного плавания без всплытия для подзарядки аккумуляторных батарей.

Предлагаемая концепция состоит в разработке ВНЭУ на ТОТЭ с замкнутым анодным контуром циркуляции топливной смеси (ТС) для управления её составом в процессе рецикла, непроточными катодными каналами для кислорода, использовании криогенных реагентов (жидкие O_2 и CH_4) с образованием жидкого (вода) и твердого («сухой лед») продуктов реакции на борту АНПА, без образования газового следа.

Основные положения концепции ВНЭУ на ТОТЭ с замкнутым топливным циклом:

1. Использование метана в качестве топлива, вместо водорода, и кислорода в качестве окислителя, вместо воздуха.
2. Паровая конверсия метана в синтез-газ внутри блока ТОТЭ (БТЭ).
3. Хранение кислорода и метана на борту АНПА в виде криогенных жидкостей.
4. Конструкция ТОТЭ с непроточными катодными каналами для полной утилизации кислорода внутри БТЭ.
5. Топливный рецикл – циркуляция ТС через ТОТЭ по замкнутому контуру с регулируемой очисткой ТС от H_2O и CO_2 , и с подачей метана в поток циркулирующей ТС в пропорции, определяемой коэффициентом рецикла k_{rec} .
6. Использование водопарового постшифтинга для обогащения циркулирующей ТС водородом и снижения содержания угарного газа (CO) для предотвращения высаживания сажи в БТЭ («зауглераживания»).
7. Исключение газового выхлопа и/или иных форм сброса продуктов работы ВНЭУ за борт АНПА.

Принципиальные различия топологии ВНЭУ на ТОТЭ с линейным открытым и с замкнутым топливными циклами показаны ниже на функциональных схемах (рис.1).

Общеизвестная схема ВНЭУ с ТОТЭ (такая же, как и ЭУ, работающая на атмосферном воздухе), имеет входной блок конверсии углеводородного топлива в синтез-газ, которым питается БТЭ на рис.1(А).

Выхлоп из БТЭ с остатками топлива и окислителя каталитически утилизируют в блоке дожигателя с удалением продуктов горения в атмосферу. Тепло из дожигателя, наряду с теплом БТЭ, используется для подогрева топливного риформера.

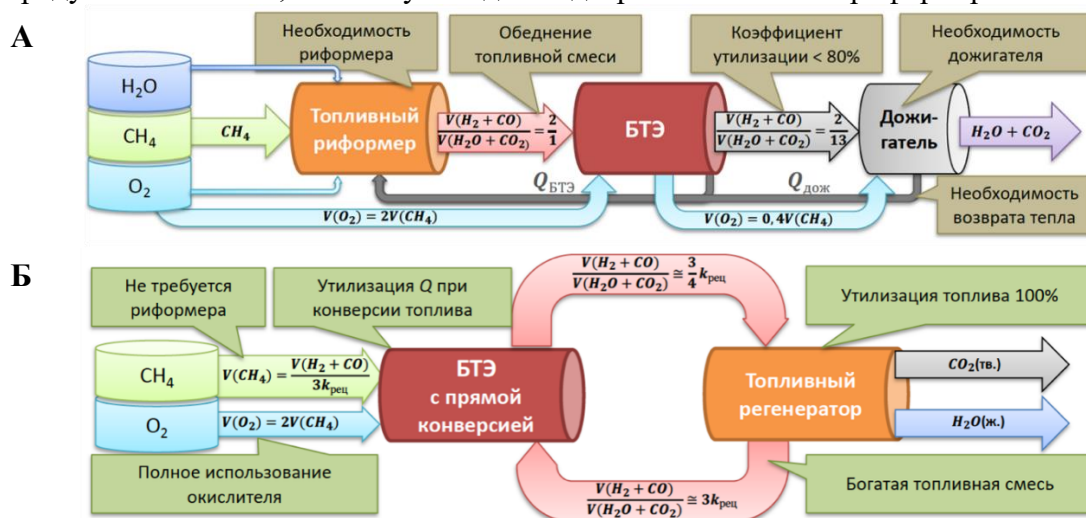


Рисунок 1. А) Принципиальная схема ВНЭУ с открытым топливным циклом
Б) Принципиальная схема ВНЭУ с замкнутым топливным циклом.

Коэффициент утилизации топлива (КУТ) в такой схеме $\leq 80\%$, а электрический КПД $\leq 55-60\%$. Фактором, ограничивающим указанные параметры, является неравномерность состава топлива ТС вдоль канала, с уменьшением концентрации водорода и повышением содержания воды до концентраций, способных привести к деградации анодов на выходе из ТОТЭ. При работе ЭУ на воздухе ($O_2:N_2 \sim 20:80\%$), для обеспечения высокой концентрации O_2 на катоде, используется интенсивный поток воздуха, что приводит к большим тепловым потерям из-за нагрева балластного азота.

В предлагаемой нами схеме, показанной на рис. 1(Б), организован замкнутый контур, по которому циркулирует ТС, обогащаемая подачей топлива (CH_4) и удалением продуктов реакции (H_2O и CO_2). Обогащение ТС при рецикле приводит к понижению КУТ в БТЭ и, следовательно, к повышению равномерности состава газовой смеси вдоль каналов ТОТЭ, что является благоприятным фактором. Циркуляция ТС по замкнутому анодному контуру с многократным оборотом ТС ($k_{реци}$ раз) позволяет достигать полной утилизации топлива (CH_4), обеспечивая при этом нужный тепловой режим ВНЭУ с горячей и криогенной зонами, уменьшая поток тепла во внешнюю среду. Кислород также полностью утилизируется в катодных каналах с закрытым выходом.

Преимущества в эффективности схемы ВНЭУ с замкнутым топливным циклом перед базовой линейной схемой наглядно представлены на диаграммах энергетических потерь, представленных на рис.2 и используемых нами для анализа КПД ВНЭУ.

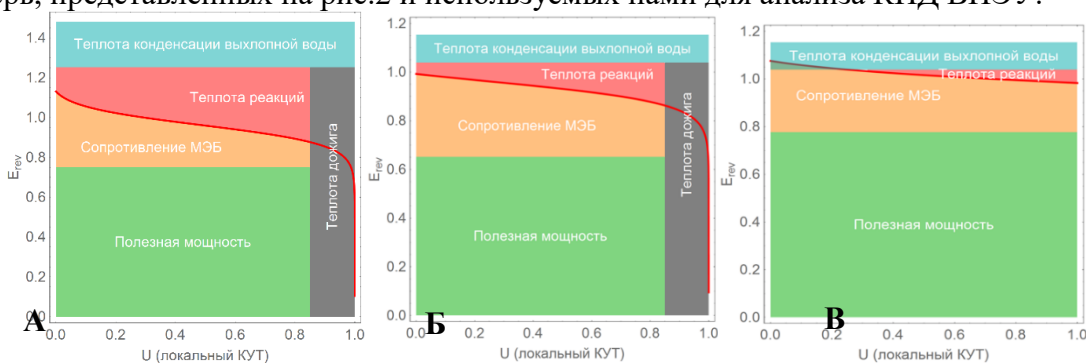


Рисунок 2. А) Диаграмма потерь в ТЭ, водород. Б) Диаграмма потерь в ТЭ, метан, без рецикла топлива, идеальная кинетика, $O/C = 3$. В) Диаграмма потерь в ТЭ, метан, рецикла топлива, идеальная кинетика, $O/C = 2$, $T_{WGS} = 650^\circ C$ (WGS – water gas shifting – «постшифтинг»).

Красная кривая представляет собой зависимость потенциала Нернста (E_{rev}) от локального КУТ (U) в канале ТОТЭ. Площадь серой полосы пропорциональна энергетическим потерям, связанным с неполным использованием топлива в БТЭ, которые равны теплоте, выделяемой в дожигателе и определяется предельным значением КУТ ($U_{out}=0,85$ на диаграммах А и Б). На диаграмме (В) серая полоса отсутствует, поскольку при рецикле ТС ограничения на КУТ снимаются. Голубая полоса сверху соответствует теплоте конденсации водяного пара, образующегося при «сжигании» ТС, и определяется разностью высшей и низшей теплот сгорания топлива (ВТС-НТС). Площадь под кривой $E_{rev}(U)$ соответствует энергии, генерируемой в БТЭ. Рабочее напряжение БТЭ делит эту площадь на части, пропорциональные выдаваемой в нагрузку электрической энергий (зеленый прямоугольник) и энергетическими потерями, обусловленными поляризационным сопротивлением МЭБ. Площадь красной области на кривой Нернста отражает наличие теплового эффекта химических реакций.

Переход от H_2 (А) к CH_4 (Б) приводит уменьшению потерь за счет теплоты химических реакций (красные зоны), вследствие эндотермичности паровой конверсии CH_4 , происходящей внутри БТЭ. Схема с рециклом (В) позволяет повысить качество ТС (отношение реагентов к продуктам), что приводит к повышению потенциала Нернста. При этом, поляризационные потери не снижаются (желтая зона), но увеличивается полезная мощность (зеленый прямоугольник). В результате, повышение рабочего напряжения, при сохранении выдаваемой электрической мощности, позволяет уменьшить ток, а следовательно, и расход топлива, что приводит к повышению КПД.

Ниже представлены рассчитанные зависимости КПД предложенной схемы ВНЭУ с замкнутым топливным циклом, работающей на метане и кислороде.

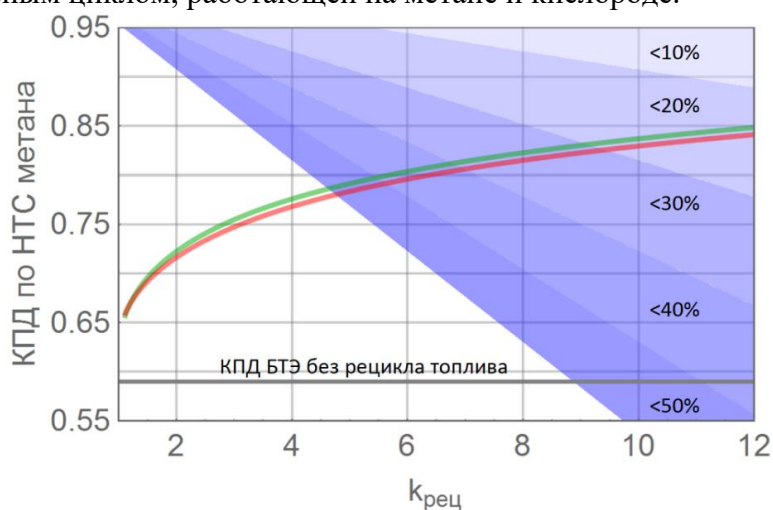


Рисунок 3 – Зависимость КПД БТЭ (75 МЭБ в стеке ТОТЭ) электрической мощности 1,5 кВт от $k_{рец}$, топливо – метан, окислитель – кислород, внутренняя конверсия метана с рециклом пара (зеленая) или углекислоты (красная). Цветом показано ограничение на рецикл топливной смеси, накладываемое потерей тепла (до 50%) в горячей зоне БТЭ.

Электрический КПД монотонно растет с коэффициентом рецикла со стремлением к насыщению КПД выше значения 85%. С ростом $k_{рец}$ растет количество генерируемой электрической энергии, но одновременно увеличиваются перенос и потеря тепловой энергии в системе, что приводит к охлаждению БТЭ и подавлению электрохимических реакции. По указанной выше причине рабочая область ВНЭУ по $k_{рец}$ ограничивается качеством теплоизоляции системы. Сиреневыми полями разной интенсивности на рис.3 показаны области запрета работы ВНЭУ с замкнутым топливным циклом в зависимости от тепловых потерь в системе (в % от тепла, переносимого рециркулирующей ТС).

Реализация предложенной выше концепции ВНЭУ позволяет ожидать достижения рекордно высокого КПД генерации электроэнергии при номинальной мощности БТЭ и высокой объемной энергоемкости ВНЭУ.

Долговременная стабильность электропроводности твердых электролитов
на основе диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и
иттербия

**Е.Е.Ломонова¹, Д.А.Агарков², М.А.Борик¹, Д.М.Захаров³, Б.Е.Комаров¹,
Г.М.Кораблева², А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына², В.А.Мызина¹, Н.Ю.Табачкова^{1,3}**

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

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

³НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

Long-term stability of the electrical conductivity of solid electrolytes of
zirconium dioxide co-doped with scandium and ytterbium oxides

**E.E.Lomonova¹, D.A.Agarkov², M.A.Borik¹, D.M.Zakharov³, B.E.Komarov¹,
G.M.Korableva², A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna², V.A.Myzina¹, N.Yu.Tabachkova^{1,3}**

¹Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilov str. 38

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

³NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskiy prospect, 4

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.06

Одним из широко используемых в настоящее время материалов для изготовления электролитических мембран являются твердые растворы на основе ZrO_2 . В последние годы большое внимание уделяется исследованию диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, имеющего наиболее высокую проводимость. Однако этот материал подвержен деградации электрической проводимости в процессе длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах. Для повышения устойчивости структуры и транспортных характеристик в состав твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ вводят дополнительные солегирующие оксиды. Термическая устойчивость твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$, дополнительно легированных оксидами редкоземельных элементов, зависит от вида стабилизирующей и солегирующих примесей и их концентрации.

В настоящей работе изучено влияние долговременной высокотемпературной выдержки на кристаллическую структуру и кислород ионную проводимость твердых электролитов, солегированных оксидами скандия и иттербия. Образцы выдерживали при температуре 1123K до 4800 час. Изучение высокотемпературной деградации проводимости проводили на монокристаллических мембранах двух составов с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов ($Sc_2O_3 + Yb_2O_3$), равной 10 мол% - $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$ и $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.02}$, далее обозначенных как 9Sc1YbSZ и 8Sc2YbSZ, соответственно.

Монокристаллы выращивали путем направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева. Выращенные кристаллы имели структуру псевдокубической t'' - фазы. Сравнение с кристаллами $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}$, выращенными тем же методом и состоящими из смеси кубической и ромбоэдрической фаз, показало, что замещение даже 1 мол% Sc_2O_3 на Yb_2O_3 приводит к образованию однофазных кристаллов со структурой

псевдокубической t'' - фазы без уменьшения высокотемпературной проводимости материала. При дальнейшем замещении Sc_2O_3 на Yb_2O_3 эта структура сохраняется, при этом наблюдается уменьшение проводимости в высокотемпературной области.

Старение образцов $9Sc1YbSZ$ приводило к слабо выраженному монотонному изменению высокотемпературной проводимости (степень деградации после 4800 час старения не превышала 4%). При этом каких-либо структурных изменений обнаружено не было. Характер изменения проводимости образца $8Sc2YbSZ$ заметно отличается от изменения проводимости $9Sc1YbSZ$. Резкое уменьшение электрической проводимости (на 55% от начального значения) наблюдалось в течение первых 500 часов старения. Далее наблюдалось постепенное уменьшение проводимости. Старение состава $8Sc2YbSZ$ приводит к трансформации исходной псевдокубической t'' - фазы в тетрагональную t' фазу.

Таким образом, можно заключить, что замещение Sc_2O_3 на Yb_2O_3 в составах, содержащих суммарную концентрацию стабилизирующих оксидов ($Sc_2O_3 + Yb_2O_3$), равной 10 мол%, эффективно подавляет образование ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации псевдокубической (t'' - фазы) структуры. Однако полученные данные по старению показывают, что увеличение содержания Yb_2O_3 до 2 мол% приводит к снижению стабильности высокосимметричной фазы. Состав $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$ можно рассматривать как перспективный для практического применения в качестве твердого электролита в SOFCs.

Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Разработка алюминиевых биполярных пластин батареи топливных элементов с высокой удельной мощностью

С.И.Нефедкин, В.Е.Елецких, В.Д.Михневич, В.В.Яроцкая, М.А.Климова

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

Development of aluminum bipolar fuel cell battery plates with high specific capacity

S.I.Nefedkin, V.E.Eletsikh, V.D.Mikhnevich, V.V.Yarotskaya, 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.2023/FC.07

Энергосистемы на водородно-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной (ТЭ ПОМ) и открытым катодом являются эффективными для различных применений, но в первую очередь для беспилотных летательных аппаратов (БПЛА). Ранее показано, что такая схема позволила реализовать энергосистему с высокой удельной энергией (до 700 Вт час/кг) при условии, что она не содержит увлажнители и нагреватели, в качестве материала биполярных пластин используются легкие металлы, а сам топливный элемент работает в режиме самоувлажнения мембраны только реакционной водой. Показано, что улучшение электрохимических компонент батареи топливных элементов с открытым катодом позволяет достичь значения удельной мощности энергетического модуля 1 кВт/кг [1]. В батарее таких топливных элементов были использованы биполярные пластины на основе титановой фольги с антикоррозионным защитным магнетронным покрытием с низким контактным поверхностным сопротивлением. В данной работе рассматривается возможность дальнейшего увеличения удельных энергетических характеристик за счет замены материала биполярных пластин с титана на более легкий алюминий.

Алюминий по сравнению с титаном более легкий металл (~ 1,7 раза), он имеет лучшую теплопроводность (~ 11 раз) и электропроводность (~ 19 раз). Однако, алюминий и его сплавы более мягкие металлы (~ 10 раз) и подвержены коррозионному воздействию. Негативные качества алюминия как материала для изготовления биполярных пластин можно нивелировать за счет нанесения на их поверхность тонких коррозионностойких и износостойких покрытий.

Биполярные пластины (БП) являются ключевым компонентом в многоэлементной сборке батареи водородно-воздушных топливных элементов. В батарее ПОМ ТЭ они соединяют между собой единичные топливные элементы (МЭБ), имеют каналы для подачи реагентов и отвода продуктов реакции, также каналы для отвода теплоты, выделяющейся при работе ТЭ. Кроме того, БП являются конструктивным элементом, который обеспечивает цельность и жесткость конструкции БТЭ. Потери напряжения при прохождении тока через БТЭ фильпрессной конструкции должны быть минимальными, а сама биполярная пластина легкой, прочной и устойчивой к механическим и коррозионным нагрузкам. Учитывая то, что БП составляют существенную долю от массы батареи топливных элементов (~ 80%) и стоимости (~ 40%) именно их

характеристики являются важными, особенно при реализации энергоустановок на ПОМ ТЭ с высокой удельной мощностью, важной для ряда мобильных применений.

Для замены титана на алюминий как материала биполярных пластин ТЭ ПОМ было решено ряд задач:

- подтверждение эффективности магнетронной технологии нанесения защитных низкоомных покрытий на поверхность алюминия;
- выбор состава и обоснование пригодности защитного покрытия, т. к. защитное магнетронное покрытие, которое подобрано для БП из титана не соответствовало необходимым требованиям DOE [2,3];
- разработка методики подготовки поверхности перед нанесением магнетронного покрытия;
- определение параметров при нанесении защитных покрытий в магнетроне на их свойства и выбор оптимальных режимов;
- моделирование тепломассообменных процессов и сравнение температурных полей по различным сечениям для единичного топливного элемента с БП из титана и алюминия [4];
- расчет реального снижения массы батареи топливных элементов и определение возможных значений удельных энергетических показателей для батареи топливных элементов и энергосистемы в целом;
- определение зависимости высоты гофры от давления сжатия мембрано-электродного блока и биполярной платины;

В результате проведенных исследований показано, что наилучшими характеристиками обладают защитные покрытия на основе нитрида никрома (CrNiN), полученные в промышленном магнетроне на полированных алюминиевых фольгах. Для этих покрытий определены основные характеристики и показано, что они соответствуют техническим целевым показателям DOE по удельному поверхностному сопротивлению $6,8 \text{ МОм см}^2$ и по току коррозии при потенциале $0,6\text{В} / (\text{ХСЭ})$, который составил менее 1 мкА/см^2 .

Расчеты снижения массы батареи топливных за счет перехода на алюминий показали, что удельная мощность БТЭ повышается на до 1.1 кВт/кг при одинаковой вольтамперной кривой, т. е. примерно на 10%. Повышение значения удельной энергии системы зависит от массы системы хранения, но для сравнимых значений оно повышается до 800 вт час/кг .

Литература

- [1] 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, 022, том 58, № 3, с. 103–115 DOI: 10.31857/S04248570220200986
- [2] DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components [E-resource]. Available on: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technicaltargets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cellcomponents> (10/14/20).
- [3] Исследование защитных покрытий на титановых биполярных пластинах топливных элементов с твердым полимерным электролитом / М.А. Климова, С.И. Нефедкин, Е.А. Коломейцева, А.В. Чижов, Р.Г. Болдин, С.Б. Симагин, А.Н. Фокин // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2020;(7-18):101-114. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2020.07-18.101-114> (2020)
- [4] Nefedkin Sergey I. Effect of the corrugated bipolar plate design on the self-humidification of a high-power density PEM FC stack for UAVs / Sergey I. Nefedkin, Mariya A. Klimova, Vasilij S. Glasov, Vladislav I. Pavlov, Yuriy V. Tolmachev // Fuel Cells 2021 – С. 1-20. (2021)

Влияние температуры синтеза на кислородный обмен $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$

М.В.Патракеев¹, С.С.Никитин¹, М.А.Завьялов², О.В.Меркулов², Е.В. Шалаева²

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, M.A.Zavyalov², O.V.Merkulov², E.V.Shalaeva²

¹*Osipyan 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.2023/FC.08

Анализ литературы последних лет показывает, что оксид $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ становится объектом многочисленных исследований, направленных на создание на его основе электродных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), причем как катодов, так и анодов [1, 2]. В литературе содержатся противоречивые сведения о структуре $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$. Однако сравнение условий приготовления оксида показывает, что синтез при 1350 °С приводит к формированию примитивной кубической структуры, где празеодим и барий случайным образом распределены в позициях подрешетки А. Синтез же при температуре 1000 °С и ниже обеспечивает получение оксида со структурой двойного перовскита, в которой празеодим и барий располагаются в разных слоях решетки. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния температуры синтеза на свойства феррита $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Образцы оксида $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ были синтезированы глицин-нитратным методом с разными температурами окончательной термообработки. Образец, полученный отжигом при 1000 °С в течение 72 ч, будет обозначаться далее LTS. Образец, окончательная стадия синтеза которого протекала при 1350 °С в течение 10 ч, будет обозначаться HTS. В работе использованы методы рентгеновской и электронной дифракции, термогравиметрии. Содержание кислорода в оксидах в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе (p_{O_2}), измерено методом кулонометрического титрования в интервале 10^{-19} – 0,5 атм при 750 – 950 °С. Полученные данные использованы для моделирования равновесия дефектов.

Согласно результатам рентгеновской дифракции, оба оксида имеют структуру кубического перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). На рисунке 1 приведены результаты термогравиметрических измерений, которые показывают большое преимущество LTS оксида при использовании в качестве электродного материала. Температура начала кислородного обмена этого оксида на 200 градусов ниже соответствующей температуры HTS оксида. Синтез электродных материалов при возможно более низкой температуре является широко используемым подходом для улучшения обмена кислородом с газовой фазой. Предполагается, что такой синтез обеспечивает формирование оксидов с малым размером частиц и большой удельной поверхностью. Действительно, оценка размера кристаллитов методом Шерера дала 550 ± 50 нм для HTS оксида и 45 ± 3 нм для LTS оксида. Поскольку приготовление электродов требует дополнительной температурной обработки, была выполнена оценка стабильности активного состояния оксида при нагреве. Эксперимент показал, что нагрев оксида до 1300 °С с 10 минутной выдержкой

не оказывает влияния на температуру начала кислородного обмена, при этом размер кристаллитов оксида увеличивается с 45 до 300 нм. Это показывает, что размер кристаллитов в данном случае не главный фактор, определяющий температуру начала кислородного обмена. Для определения возможных структурных различий двух оксидов использована электронная дифракция.

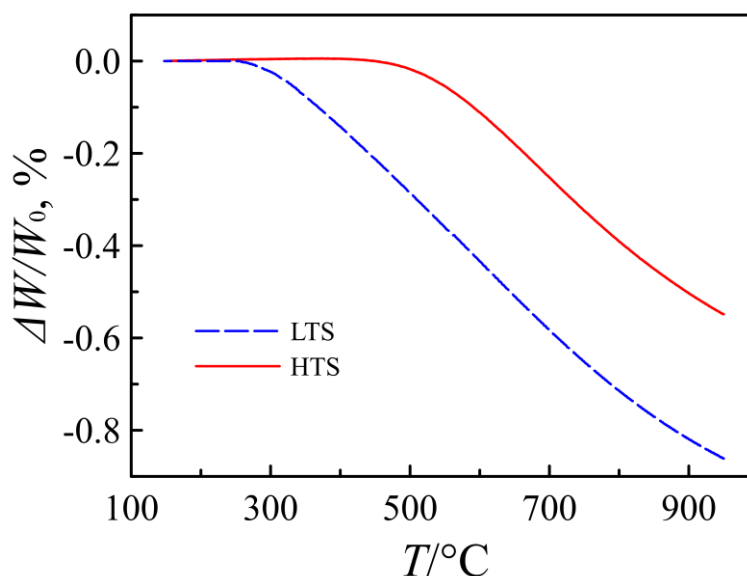


Рисунок 1. Зависимость относительного изменения веса образцов $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры при охлаждении на воздухе после выдержки при 950°C в течение 5 ч.

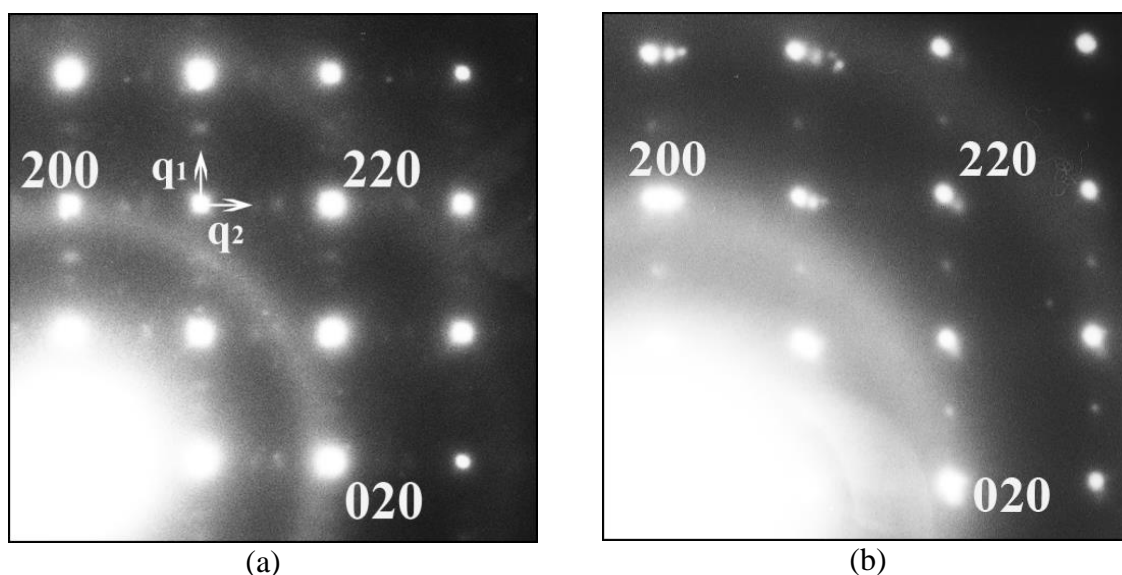


Рисунок 2. Электронно-дифракционные картины отдельных кристаллов порошка $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ HTS, ось зоны $[001]_{\text{cub}}$ (a); LTS, ось зоны $[001]_{\text{cub}}$ (b). Позиции несоизмеримых диффузных сателлитов указаны волновыми векторами q_1 и q_2 .

На рисунке 2(a) представлена типичная дифракционная картина кристалла HTS $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ с осью зоны $[001]_{\text{cub}}$. Наряду с матричными рефлексами присутствуют малоинтенсивные диффузные сателлиты в позициях, задаваемых несоизмеримыми волновыми векторами $\pm q_1$ и $\pm q_2$, параллельными направлениям обратной кубической решетки $[100]^*$ и $[010]^*$. Появление подобных сателлитов следует рассматривать как признак неупорядоченной модулированной структуры, которая является промежуточным состоянием перед формированием упорядоченной фазы [3]. На рисунке 2(b) приведена электронно-дифракционная картина кристалла LTS. На электронограмме наблюдаются дополнительные рефлексы в соизмеримых позициях, задаваемых вектором

обратной решетки $0.5a^*$, что свидетельствует о формировании упорядоченной сверхструктуры. Интенсивность сверхструктурных рефлексов мала, что указывает на низкую степень дальнего порядка. Таким образом, обнаруженные различия в структуре HTS и LTS оксидов существенны, и они могут служить причиной наблюдаемых различий температуры начала кислородного обмена.

Моделирование дефектной структуры оксидов было выполнено в приближении идеального раствора. Хотя результаты электронной дифракции обнаружили признаки упорядочения, можно ожидать, что нагрев до температур 750 – 950 °С, при которых выполнялось кулонометрическое титрование приведет к разупорядочению анионной подрешетки и сделает все кислородные позиции равнодоступными. Модель равновесия дефектов учитывала реакции окисления железа и диспропорционирования заряда на ионах железа. Результаты моделирования показали хорошее согласие с экспериментом, что подтверждает адекватность использованной модели. Полученные в расчетах термодинамические параметры реакций дефектообразования оказались практически неразличимыми для HTS и LTS оксидов. Эти результаты должны означать, что различие в температуре начала кислородного обмена обусловлены кинетическими особенностями. Однако термогравиметрические эксперименты выполнялись при достаточно низкой скорости изменения температуры – 1 градус в минуту. Можно также предположить, что термодинамические параметры реакции окисления оксидов HTS и LTS будут различаться при температурах 500 °С и ниже. Причиной изменений могут послужить процессы упорядочения, вызванные понижением температуры. Однозначное решение вопроса о том какой характер, термодинамический или кинетический имеют различия температуры начала кислородного обмена в оксидах HTS и LTS может быть достигнуто на основе анализа данных кислородного обмена в области более низких температур (300 – 500 °С). Необходимое оборудование и опыт решения подобных задач имеет коллектив Лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН.

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

Литература

- [1] S. Lü, Y. Zhu, X. Fu, R. Huang, Y. Guo, W. Zhang, H. Li, L. Hou, X. Meng, A-site deficient Fe-based double perovskite oxides $\text{Pr}_x\text{BaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 911 (2022) 165002.
- [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] R.L. Withers, ‘Disorder’, structured diffuse scattering and local crystal chemistry. in *Advances in Imaging and Electron Physics*, edited by P. W. Hawkes, 2008, Vol. 152, ch. 6, pp. 303–337. Amsterdam: Elsevier.

Углеродные материалы для водородной энергетики, полученные из
отходов переработки растительного сырья

Н.В.Смирнова, Д.В.Чернышева, В.А.Клушин, В.П.Кашпарова

ЮРГПУ(НПИ), 346428, Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д.132

Carbon materials for hydrogen energy, obtained from biomass refinery wastes

N.V.Smirnova, D.V.Chernysheva, V.A.Klushin, V.P.Kashparova

SRSPU, 346428, Novocherkassk, Rostov region, st. Prosvescheniaa, d.132

e-mail: smirnova_nv@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.09

Уникальной особенностью углеродных материалов является возможность их получения из растительного сырья и продуктов его первичной переработки. Это направление получило широкое распространение по всему миру. Растительная биомасса, мировое производство которой оценивается в 1011 тонн в год, считается наиболее перспективным возобновляемым источником углерода для производства не только топлива и химикатов, но и функциональных, в том числе электродных, материалов. Широкий спектр возможного применения УМ обуславливает необходимость разработки технологии, позволяющей получать материалы с определенной морфологией и составом в зависимости от сферы их практического использования. Особое внимание должно быть уделено возможности сохранения молекулярной сложности исходного природного соединения в готовом УМ в процессе термохимической конверсии, а также сохранению или преобразованию исходных органических и неорганических компонентов, выступающих, в данном случае, в качестве допирующих агентов. С другой стороны, важным фактором, влияющим на физико-химические свойства углеродных материалов, является присутствие в их структуре гетероатомов неметаллов, таких как N, P, B и S. Допированные неметаллами углеродные материалы рассматриваются в качестве замены дорогостоящим катализаторам и электродным материалам на основе благородных и переходных металлов, благодаря стабильности при высоких температурах, в атмосфере соединений серы и окиси углерода, в растворах сильных кислот и щелочей.

В настоящей работе рассмотрены перспективы получения УМ для применения в устройствах электрохимической энергетики – суперконденсаторах и топливных элементах. УМ получены из отходов химической переработки растительного сырья в 5-гидроксиметилфурфурол – гуминов [1]. Другим источником углеродсодержащего сырья являются отходы переработки сахарной свеклы [2]. В качестве бишаблона для получения углеродных волокон могут быть использованы грибы (*Fomes fomentarius*) [3].

Переработка твердых отходов в твердые углеродные материалы с добавленной стоимостью («твердое в твердое») обычно является гораздо более сложной задачей, поскольку для этого требуется другое производственное оборудование. Рассмотрены новые подходы, позволяющие обойти трудности преобразования «жидкость в твердое» и одновременно реализовать возможность легирования гетероатомами в рамках одной производственной стадии. Поликонденсация жидких гуминовых отходов получения 5-ГМФ меламином (в качестве азотсодержащего сшивающего компонента) приводит к отверждению с определённым расположением атомов углерода и азота.

Установлены корреляции между составом сырья, условиями получения и структурными и электрохимическими свойствами полученных углеродных материалов в суперконденсаторах и топливных элементах [4]. Полученные результаты открывают новые перспективы решения проблемы утилизации отходов производств, основанных на переработке биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00177).

Литература

- [1] Chernysheva, D.V., Chus, Y.A., Klushin, V.A., Lastovina, T.A., Pudova, L.S., Smirnova, N.V., Kravchenko, O.A., Chernyshev, V.M., Ananikov, V.P. «Sustainable Utilization of Biomass Refinery Wastes for Accessing Activated Carbons and Supercapacitor Electrode Materials» *ChemSusChem*, 11 (20), pp. 3599-3608 (2018).
- [2] Chernysheva, D.V., Konstantinov, M.S., Sidash, E.A., ...Smirnova, N.V., Ananikov, V.P. Tuning «Sugar Biomass Waste Conversion for the Preparation of Carbon Materials for Supercapacitors and Catalysts for Oxygen Reduction» *Energy Technology*, 11(3), 2201145 (2023).
- [3] Chernysheva, D.V., Sidash, E.A., Konstantinov, M.S., ...Smirnova, N.V., Ananikov, V.P. «“Liquid-To-Solid” Conversion of Biomass Wastes Enhanced by Uniform Nitrogen Doping for the Preparation of High-Value-Added Carbon Materials for Energy Storage with Superior Characteristics». *ChemSusChem*, vol.16(8), e202202065 (2023).
- [4] Kataria, Y.V., Klushin, V.A., Kashparova, V.P., Tokarev, D.V., Smirnova, N.V. «Conductive polymer composite materials based on furan polyimines for bipolar fuel cell plates» *ChemChemTech*, 66(3), pp. 93–99 (2023).

Структурированные катализаторы и каталитические риформеры на их основе для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов

П.В.Снытников, В.Н.Рогожников, Д.И.Потемкин, С.Д.Бадмаев, В.Д.Беляев, В.А.Собянин

Институт катализа им. Г.К Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, 5

Structured catalysts and catalytic reformers for production of hydrogen-containing gas for fuel cells supply

P.V.Snytnikov, V.N.Rogozhnikov, D.I.Potemkin, S.D.Badmaev, V.D.Belyaev, V.A.Sobyenin

¹Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5

mail: pvsnyt@catalysis.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.10

В докладе суммированы результаты проведенных в Институте катализа СО РАН работ, направленных на разработку структурированных катализаторов, их методов синтеза, рассматриваются примеры конструкций реакторов на их основе для получения синтез газа из различного углеводородного сырья: природного газа, сжиженного углеводородного газа (пропан-бутановых смесей), спиртов и эфиров (в первую очередь – метанола, диметоксиметана, диметилового эфира), жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания высокотемпературных твердооксидных топливных элементов. Обсуждаются подходы по изготовлению катализаторов для последующей очистки синтез-газа от монооксида углерода с целью получения водородсодержащего газа для питания низкотемпературных протонобменных мембранных топливных элементов.

Обобщены данные по функционированию катализаторов разнообразного состава: на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt), переходных элементов (в основном Ni, Co, Cu), биметаллических композиций в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al, а также допированных щелочными и щелочно-земельными металлами.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении паровой, автотермической конверсии или парциального окисления топлива, возникающих из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта реакций, рассмотрены преимущества применения металлической основы, обладающей высокой теплопроводностью - сеток, пенометаллов, фольги. На примере выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600°C вначале переходит в η -Al₂O₃, а выше 900 °C претерпевает превращение в θ -Al₂O₃, предложены варианты нанесения стабильных и прочных каталитических покрытий, позволяющих добиваться высокой адгезии с подложками, высокой механической прочности в жестких реакционных условиях. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 мкм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно

перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как темплат для дополнительного нанесения слоя твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий) положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного Фонда Проект № 19-19-00257.

ТОТЭ с тонкопленочным электролитом на основе оксида церия, допированного самарием

А.А.Соловьев¹, А.В.Шипилова¹, Е.А.Смолянский²

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

² НИ ТПУ, 634050, Томск, Томская обл., пр. Ленина, 30

SOFC with thin-film electrolyte based on Sm-doped ceria

A.A.Solovyev¹, A.V.Shipilova¹, E.A.Smolyanskiy²

¹Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Tomsk region, Akademicheskoy Avenue, 2/3

²National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Tomsk region, Lenin Avenue, 30

e-mail: andrewsol@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.11

Исследования, связанные со снижением рабочей температуры, стали одним из основных направлений в области развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для получения высоких характеристик ТОТЭ, работающих при пониженных (600–800°C) температурах, необходимо уменьшать толщину электролита и использовать материалы с высокой ионной проводимостью для его изготовления. Это позволит компенсировать возрастающие омические потери в топливном элементе (ТЭ). Легированный самарием оксид церия ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, (SDC)) рассматривается как альтернативный материал электролита для среднетемпературных ТОТЭ из-за его более высокой проводимости по сравнению с традиционно используемым оксидом циркония допированным оксидом иттрия ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}:\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$, (YSZ)). Для блокирования электронной проводимости электролитов на основе оксида церия (CeO_2), которая появляется при работе в восстановительной атмосфере и приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) ТЭ, в структуру электролита вводят тонкий блокирующий YSZ слой [1, 2]. Высокая ионная проводимость электролитов на основе CeO_2 наряду с их низкой реактивностью по отношению к катодным материалам [3], а также способностью повышать реакционную способность никельсодержащих анодов [4] делает перспективным подход, при котором электролит изготавливается в виде многослойной тонкопленочной структуры [2]. Среди методов изготовления тонкопленочных структур перспективным является реактивное магнетронное распыление. На сегодняшний день отсутствуют работы по нанесению SDC пленок данным методом, за исключением работы Yoo [5], где тонкие слои $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ были получены методом высокочастотного магнетронного распыления со скоростью осаждения 0.10-0.15 мкм/ч.

В данной работе изучена структура и свойства тонких пленок SDC электролита, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. Также, с использованием данного метода, с целью повышения эффективности ТОТЭ была реализована многослойная тонкопленочная структура SDC/YSZ/SDC электролита с разными толщинами (0,5; 1 и 1,5 мкм) блокирующего YSZ слоя. Толщины крайних SDC слоев трехслойного электролита составляли 3 и 1 мкм. Толщина однослойного SDC электролита была 5,5 мкм. Сравнительное исследование эффективности функционирования ТОТЭ на несущем аноде с тонкопленочным однослойным SDC и

многослойным SDC/YSZ/SDC электролитами проводилось путем измерения вольтамперных и мощностных характеристики, и спектров импеданса в диапазоне температур 500–800°C.

Изображение микроструктуры однослойного SDC и многослойного SDC/YSZ/SDC электролитов, осажденных методом реактивного магнетронного распыления, после отжига на воздухе при 1000°C в течение 2 часов приведены на рисунке 1.

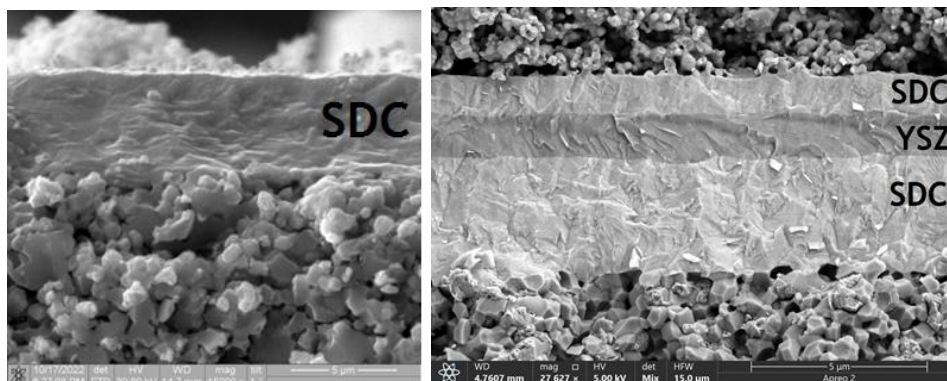


Рисунок 1. Микроструктура поперечного излома ТОТЭ с несущим анодом и однослойным SDC (слева) и многослойным SDC/YSZ/SDC (справа) электролитами.

Видно, что метод обеспечивает формирование плотных однородных покрытий, без трещин и отслаивания, с хорошей адгезией к анодной подложке. Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие в осаждаемых покрытиях фаз SDC и YSZ с кубической кристаллической решеткой.

Для оценки эффективности работы ТОТЭ с однослойным SDC и многослойным SDC/YSZ/SDC электролитами были изготовлены и испытаны единичные топливные ячейки. Катодный слой был выполнен в виде двухслойной структуры, состоящей из функционального (LSCF-GDC) и контактного (LSC) слоев. Функциональный катодный слой наносился на поверхность электролита методом трафаретной печати в 2 слоя. Каждый из слоев высушивался при 100°C в течение 5 мин, а затем катодные слои спекались при 1050°C в течение 2 ч. Контактный катодный слой наносили непосредственно перед проведением испытаний. Площадь катода составляла 1 см².

Зависимость величин НРЦ от температуры для двух типов топливных ячеек приведено на рисунке 2.

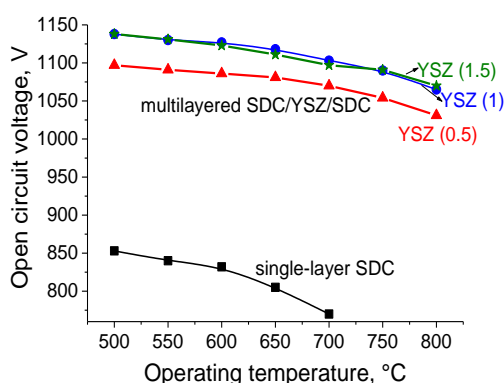


Рисунок 2. Зависимость величин НРЦ от температуры для двух типов топливных ячеек.

Видно, что НРЦ для ячейки с однослойным SDC электролитом толщиной 5.5 мкм не превышает 0.85 V при 500°C и постепенно падает до 0.77 V при повышении рабочей температуры до 700°C. Введение в структуру электролита тонкого блокирующего YSZ слоя привело к увеличению НРЦ ячейки до значений выше 1 В. При этом значения НРЦ для ячеек с толщинами блокирующего слоя 1 и 1,5 мкм были несколько выше, чем НРЦ

ячейки с толщиной блокирующего слоя 0,5 мкм. Использование YSZ блокирующего слоя толщиной менее 0.5 мкм для данного типа анодной подложки, скорее всего, окажется не эффективно, поскольку не позволяет надежно блокировать электронную проводимость, а значит, характеристики ячейки будут ухудшаться.

Измерения вольтамперных характеристик (рисунок 3) показали, что для ТОТЭ с однослойным SDC электролитом лучшие характеристики были получены при 650°C. НРЦ и плотность мощности при данной температуре были 0.805 В и 651 мВт/см². Способность SDC к восстановлению, и, как результат, низкое НРЦ делает его использование в качестве тонкопленочного электролита не эффективным. Добавление в структуру электролита тонкого YSZ блокирующего слоя позволило повысить НРЦ и плотность мощности ячейки. Из спектров импеданса было определено, что добавление YSZ блокирующего слоя не приводит к увеличению омического сопротивления ячейки, а его оптимальная толщина составляет около 1 мкм. При температуре 650°C ячейка с SDC/YSZ(1мкм)/SDC электролитом показала НРЦ и плотность мощности 1,1 В и 1132 мВт/см², что более чем в 1,5 раза выше по сравнению с ячейкой с однослойным SDC электролитом. Максимальные характеристики для ячейки с многослойным электролитом были зарегистрированы при 800°C, ее НРЦ и плотность мощности были 1.06 В и 2263 мВт/см².

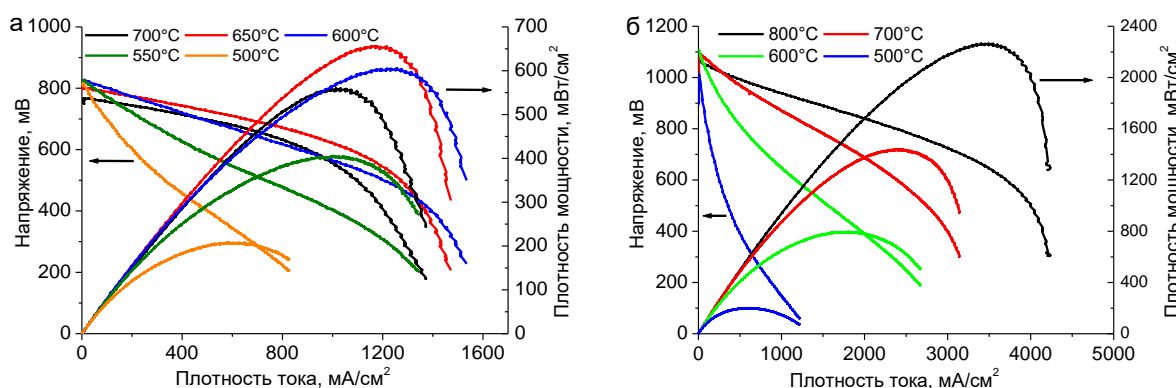


Рисунок 3. Вольтамперные и мощностные характеристики единичных ячеек ТОТЭ с однослойным SDC (а) и многослойным SDC/YSZ(1мкм)/SDC (б) электролитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348, мероприятие № 2.1.2).

Литература

- [1]. T. Mukai, S. Tsukui, K. Yoshida, S. Yamaguchi, R. Hatayama, M. Adachi, H. Ishibashi, Y. Kakehi, K. Satoh, T. Kusaka, K.C. Goretta, "Fabrication of Y₂O₃-Doped Zirconia/Gadolinia-Doped Ceria Bilayer Electrolyte Thin Film SOFC Cells of SOFCs by Single-Pulsed Laser Deposition Processing." *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol.10, pp.0610061-0610066. (2013).
- [2]. A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, K.A. Kuterbekov, T.A. Koketay, S.A. Nurkenov, S. Opakhai, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, G.M. Eliseeva, "Comparison of Sputter-deposited Single and Multilayer Electrolytes based on Gadolinia-doped Ceria and Yt-triastabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells." *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol.15 pp.231-240 (2020).
- [3]. H. Inaba, H. Tagawa, "Cerium-based solid electrolytes." *Solid State Ionics*, vol.83, pp.1-16. 1996
- [4]. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells." *Solid State Ionics*, vol.52, pp.165-172 (1992).
- [5]. Y. Yoo, "Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells." *J. Power Sources*, vol.160, pp.202-206 (2006).

Металлогидридные энерготехнологии: от разработки материалов до практических приложений

Б.П.Тарасов^{1,2}, М.В.Лотоцкий^{1,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д.1

²НИУ «Высшая школа экономики», Москва, 101000, Россия

³University of the Western Cape, HySA Systems Centre of Competence, Belville, South Africa

Metal hydride energy technologies: from materials development to practical applications

B.P.Tarasov^{1,2}, M.V.Lototsky^{1,3}

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

²National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000, Russia

³University of the Western Cape, HySA Systems Centre of Competence, Belville, South Africa

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.12

Важнейшей проблемой, препятствующей широкому внедрению технологий водородной энергетики, являются жесткие требования по технике безопасности из-за высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода. Особенно это относится к системам хранения и транспортировки водорода (табл. 1). Поэтому иногда выгоднее для уменьшения энергозатрат производить и использовать водород в одном месте.

Таблица 1. Проблема безопасности при различных способах хранения и транспортировки водорода

Способ	Принцип работы	Причины опасности
Сжатый водород		Высокие давления. Возможность взрыва в случае повреждения баллона и газопровода. Водородное охрупчивание конструкционных материалов.
Жидкий водород		Нарушение теплоизоляции. Возможность затвердевания O ₂ в жидком H ₂ . Постоянное испарение водорода из системы. Охрупчивание материалов при низких температурах.
Водород в жидких соединениях		Возможный разлив токсичных соединений. Возможность возгорания горючей жидкости. Высокие температуры при гидрировании и дегидрировании.
Водород в гидридах металлов		Возможный унос высокодисперсного порошка металла или гидрида. Возможность самовоспламенения порошка металла или гидрида в контакте с воздухом

Наиболее безопасным и компактным способом хранения водорода в небольших количествах является металлогидридный метод, основанный на обратимом взаимодействии водорода с металлами, сплавами и интерметаллическими соединениями. В Комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН ведется разработка новых материалов и прототипов устройств для газофазных и электрохимических применений (рис. 1). В лаборатории металлогидридных

энерготехнологий (рук. Лотоцкий М.В.) основные усилия направлены на разработку научных основ поиска новых материалов для хранения и компримирования водорода, на оптимизацию технологий приготовления водород-аккумулирующих сплавов и композитов, моделирование систем металл-водород, на разработку металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода, материалов для генерирования водорода высокого давления, на создание прототипов энергоустановок с использованием металлгидридных накопителей водорода. В лаборатории гидридных и боридных наноматериалов (рук. Фурсиков П.В.) проводятся экспериментальные и квантовохимические исследования наноразмерных гидридных материалов, синтезируются боридные и нитридные порошки и пленки, разрабатываются научные подходы к созданию водород-нейтральных конструкционных материалов. В лаборатории металлгидридных источников тока (рук. Володин А.А.) проводится поиск новых металлгидридных и гидроксидных материалов, разрабатываются композитные электроды и электролиты, создаются прототипы металлгидридных батарей и топливных элементов.

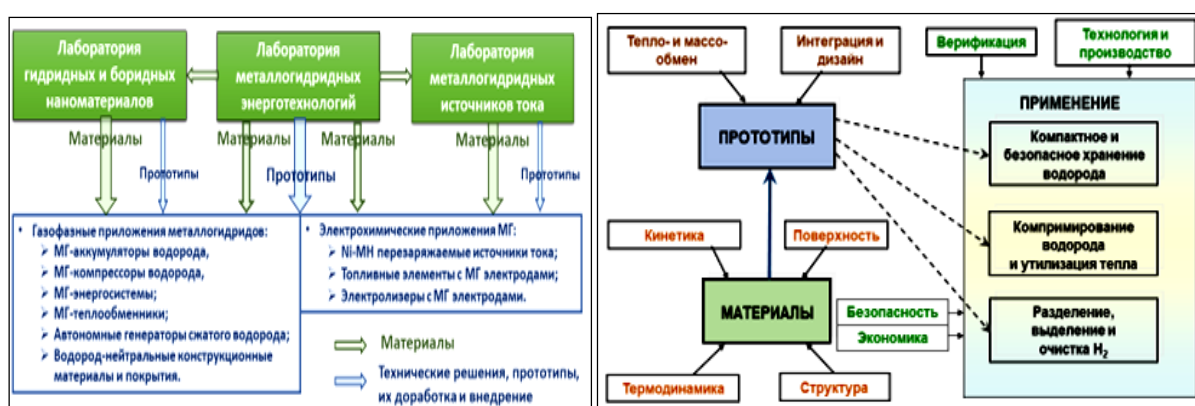


Рисунок 1. Комплекс лабораторий водородного материаловедения: состав и стратегия перехода от материалов к устройствам.

Металлогидридные технологии хранения водорода, его термосорбционного сжатия, аккумулярования и преобразования тепла представляют собой наиболее часто используемые газофазные применения гидридов металлов, охватывающие чрезвычайно широкий диапазон давлений водорода. Каждое из этих приложений зависит от конкретного материала.

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения проводятся направленный поиск и разработка многокомпонентных металлгидридных материалов и композитов на их основе, соответствующих по технико-эксплуатационным свойствам требованиям практического применения. Исследования проводятся с использованием компьютерного моделирования с последующей экспериментальной проверкой свойств выбранных материалов. Особое внимание уделяется построению и анализу фазовых диаграмм, определению кинетических параметров, влиянию примесей в газообразном H_2 и в композите, стабильности водород-аккумулирующих характеристик при многократном циклировании «сорбция \leftrightarrow десорбция H_2 », а также технологии крупномасштабного производства металлгидридных материалов и композитов на их основе.

Сконструированы и изготовлены аккумуляторы водорода и испытаны в различных интегрированных системах (рис. 2). Состав водород-аккумулирующего материала для водородной системы аккумулярования разрабатывали исходя из характеристик электролизного генератора водорода с протонообменной мембраной (скорость выделения водорода – до 1.5 л/мин, давление – до 16 атм) и низкотемпературного топливного элемента (потребление водорода – до 13 л/мин, давление – 1.16–1.56 атм). Для этого были выплавлены интерметаллиды состава $La_{1-x}Ce_xNi_5$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5)

(ранее было установлено, что замещение лантана церием повышает давление фазообразования), изучены их водород-аккумулирующие характеристики, построена зависимость давления плато от содержания Се. Выбранный сплав $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ поглощает электролизный водород при комнатной температуре при давлении 10–16 атм, а гидридная фаза выделяет водород под давлением 2–3 атм (рис. 3 слева). Для увеличения скорости поглощения и выделения водорода предложено использовать композиты из порошков интерметаллида, покрытых Ni/графеновым слоем. Изготовлены 2 металлгидридных аккумулятора с общей емкостью водорода 6 м^3 , которые способны поглощать электролизный водород со скоростью 10–30 л/мин и выделять водород со скоростью выше 15 л/мин.

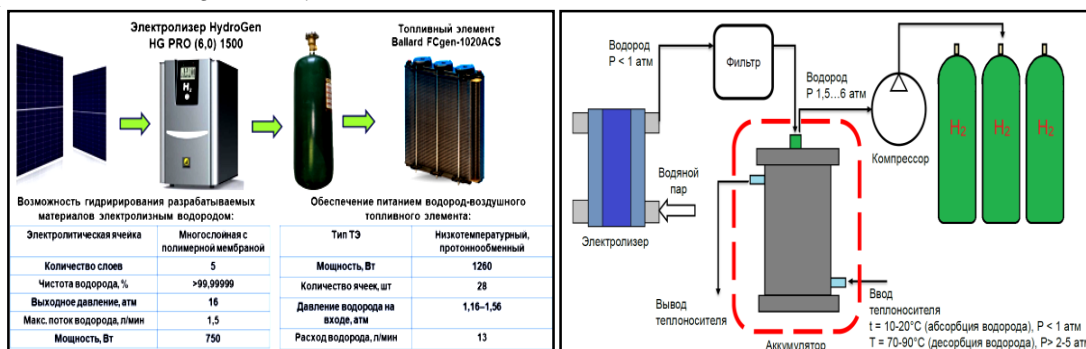


Рисунок 2. Металлогидридные аккумуляторы водорода в интегрированных системах.

Состав водород-аккумулирующего материала для промежуточного накопителя водорода разрабатывали исходя из характеристик твердооксидного электролизного генератора водорода (скорость выделения водорода – до 5 л/мин, давление – около 1 атм) и поршневого компрессора (давление на входе – выше 2 атм). Для этого были выплавлены интерметаллиды состава $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) (ранее было установлено, что замещение никеля алюминием понижает давление гидридообразования), изучены их водород-аккумулирующие характеристики, построена зависимость давления плато от содержания Al. Выбранный сплав $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.55}$ поглощает электролизный водород при температуре 15–20°C и давлении 0.2–1 атм, а гидридная фаза – выделяет водород при температуре 75–90°C под давлением 3–5 атм (рис. 3 справа). Для увеличения скорости поглощения и выделения водорода накопителем порошки интерметаллида покрывали Ni/графеновым слоем, а для нагрева и охлаждения использовали водяной термостат. Изготовлены 2 металлгидридных накопителя водорода емкостью по 1 м^3 , которые способны поглощать электролизный водород при давлении 0.2–1 атм со скоростью 10 л/мин.

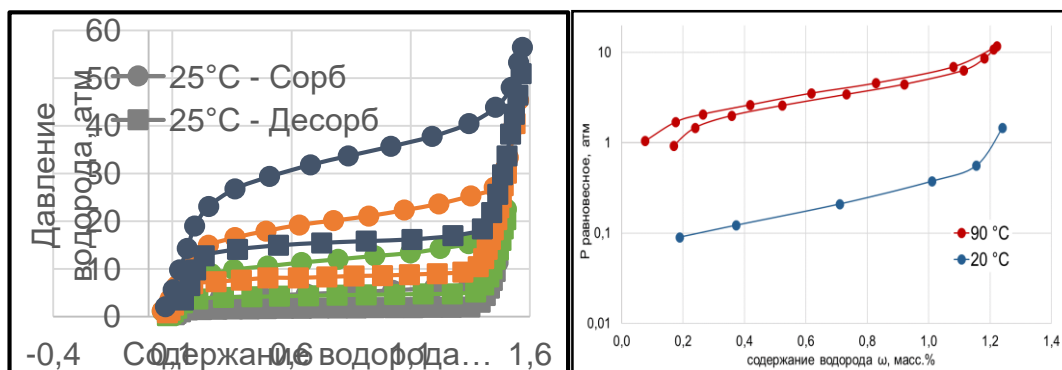


Рисунок 3. Изотермы сорбции и десорбции в системах $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5 - \text{H}_2$ и $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.55} - \text{H}_2$.

В докладе представлены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119061890019-5), Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

Стратегии «холодного старта» ПОМТЭ: достоинства и недостатки

Н.А.Иванова¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Р.М.Меншарапов¹, М.В.Синяков¹, В.Н.Фатеев¹

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

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

«Cold Start» strategies for PEMFC: advantages and disadvantages

N.A.Ivanova¹, D.D.Spasov^{1,2}, M.V.Sinyakov¹, R.M.Mensharapov¹, 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: Fateev_VN@nrcki.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.13

Для развития северных малонаселенных регионов необходимы автономные экологически безопасные, эффективные и надежные источники энергии и системы ее накопления, позволяющие обеспечивать бесперебойное энергоснабжение потребителей, не подключенных к централизованным сетям. Указанным требованиям отвечают возобновляемые источники энергии в сочетании с электрохимическими системами (водородными топливными элементами) на основе протон обменной мембраны (ПОМ).

Основными достоинствами электрохимических систем с ПОМ являются высокая эффективность и экологическая чистота, а также низкая инерционность, высокий ресурс работы, достаточно высокий уровень взрывопожаробезопасности. Системы с ПОМ компактны, могут быть сконструированы в различных геометрических конфигурациях, малочувствительны к ударам, вибрации, радиации, могут использоваться в условиях вакуума и невесомости. Применительно к условиям холодного климата, основной сложностью их ширококомасштабного применения является замерзание воды, участвующей в электрохимических реакциях и необходимой для функционирования ПОМ в объеме элементов устройства. При отрицательных температурах в остановленной системе вода может замерзнуть, затрудняя последующий запуск системы, а также вызывая необратимые повреждения компонентов либо деградацию характеристик системы. Проблема замерзания воды стоит наиболее остро в процессе запуска электрохимической системы, и получила название холодного старта (в англоязычной литературе используется термин «cold start»).

На основе анализа научно-технической литературы и технической документации установлено, что основной проблемой при хранении, транспортировке и запуске электрохимических систем (топливных элементов, электролизеров воды) на основе ПОМ при отрицательных температурах является замерзание воды, оставшейся в элементах системы (газовых каналах биполярных пластин, газодиффузионных электродах, мембранах) и ее вспомогательных контурах, что может повлечь за собой их повреждение (как частичное, так и полное) [1-5].

Для исключения указанных негативных последствий может быть предложен ряд технических решений, таких как продувка содержащих воду элементов и контуров газом (например, сухим азотом) [2-3], их вакуумная сушка, поддержание положительной температуры системы (за счет внешнего или внутреннего нагрева), применение антифризов [5] (например, водного раствора метанола) и бифункциональных

микропористых слоев. Анализ источников [1-5] показал, что, как правило, проведенные исследования ограничиваются температурой -10°C , что является недостаточным. Следовательно, целесообразно провести комплекс исследований и проработать вопросы хранения, транспортировки и запуска электрохимических систем на основе ПОМ при более низких температурах.

В работе [1] рассмотрены решения и стратегии по организации холодного старта топливных элементов на основе ПОМ, применяемых для транспорта. Как можно видеть из рисунка 1, основными решениями и стратегиями являются внутренний и внешний подогрев, продувка, применение материалов, препятствующих замерзанию, либо не разрушающихся при замерзании. В частности, может применяться так называемая стратегия «keep warm», заключающаяся в поддержании системы в теплом состоянии для предотвращения ее замерзания. Одним из решений является применение микропористых слоев с двойной функцией, имеющих дополнительные поры для льда (помимо пор, обеспечивающих транспорт реагентов и отвод продуктов реакции). Каждое технологическое решение имеет свои недостатки, что прежде всего отражается на росте времени запуска и необходимости дополнительного оборудования для продувки, осушки и подогрева системы или поддержания ее в теплом состоянии.

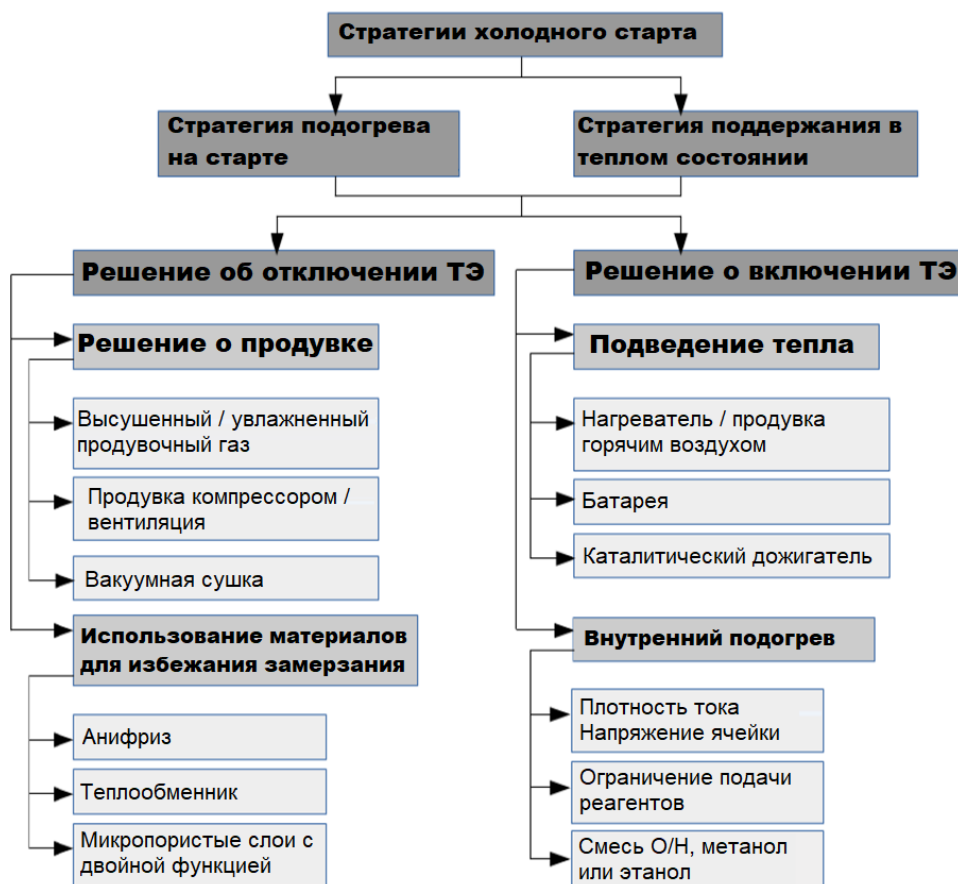


Рисунок 1. Диаграмма категорий решений и стратегий холодного запуска топливного элемента на основе ПОМ [1].

В ряде случаев поддержание ТЭ в теплом состоянии невозможно и необходимо обеспечить подвод тепла к системе в процессе запуска. В работе рассмотрено обеспечение прогрева системы за счет нагревателей (каталитических и/или электрических), являющихся элементами конструкции концевых пластин.

Автономный разогрев ПОМТЭ осуществляется за счет использования тепла от сгорания водорода в потоке воздуха в каталитическом блоке. Каталитический блок (КБ)

сжигания водорода используется в качестве источника тепла для нагрева мембранно-электродных блоков (МЭБ) модуля до требуемой рабочей температуры при запуске модуля. Для увеличения эффективности теплопередачи при разогреве используется каталитический нагрев непосредственно в торцевых пластинах модуля. В пластине расположены каналы трубчатой формы, заполненные смесью насадки и катализатора (рисунок 2А).

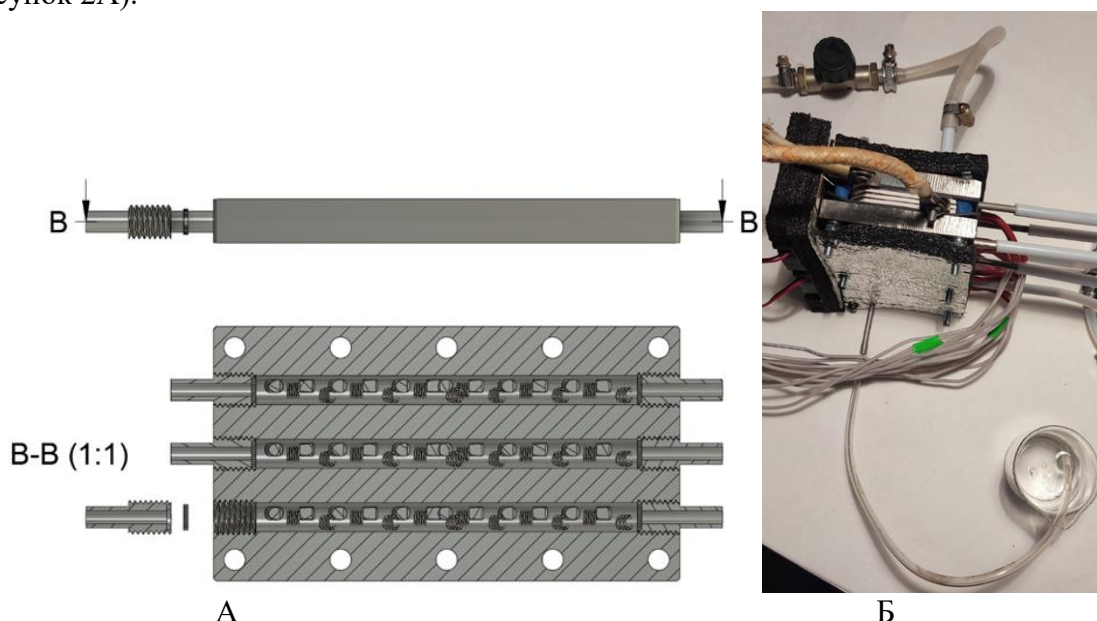


Рисунок 2. (А) Пример внедрения каталитического блока непосредственно в биполярную пластину. (Б) Внешний вид модуля ПОМТЭ.

Такое расположение каталитического блока обеспечивает прогрев модуля за счет прямого контакта с металлической торцевой пластиной, что значительно сокращает время разогрева и количество водорода, необходимого для реакции. Разогрев пластин до температуры 40 °С обеспечивает быстрый (общее время около 12 мин.) и успешный холодный пуск модуля ПОМТЭ, при этом обеспечивается сохранение его первоначальных вольтамперных характеристик.

Благодарность: Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа № 83 от 20.01.2023 по пункту 11 п.2.1. «Исследование мобильных энергоустановок (в том числе для транспорта) на основе топливного элемента с твердым полимерным электролитом».

Литература

- [1] Amamou, A., Kelouwani, S., Boulon., L., Agbossou, K., A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells, IEEE Xplore Digital Library, 2016, vol. 4, pp. 4989-5002.
- [2] Mohamad, A., A Review of Experiments on Cold Start of PEM Fuel Cells, Applied Mechanics and Materials, 2013, vol. 315, pp. 851-855.
- [3] Wan, Z., Chang, H., Shu, S., Wang, Y., Tang, H., A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Energies, 2014, vol. 7(5), pp. 3179-3203.
- [4] Zhu, M., Xie, X., Wu, K., Najmi, A., Jiao, K., Experimental investigation of the effect of membrane water content on PEM fuel cell cold start, Energy Procedia, 2019, vol. 158, pp1724-1729.
- [5] Knorr, F., Sanchez, D., Schirmer, J., Gazdzicki, P., Friedrich, K., Methanol as antifreeze agent for cold start of automotive polymer electrolyte membrane fuel cells, Applied Energy, 2019, vol. 238, pp. 1–10.

Перспективы применения фторированных мембран в топливных элементах в России

А.Б.Ярославцев^{1,2}

¹*ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр, д.31*

²*АО ТВЭЛ, 115409, Москва, Каширское шоссе, 49*

Prospects for the use of fluorinated membranes in fuel cells in Russia

A.B.Yaroslavtsev^{1,2}

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskii pr., 31*

²*AO TVEL, 115409, Moscow, Kashirskoe highway, 49*

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.14

Принятая программа развития водородной энергетики в России в первую очередь реализуется усилиями и благодаря финансовой поддержки госкорпорации «Росатом». Однако идеология программы на настоящий момент претерпела существенные изменения и стала существенно более сбалансированной. Среди основных составляющих этой программы существенное внимание уделяется получению водорода, но центр тяжести в существенной мере сместился на электрохимические технологии, среди которых основным направлением стало создание установок и разработка технологий, комплектующих и материалов на основе протонообменных мембран. Действительно, именно на протонообменных мембранах базируются установки, занимающие около 90% топливных элементов в мире. Существенное внимание уделяется и производству электролизеров на протонообменных мембранах. При этом благодаря формированию в процессе работы топливных элементов и электролизеров кислородсодержащих радикалов, в мембранах интенсивно протекают процессы деградации, затрагивающие как основную, так и боковую цепочки [1]. В связи с этим в таких устройствах используются преимущественно наиболее стабильные перофторированные мембраны типа Nafion или их аналоги. Производство российского аналога МФ-4СК осуществлялось фирмой «Пластполимер», но оно было остановлено, как и производство исходных мономеров.

В связи с изменившейся международной обстановкой поставки в Россию как Nafion, так и Aquivion на настоящий момент затруднены, а качество ряда аналогов из Китая зачастую оказывается недостаточным. Поэтому потребность в восстановлении этого производства в России стала первостепенной. И уже можно отметить заслуживающие внимания успехи, включая как синтез высокопроводящего полимера под высоким давлением [2], так и работы по производству прекурсоров и полимеров, пригодных для формирования пленок с хорошими транспортными свойствами.

Вместе с тем активно ведутся поисковые работы, связанные с синтезом альтернативных типов привитых мембран. Стоит отметить, что развитие этого направления как в мире [3], так и в России [4] начиналось с синтеза сульфированных мембран на основе пленок полиэтилена и других углеводородных полимеров, активированных γ - радиацией. Такие мембраны показали завидное сочетание ионной проводимости и селективности, по которым они не уступали Nafion [5]. Однако очевидно, что связи С-Н, особенно третичные, легче подвергаются атаке радикалами и

будут быстрее деградировать. Поэтому предпринимаются усилия для получения мембран на основе полностью или частично фторированных полимеров. Следует отметить также, что их дополнительным преимуществом является более высокая кислотность функциональных групп, способствующая повышению ионной проводимости. Радиационная прививка позволяет получить мембраны с проводимостью и селективностью лучше, чем у мембран Nafion. Стоит отметить и достаточно высокую стабильность таких мембран при ускоренных ресурсных испытаниях в топливных элементах [6]. Работы по получению подобных мембран начаты и в Томске.

В то же время появилась и альтернативная идея, базирующаяся на создании ионообменных мембран на основе трековых, которые известны как один из брендов российской науки. Предпринимавшиеся на начальном этапе попытки заполнения пор раствором Nafion не дали положительного эффекта. Однако заполнение пор полистиролом с последующим его сульфированием привели к получению полимеров с высокими транспортными характеристиками [7].

Несмотря на достигнутые на настоящий момент успехи остаются сомнения в возможности длительной работы привитых мембран в топливных элементах, что должно проверяться путем длительных ресурсных испытаний в режиме работы топливных элементов и электролизеров, но даже при возможной более низкой стабильности значительно меньшая стоимость таких мембран делает их весьма привлекательной при использовании в устройствах водородной энергетики.

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

Литература

- [1] P.Yu. Apel, S. Velizarov, A.V. Volkov, T.V. Eliseeva, V.V. Nikonenko, A.V. Parshina, N.D. Pismenskaya, K.I. Popov, A.B. Yaroslavtsev, “Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes” *Membr. Membr. Technol.*, vol.4, 69-92 (2022).
- [2] E.V. Polunin, Y.E. Pogodina, I.A. Prikhno, A.B. Yaroslavtsev, “High pressure synthesis and transport properties of a perfluorinated sulfocationic exchange membrane” *Mendeleev comm.*, vol.29, 661-66 (2019).
- [3] M.M. Nasef, “Radiation-grafted membranes for polymerelectrolyte fuel cells: current trends and future directions”, *Chem.Rev.* vol.114, 12278–12329 (2014).
- [4] E.Y. Safronova, D.V. Golubenko, N.V. Shevlyakova, M.G. D'yakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D.Grande, A.B. Yaroslavtsev, “New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems” *J. Membrane Sci.*, vol.515, 196-203 (2016).
- [5] 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 and purification technol.*, vol. 207, 329-335 (2018).
- [6] D.V. Golubenko, O.V. Korchagin, D.Y. Voropaeva, V.A. Bogdanovskaya, A.B.Yaroslavtsev, “Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride and Radiation-Grafted Sulfonated Polystyrene and Their Performance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells” *Polymers*, vol.14, 3833 (2022).
- [7] D.V. Golubenko, P.A. Yurova, A.V. Desyatov, I.A. Stenina, S.A. Kosarev, A.B. Yaroslavtsev, “Pore Filled Ion-Conducting Materials Based on Track-Etched Membranes and Sulfonated Polystyrene” *Membr. Membr. Technol.* vol.4, 398–403 (2022).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Структурные исследования катализатора Pt/CeO₂-ZrO₂ для парциального окисления диметилового эфира и диметоксиметана до синтез-газа методом *in situ* рамановской спектроскопии

**Г.М.Кораблёва¹, Д.А.Агарков¹, С.Д.Бадмаев², Д.С.Катрич¹, А.В.Самойлов¹,
П.В.Снытников², И.И.Тартаковский¹, С.И.Бредихин¹**

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
²ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

Structural studies of the Pt/CeO₂-ZrO₂ catalyst for the partial oxidation of dimethyl ether and dimethoxymethane to synthesis gas by *in-situ* Raman spectroscopy

**G.M.Korableva¹, D.A.Agarkov¹, S.D.Badmaev², D.S.Katrich¹, A.V.Samoilov¹,
P.V.Snytnikov², I.I.Tartakovskii¹, S.I.Bredikhin¹**

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

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630009, Novosibirsk, Prospekt Akademika
Lavrentieva 5

e-mail: agarkov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.15

Энергетические установки на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) являются перспективными источниками энергии благодаря их способности использовать различные углеводороды в качестве основного топлива. Блоки ТОТЭ дают возможность работать на синтетическом газе (H₂+CO), генерируя электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию с рекордной эффективностью. Таким образом, большой интерес представляют катализаторы конверсии углеводородов в синтез-газ.

Диметоксиметан (ДММ) и диметиловый эфир (ДМЭ) являются экологически безопасными насыщенными кислородом соединениями химии C1 с широкой областью применения. В настоящее время эти соединения обычно получают из метанола. Также сейчас разрабатываются технологии синтеза ДМЭ и ДММ на основе возобновляемого сырья на основе CO₂, полученного из биогаза, и водорода, полученного электролизом воды. В последние десятилетия ДММ и ДМЭ были признаны перспективным сырьем для производства водорода для питания топливных элементов [1,2]. Недавно мы предложили эффективный катализатор Pt/CeO₂-ZrO₂ для парциального окисления (ПО) ДМЭ и ДММ в синтез-газ [1], показавший большие перспективы для приложений ТОТЭ.

В данной работе мы представляем результаты исследований катализаторов Pt/CeO₂-ZrO₂, направленных на определение характеристик в ДМЭ и ДММ РО, а также структурных исследований с помощью *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В качестве материала носителя использовали Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZ) производства ООО «Экоальянс» (Россия). Подложка CZ имела структуру флюорита с размером области когерентного рассеяния ~11 нм и удельной поверхностью ~70 м²/г. Катализатор,

нанесенный на CZ – Pt/CZ и Rh/CZ, – готовили методом сорбционно-гидролитического осаждения [1,2].

Полученный порошок прессовали в таблетку массой около 0,25 г и диаметром 20 мм. Для исследований методом спектроскопии КРС были вырезаны квадратные образцы размером 4x4 мм с помощью лазера.

Парциальное окисление (ПО) ДМЭ и ДММ проводили в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, состав исходного газа: топливо:воздух \approx 2:5 и объемная скорость =10000 ч⁻¹.

Исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с помощью комбинированной *in-situ* установки, описанной ранее [3,4]. Спектры КРС от образцов катализаторов получались в заданных условиях: состав газовой смеси, температура. Перед каждой записью спектра образец выдерживался не менее 20 минут. Каждый спектр нормирован на частотно-температурный фактор (числа заполнения по статистике Бозе-Эйнштейна), спектры очищены от фонового излучения.

На рисунке 1 представлены спектры, полученные *in-situ* в инертной атмосфере при двух разных температурах (T=25 и 400 °C) и в газовой смеси состава N₂:H₂:CO = 90:5:5 при температуре 400 °C.

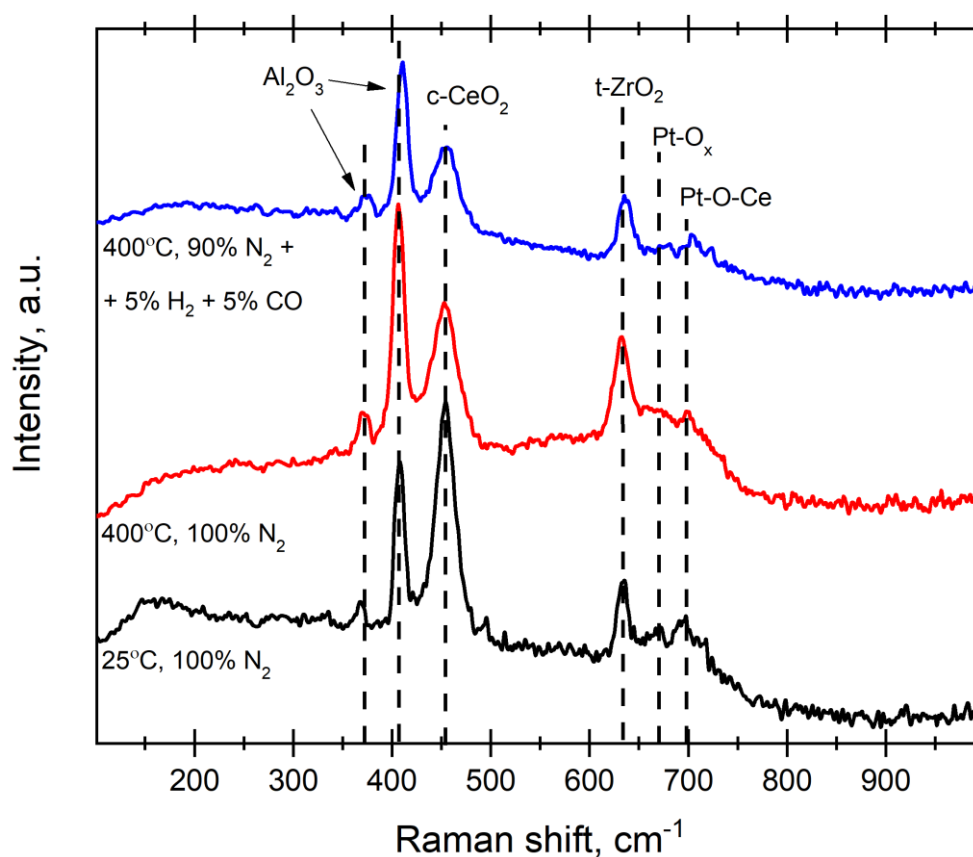


Рисунок 1. Спектры, полученные *in situ* для катализатора Pt/CZ, в зависимости от температуры и газовых условий.

Наиболее интенсивная линия (457 см⁻¹) принадлежит симметричной моде колебаний F_{2g} диоксида церия. Замена циркония на церий в материале подложки (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) приводит к появлению дефектов и кислородных вакансий. Этот факт отражается в спектрах появлением широких полос при ~170 и 570 см⁻¹. Наличие в спектре линий ~620 см⁻¹ соответствует присутствию небольшой примеси тетрагональной фазы t''-ZrO₂. Кроме того, в спектрах обнаруживаются линии, отвечающие за колебания связанного кислорода на платине: 690 см⁻¹ для колебаний Pt-O-Ce и ~665 см⁻¹ относится к колебаниям Pt-O_x. Однако, поскольку платина и родий распределяются по поверхности

катализатора в виде наночастиц, концентрация которых невелика, связь платины и родия с кислородом слабо выявляется методом спектроскопии КРС. Также в спектре присутствуют «паразитные» пики, характеризующие колебания Al_2O_3 ($380, 420 \text{ см}^{-1}$), которые появляются из-за «смотрового окна» в измерительной ячейке из искусственного сапфира.

При нагревании катализатора Pt/CZ в инертной атмосфере в спектрах происходят изменения. Во-первых, мода симметричных F_{2g} -колебаний в CeO_2 претерпевает изменения: интенсивность уменьшается, а линия уширяется. Эти факты свидетельствуют об выделении кислорода из кристаллической решетки катализатора и образовании вакансий при нагревании. Во-вторых, исчезают линии, характеризующие колебания связи Pt-O_x. Эти связи образуются на поверхности катализатора с наночастицами платины, колебания которых очень чувствительны к присутствию кислорода. Согласно литературным данным, при нагревании катализатора сначала разрываются связи с поверхностным кислородом, а затем с внутриузловым кислородом. Температура, при которой вибрационные линии Pt-O становятся незаметными, составляет $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, как при нагреве, так и при переходе из инертной атмосферы в восстановительные условия происходит выход кислорода из кристаллической решетки образцов. Это приводит к образованию кислородных вакансий, уменьшению концентрации Ce^{4+} и увеличению доли Ce^{3+} . В этом случае при возврате к исходным внешним условиям (температура, газовая смесь) происходит обратный процесс: концентрация Ce^{4+} увеличивается, и кислород занимает свободные вакансии. Таким образом, ионы кислорода поступают в центр каталитической реакции не из окружающей среды, а непосредственно из матрицы носителя катализатора.

Такая «дышащая» структура носителя катализатора позволяет эффективно обменивать кислород с наночастицами платины и родия, а также обеспечивает бесперебойную доставку ионов кислорода к месту каталитической реакции. Необходимо отметить возможность термоциклирования этих катализаторов в процессе эксплуатации без изменения их кристаллических свойств. Таким образом, катализаторы Pt/CZ и Rh/CZ представляют особый интерес как высокоэффективные катализаторы конверсии углеводородов в синтез-газ, пригодный для питания ТОТЭ, катализаторы демонстрируют стабильную во времени работу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 17-79-30071П.

Литература

- [1] S.D. Badmaev, N.O. Akhmetov, V.A. Sobyenin, "Partial Oxidation of Dimethoxymethane to Syngas Over Supported Noble Metal Catalysts.", *Top. Catal.*, vol. 63, N1-2, pp.196–202 (2020).
- [2] S.D. Badmaev, N.O. Akhmetov, V.A. Sobyenin, "Partial Oxidation of Dimethyl Ether by Air into Synthesis Gas over Pt- and Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ} Catalysts.", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.46, N72, pp.35877-35885 (2021).
- [3] G.M. Korableva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, E.E. Lomonova, A.A. Maksimov, A.V. Samoilov, A.A. Solovyev, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, "Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components.", *ECS Trans.*, vol.103, N1, pp.1301-1317 (2021).
- [4] G.M. Eliseeva, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, A.A. Gamova, I.V. Ionov, M.N. Levin, A.A. Solovyev, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, "In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes.", *Chem. Prob.*, vol.1, N18, pp.9-19 (2020).

Оптимизация структуры анод-поддерживающей батареи ТОТЭ с открытым катодом

И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов, Е.А.Агаркова, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин

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

Optimization of anode-supported SOFC stack with open cathode

I.N.Burmistrov, A.U.Sharafutdinov, E.A.Agarkova, D.V.Yalovenko, S.I.Bredikhin

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

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.16

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

При переходе от единичных элементов к сборкам ТОТЭ из 2 и более элементов удельные характеристики могут значительно ухудшаться:

- Во-первых, это может быть связано с использованием единичных ТОТЭ большой площади – 100 см² и более. Необходимо обеспечить токосъем со всей площади как с катодной, так и с анодной стороны каждого элемента;

- Во-вторых, необходимо обеспечить герметизацию анодного и катодного пространства от окружающей среды и друг друга за счет использования герметизирующих прокладок, а также газоплотности электролита;

- Необходимо обеспечить равномерное газораспределение топливной и воздушной смесей.

В данной работе проводилась оптимизация конструкции батареи ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с открытым катодом с целью получения максимально возможных удельных характеристик, близких по значениям к показателям единичных ТОТЭ.

Была разработана конструкция батареи ТОТЭ с открытым катодом. Главное преимущество данной конструкции – отсутствие свободных полей токовых коллекторов, что значительно улучшает массогабаритные характеристики сборки. Внешний вид сборки из 3ех ТОТЭ с открытым катодом представлен на рисунке 1.

Видно, что ТОТЭ, расположенные между токовыми коллекторами, по периметру промазаны стеклогерметиком – тем же самым, который используется для герметизации внутреннего пространства сборки ТОТЭ.

Внешний вид катодной и анодной стороны токовых коллекторов, используемых в данной сборке, представлен на рисунке 2.

Компьютерное 3D моделирование полей распределения токов, температур и давлений газовых смесей в сборке из 3 ТОТЭ проводилось в программном пакете COMSOL Multiphysics 5.1. Данные, полученные из эксперимента, были сопоставлены с расчетными значениями (рисунок 3). Было получено, что расхождение результатов моделирования и экспериментальных данных, выражающееся в более высоких значениях напряжения смоделированной кривой, не связано с перекрестными утечками

между воздушной и топливной камерами, что свидетельствует о высоком качестве герметизации внутреннего пространства сборки ТОТЭ. Введение в модель паразитного тока (6,75 А) позволило получить согласие модельной и экспериментальной ВАХ. Наличие паразитного тока связано с конструкцией токосъемных «ушек» на концевых пластинах (рисунок 3в).

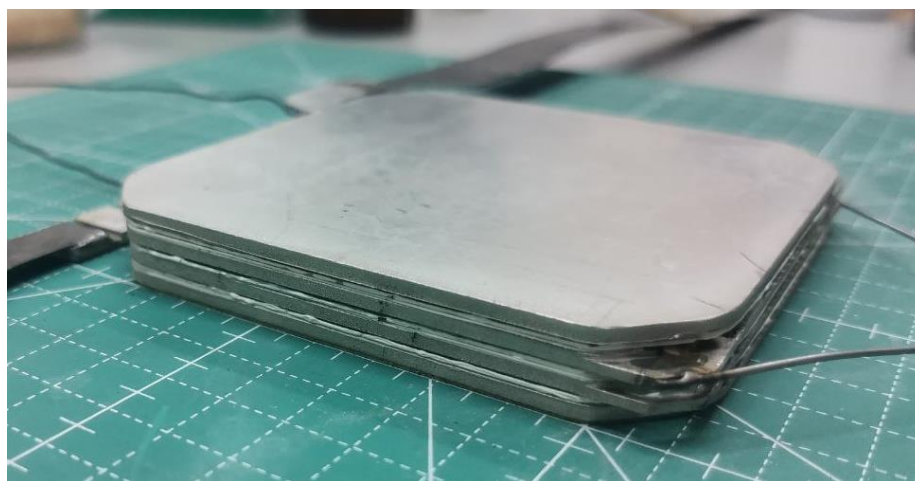


Рисунок 1. Внешний вид сборки из 3ех ТОТЭ с открытым катодом.

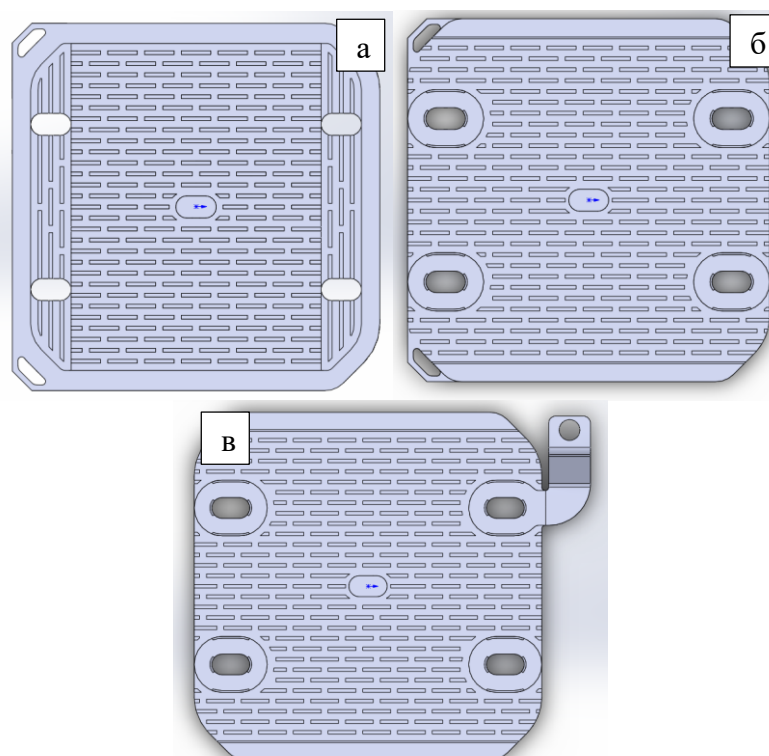


Рисунок 2. Анодная (а) и катодная (б) стороны биполярной пластины, (в) концевая катодная пластина.

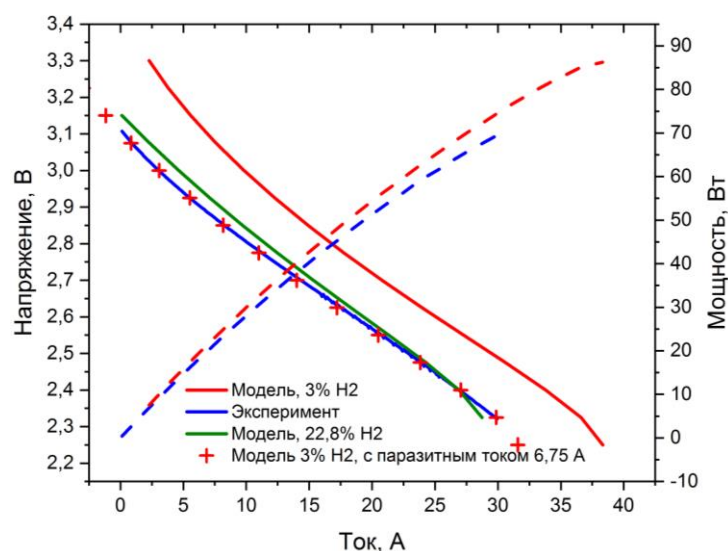


Рисунок 3. ВАХ и кривые мощности сборки из 3-х ТОТЭ: синие кривые – эксперимент, красные кривые – моделирование с мольной долей воды 3% во входном топливе, зеленая кривая – моделирование с мольной долей воды 22,8%, красные плюсы – моделирование (3% воды) сдвинутое вправо на 6,75 А.

В результате была разработана новая конструкция батареи анод-поддерживающих ТОТЭ с увеличенной площадью электродов (при тех же размерах биполярных пластин), уменьшенной площадью герметизации, оптимизированными газовыми каналами, а также оптимизированной конструкцией токосъемного «ушка» концевых пластин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-300 70 П).

Литература

- [1] E.A.Agarkova, D.A.Agarkov, I.N.Burmistrov, O.Yu.Zadorozhnaya, D.V.Yalovenko, Yu.K.Nepochatov, S.I.Bredikhin «Three-layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte-supported design: characteristics and applications» *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 56, N2, 132-138 (2020).
- [2] E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, D.A.Agarkov, O.Yu.Zadorozhnaya, A.V.Shipilova, A.A.Solovyev, Yu.K.Nepochatov, S.I.Bredikhin «Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance» *Materials Letters*, vol. 283, 12875 (2021).
- [3] H.Seo, M.Kishimoto, T.Nakagawa et.al. «Mechanism of improved electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells by mesostructural modification of electrode-electrolyte interface» *Journal of Power Sources*, vol. 506, 230107 (2021).
- [4] Z.Zheng, J.Jing, Z.Lei et.al. «Performance and DRT analysis of infiltrated functional cathode based on the anode supported SOFCs with long-term stability» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, N41, 18139-18147 (2022).

Платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной

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

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

Platinum-containing electrocatalysts for
proton exchange membrane fuel cells

**A.A.Alekseenko, A.S.Pavlets, K.O.Paperzh, E.A.Moguchikh,
Yu.A.Bayan, E.L.Kozhokar, 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.2023/FC.17

Платиносодержащие электрокатализаторы являются важнейшим компонентом топливных элементов с протонообменной мембраной, обеспечивающим высокую эффективность работы энергоустановки и ее длительный срок службы [1]. Такие материалы представляют собой наночастицы платины или ее сплавов, равномерно распределённые по поверхности углеродного или композитного носителя. Как правило, активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность электрокатализаторов Pt/C и PtM/C антибатно зависят от их морфологических характеристик [2, 3]. Это затрудняет выбор материалов, оптимальных по соотношению активности и стабильности.

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]. Благодаря различным подходам в процессе синтеза возможно управлять микроструктурой получаемых наноструктурных электрокатализаторов.

Одним из подходов к получению высокоэффективных электрокатализаторов, оптимально сочетающих повышенную активность в реакции восстановления кислорода и стабильность в процессе работы является комбинированный подход к синтезу. Сочетание в одном материале допированного азотом углеродного носителя и биметаллических наночастиц позволило получить позитивный эффект на стабильность полученного PtCu/C-N материала. Остаточная удельная активность синтезированного катализатора PtCu/C-N в 1.2 раза выше, чем у PtCu/C и в 3-5 раз выше, чем у платиноуглеродных аналогов. Повышенная морфологическая стабильность образца в процессе длительного стресс-тестирования связана высокой равномерностью пространственного распределения биметаллических наночастиц и их лучшего закрепления (эффект «заякорения») [4].

Дополнительная кислотная обработка полученного биметаллического материала позволила получить de-alloyed катализатор, характеризующийся постоянством состава металлической компоненты в процессе длительных электрохимических измерений. Катализаторы, полученные комбинированным подходом, представляют несомненный интерес для использования в мембранно-электродных блоках водородо-воздушных топливных элементов.

Исследование выполнено в Южном федеральном университете при финансовой поддержке Министерства образования в рамках проекта №ГЗ110/23-07-ХФ.

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] 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).

Парциальное окисление метана в микротрубчатом мембранном реакторе на основе замещенных ферритов стронция

М.В.Арапова¹, О.А.Брагина¹, Е.В.Шубникова¹, А.П.Немудрый¹

¹*ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18*

Partial oxidation of methane in a microtubular membrane reactor based on doped strontium ferrites

M.V.Arapova¹, O.A.Bragina¹, E.V.Shubnikova¹, A.P.Nemudry¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Kutateladze, 18*

e-mail: arapova@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.18

Мембранные технологии позволяют качественно повысить эффективность традиционных промышленных процессов, в том числе риформинга метана, увеличив глубину конверсии и селективность по целевым продуктам [1]. Материал мембраны должен сочетать способность к обеспечению высокого потока кислорода со стабильностью в кислородном градиенте при высоких температурах и в присутствии различных газов реакционной смеси (H_2 , CO_2 , CO , H_2O). Ферриты стронция известны высокой эффективностью в приложениях топливных элементов и кислород-проницаемых мембран, а их недостаточную устойчивость можно повысить допированием редкоземельными и высокозарядными катионами [2]. В данной работе допированный феррит стронция $La_{0.4}Sr_{0.6}Fe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSFW5) был синтезирован методом механической активации с прокаливанием при 900 °С, изучена его фазовая стабильность в различных условиях. Эксперименты по измерению кислородной проницаемости и парциального окисления метана проведены в микротрубчатом каталитическом мембранном реакторе (КМР), микротрубки на основе LSF5W5 получены методом фазовой инверсии с последующим спеканием при 1200-1340 °С. Также, мембраны были модифицированы серебром с топливной стороны нанесением из водного раствора нитрата серебра с прокаливанием при 900 °С.

Исследование РФА *in situ* свежеприготовленного оксида LSF5W5 показало наличие одной ромбоэдрической структуры типа перовскита ($R3c$), которая трансформируется в высокотемпературную кубическую фазу при нагревании выше 500 °С, при этом образования новых фаз не наблюдается. Изучение сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) поверхности микротрубок на основе LSF5W5, прокаленных при разных температурах, показало, что оптимальный газоплотный слой, окруженный продолговатыми порами, формируется после прокалывания на воздухе при температуре 1300 °С (Рис. 1, а).

Проницаемость кислорода через микротрубчатые мембраны изучалась в зависимости от парциального давления кислорода с питающей стороны $p_1(O_2) = 0.1-0.5$ атм. в температурном диапазоне 880-980 °С. Полученные значения линеаризуются в координатах $J(O_2) - (p_1^n - p_2^n)$, где $n = 0.5$, энергия активации процесса $E_a = 95$ кДж/моль.

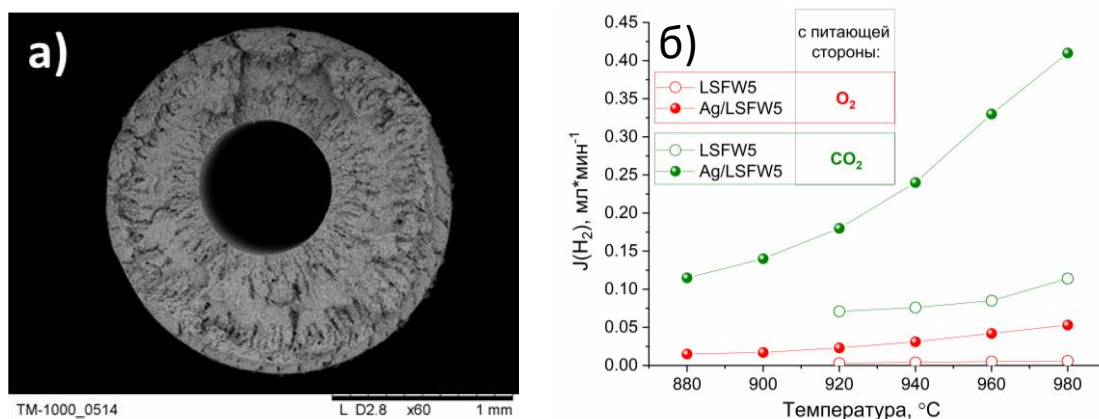


Рисунок 1. а) Снимок СЭМ микротрубки LSFW5 и б) поток водорода $J(H_2)$ с топливной стороны КМР на основе LSFW5 и модифицированного серебром Ag/LSFW5. Давление O_2 (CO_2) с питающей стороны мембраны $p_1(O_2) = 0.2$ атм; $C^0(CH_4) = 10\%$.

Эксперименты по парциальному окислению метана проводили с варьированием источника кислорода (O_2/CO_2) с питающей стороны мембраны $p_1(O_2/CO_2) = 0.1-0.5$ атм и с постоянной концентрацией метана с топливной стороны $p_2(CH_4) = 0.1$ атм. Влияние модификации топливной стороны серебром, а также замена источника кислорода с питающей стороны с O_2 на CO_2 на конверсию метана и селективность процесса были изучены в температурном диапазоне $920-980$ $^{\circ}C$.

Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики» (№ 075-03-2022-424/3).

Литература

- [1] X. Dong, W. Jin et al, “Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications”, *Chem. Commun.*, V. 47. P. 10886-10902 (2011).
- [2] O. Bragina, A. Nemudry, “Cobalt-free $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen separation”, *J. Eur. Ceram.* V. 43. P. 3421-3426 (2023).

Обмен кислорода с оксидом $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ в неравновесных условиях

А.Р.Ахмадеев¹, В.А.Еремин¹, М.В.Ананьев^{1,2}

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО Гиредмет), 111524, Москва, Московская обл., ул. Электродная, д. 2

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Московская обл., ул. Миусская, д. 9

Oxygen exchange with oxide $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ in non-equilibrium conditions

A.R.Akhmadeev¹, V.A.Eremin¹, M.V.Ananyev^{1,2}

¹Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 111524, Moscow, Moscow region, Electrode str., 2

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Moscow 125047, ul. Miusskaya 9, Russia

e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.19

Среди оксидных материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью кобальтито-феррит бария-стронция с номинальным составом $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) известен как один из наиболее перспективных материалов для использования в качестве воздушного электрода твердооксидных топливных элементов и материала смешанно проводящих мембран [1–3]. Метастабильность в условиях работы высокотемпературных электрохимических устройств ограничивает широкое применение этого материала [4]. Допирование высокозарядными катионами, таких как Ta, в подрешётку кобальта и железа является известным способом стабилизации кристаллической структуры BSCF. Влияние таких катионов на фазовый состав поверхности и кинетику обмена кислородом в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия было изучено нами в работе [5]. Но остается слабо изученным влияние таких катионов на кинетику обмена кислорода в условиях работы смешанно проводящих мембран (под градиентом химического потенциала кислорода). Целью данной работы стало изучение влияния Ta в оксиде на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ кинетику взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазы в неравновесных условиях в сравнении с равновесными данными.

Оксид состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ был синтезирован стандартным твердофазным методом. Для получения плотной керамики порошкообразный образец был спрессован в таблетку и спечен при 1300°C. Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и микроструктура синтезированных оксидов. Результаты уточнения кристаллической структуры синтезированного оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ приведены на рисунке 1. Скорость межфазного обмена с кислородом была измерена методом релаксации давления кислорода. Перед началом измерения оксид в виде керамической таблетки выдерживался в среде кислорода при начальном пониженном давлении до установления постоянства давления во времени. Затем давление в контуре, изолированном от реактора с образцом, скачкообразно менялось на отличное от давления в реакторе с образцом. Далее после открытия соединения между газовым

контуром и реактором, регистрировалось изменение давления кислорода от времени. Пример полученной зависимости представлен на рисунке 2б.

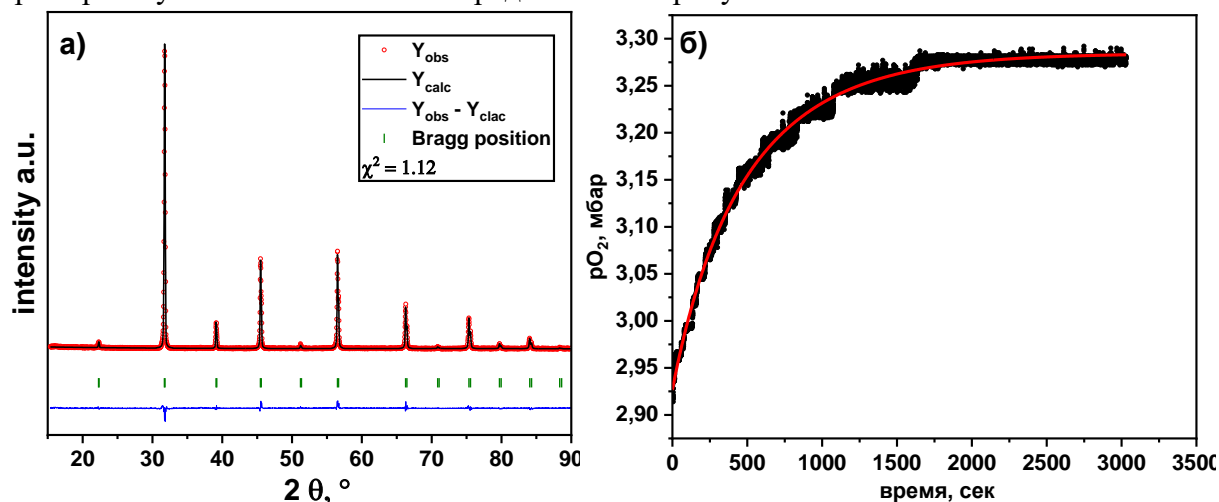


Рисунок 1. а) Дифрактограмма оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, уточненная методом Ритвельда; б) Зависимость давления кислорода над оксидом $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ от времени ($T = 800^\circ\text{C}$).

По результатам рентгенофазового анализа оксид $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ является однофазным и имеет кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 3.9827(2) \text{ \AA}$). Поверхность оксида является однородной и не имеет в своем составе фаз, отличающихся по химическому составу, согласно данным растровой электронной микроскопии.

Методом релаксации давления кислорода был измерен химический коэффициент обмена кислородом k^δ в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ и диапазоне давлений кислорода $1\text{--}26,7$ мбар. (Рисунок 2а). Из литературы известна взаимосвязь изотопного D^* и химического D^δ коэффициентов диффузии кислорода: $D^\delta = w_0 \cdot D^*$, где $w_0^{\text{об}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p\text{O}_2)}{\partial \ln(3-\delta)}$ – объемный термодинамический фактор, который может быть определен из зависимости содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода.

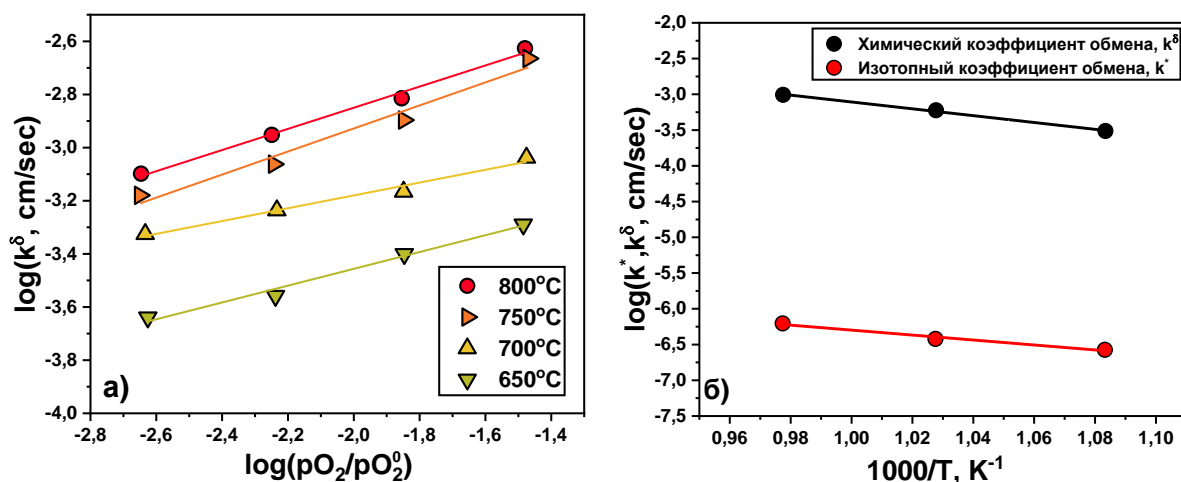


Рисунок 2. а) Зависимость химического коэффициента обмена k_{chem} от парциального давления кислорода при различных температурах; б) сравнение химического и изотопного коэффициентов обмена для оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

Зная химический и изотопный коэффициенты обмена кислорода (k^δ и k^* , соответственно), можно определить термодинамический фактор, относящийся к поверхности $w_0^{\text{пов}}$: $k^\delta = w_0^{\text{пов}} \cdot k^*$. На основе экспериментальных данных по обмену с кислородом в градиенте химического потенциала кислорода и данных по изотопному

обмену кислорода [5], в данной работе впервые проведено сравнение двух кинетических параметров (k^δ и k^*), полученных для одного и того же оксида в сходных условиях (Рисунок 2б). На основе соотношения для k^δ и k^* , а также данных по кислородной нестехиометрии [6] были рассчитаны поверхностный $w_0^{\text{пов}}$ и объемный $w_0^{\text{об}}$ термодинамические факторы соответственно. Установлено, что поверхностный термодинамический фактор $w_0^{\text{пов}} = 1473 \pm 0.1$ на порядок превышает объемный $w_0^{\text{об}} = 80.46 \pm 0.1$. На основе данных по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5] было показано, что микроструктура, элементный и фазовый состав внешнего слоя оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ существенно отличается от его объема. Таким образом, можно сделать вывод о том, что термодинамические факторы для исследованного оксида, относящиеся к объему и к поверхности, отличаются ввиду различий строения поверхности и объема.

Работа частично выполнена в рамках программы развития Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Эксперимент по изотопному обмену кислорода выполнен в ИВТЭ УрО РАН с использованием уникальной установки. Авторы выражают благодарность Б.В. Волошину за синтез и предоставление образцов.

Литература

- [1] 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*. 2000. Vol. 172, № 1–2. P. 177–188.
- [2] Zhang Y. et al. Low temperature solid oxide fuel cell with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode prepared by screen printing // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179, № 7–8. P. 250–255.
- [3] Vente J.F., Haije W.G., Rak Z.S. Performance of functional perovskite membranes for oxygen production // *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 276, № 1–2. P. 178–184.
- [4] Niedrig C. et al. Thermal stability of the cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)1 // *Solid State Ionics*. Elsevier B.V., 2011. Vol. 197, № 1. P. 25–31.
- [5] Akhmadeev A.R. et al. Oxygen stoichiometry and isotope exchange of oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ doped with Ta, Nb, Mo or W // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 629. P. 157312.
- [6] Voloshin B. et al. Oxygen release technique: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ // *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd., 2019. Vol. 25. P. 455–457.

Определение номинальных параметров ТЭ для транспортных средств

И.В. Басманов

*МГТУ им. Н.Э.Баумана, 105005, г. Москва, вн. Тер. Г. Муниципальный округ
Басманный, ул. 2-я Бауманская, д.5, с. 1*

Determining the nominal parameters of FC for commercial vehicle

I.V. Basmanov

BMSTU, 105005, Moscow, ext. Ter. Basmanny Municipal District, 2nd Baumanskaya str., 5, p.1

e-mail: basmanov.i.v@bmstu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.20

Развитие коммерческого электротранспорта ставит перед инженерами новые задачи, связанные с повышением показателей грузоподъемности и запаса хода ТС. Одним из вариантов решения данной задачи является применение топливного элемента, работающего на водороде.

Использование водорода как источника энергии с его высокой плотностью энергии на единицу массы позволяет обеспечить ТС лучшими показателями по грузоподъемности и запасу хода в сравнении с электротранспортом на аккумуляторных батареях.

Но встает вопрос в выборе ТЭ имеющего номинальные мощности, которые могут покрывать потребность ТС в различных режимах движения. Я предлагаю рассмотреть особенности выбора номинальной мощностью ТЭ на примере грузового ТС полной массой 18 тонн.

Таблица 1 – параметры ТС

Параметр	Значение
Полная масса, т	18
Максимальная скорость, км/ч	90
Запас хода, км	300
Мощность двигателя (номинальна), кВт·ч	145
Удельный расход энергии ($V=90$ км/ч), кВт·ч/км	1,51

Для проведения оценки необходимой энергии для обеспечения заданного запаса хода проведем моделирование движения по циклу E-SORT 2 для указанного ТС.

Таблица 2 – Результаты моделирования

Параметр	
Количество отданной энергии источника питания, кВт·ч:	9,51
Удельная расход энергии, кВт·ч / км:	1,356
Требуемая энергия для преодоления расстояния в 300 км и глубине разряда 80%, кВт·ч	310

Как видим удельные значения расхода энергии отличаются, что связано с использованием энергии рекуперации при движении по циклу ESORT 2. Учитывая удельные значения перейдем к определению мощности ТЭ с учетом ёмкости буферной батареи емкостью 150 кВт·ч, и запаса хода ТС.

Таблица 3 – Требуемая мощность ТЭ

Параметр	V=90 км/ч	E-SORT 2
Затраченная энергия на преодоление 300 км, кВт·ч:	459	406,8
Время для преодоления 300 км, ч	3,3	12,8
Энергия полученная от ТЭ за весь путь, кВт*ч	309	256,8
Требуемая мощность ТЭ, кВт	94	20

Данные таблицы 3 показывают на сколько отличается требуемая мощность ТЭ для обеспечения движения в двух режимах с требуемым запасом хода.

Литература

[1] P. Ahmadi, A. Khoshnevisan «Dynamic simulation and lifecycle assessment of hydrogen fuel cell electric vehicles considering various hydrogen production methods», International Journal of Hydrogen Energy, vol.47, issue 62, 26758-26769 (2022).

Разработка отечественных платиносодержащих катализаторов для
низкотемпературных топливных элементов

**С.В.Беленов^{1,2}, Д.В.Алексеев^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2}, И.А.Герасимова^{1,2},
В.С.Меньщиков^{1,2}, А.А.Алексеев^{1,2}**

¹ООО «Прометей РД», 344091, Ростов-на-Дону, Жмайлова 4г/36

²Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Ростовская обл.,
Зорге 7

Development of domestic platinum-containing catalysts for low-temperature
fuel cells

**S.V.Belenov^{1,2}, D.V.Alekseenko^{1,2}, K.O.Paperzh^{1,2}, I.A.Gerasimova^{1,2},
V.S.Menshchikov^{1,2}, A.A.Alekseenko^{1,2}**

¹Prometheus R&D LLC, 344091, Rostov-on-Don, Rostov region, 4g/36 Zhmaylova St

²Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Rostov region, 7 Zorge St

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.21

Ключевыми преимуществами батарей на основе низкотемпературных топливных элементов (твердополимерных топливных элементов – ТПТЭ), отличающими их от других типов подобных устройств, являются удобный рабочий диапазон температур – 60–80 градусов, способность быстро выходить на заданные характеристики и динамично изменять мощность в процессе работы, в том числе быстро производить включение/выключение батареи. Важнейшим компонентом электрохимических генераторов водорода (ЭХГ) и ТПТЭ являются пористые каталитические слои, в которых, собственно, и реализуются электрохимические реакции, производящие водород из воды (ЭХГ) или электроэнергию и воду из водорода и кислорода (НТЭ). Чем выше качество (функциональные характеристики) электрокатализатора, тем больше могут быть функциональные характеристики и продолжительность работы соответствующих устройств.

Исследования в области получения металлуглеродных наноматериалов стимулируются потребностями современной технологии, необходимостью развития фундаментальных аспектов электрокатализа, химии гетерогенных твердофазных реакций, выяснения закономерностей процессов самоорганизации наноструктурных систем. Большинство статей в области разработки методов получения, диагностики структурных и функциональных характеристик платиноуглеродных наноматериалов, опубликованных за последнее время в ведущих международных журналах, связаны с поиском путей повышения их каталитической активности. В последние годы большое внимание уделяется также и повышению коррозионно-морфологической стабильности электрокатализаторов при их использовании в низкотемпературных топливных элементах. Платина является наилучшим катализатором для многих важных электрохимических реакций, включая реакции восстановления кислорода (РВК), окисления водорода и спиртов, протекающие в ТПТЭ. Предполагается, что в случае РВК это обусловлено сочетанием оптимальных значений энергий адсорбции молекул кислорода и ионов гидроксила на платине. Это обуславливает наименьшую энергию активации реакции 4х-электронного восстановления кислорода до воды, лимитируемую стадией его диссоциативной адсорбции. Для увеличения площади

поверхности гетерогенного катализатора и уменьшения расхода драгоценного металла платина используется в виде наночастиц (НЧ), в которых доля принадлежащих поверхности атомов превалирует над долей атомов, находящихся в глубине (внутри) наночастиц. При получении катализаторов НЧ платины наносят на микро/наночастицы электропроводящих и относительно стабильных углеродных носителей. Это позволяет замедлить процессы коалесценции и агломерации НЧ, обусловленные их высокой поверхностной энергией, а также формировать пористые каталитические слои, обеспечивающие контакт реагентов с НЧ платины при работе катализатора в ТПТЭ. При сборке мембранно-электродных блоков топливного элемента к такому катализатору в качестве связующего добавляют протонопроводящий полимер и формируют каталитические слои на обеих сторонах полимерной мембраны.

В настоящей работе представлены результаты совместных исследований электрокатализаторов Pt/C, полученных в ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» (Россия) и изученных в лаборатории "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики" Южного федерального университета. В настоящее время компания ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» производит платиносодержащие электрокатализаторы серии РМ_Х (где Х = 10 - 70 и соответствует Pt-загрузке, % мас.) и разрабатывает новое поколение биметаллических материалов с улучшенными функциональными характеристиками.

Создание и верификация расчетной модели твердополимерного топливного элемента на основе испытаний в НПКВЭ

А.М.Белов, М.А.Макаров

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

Creation and verification of the calculation model of a solid polymer fuel element based on experiments in Hydrogen R&D Branch

A.M.Belov, M.A.Makarov

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

e-mail: belov_alj@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.22

Моделирование сложных электрохимических процессов, протекающих внутри твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ), является необходимым условием для успешного проектирования ТПТЭ. В настоящее время в ходе разработки энергоустановки (ЭУ) для судна, появилась необходимость в расчетном обосновании заданных характеристик ТЭ. Создание натурной модели ТПТЭ может занять много времени и средств. Для проведения испытаний и определения вольтамперных характеристик ТЭ было принято решение разработать, испытать и верифицировать модель ТПТЭ в программном комплексе Ansys Fluent с подключением дополнительного модуля PEM Fuel Cell.

Для математически правильного описания электрохимических и газодинамических процессов, протекающих в ТПТЭ, необходима модель ТПТЭ и сетка, которая соответствует с одной стороны требованиям по качеству расчетной сетки, а с другой стороны учитывает достаточно небольшие толщины слоев (до 25 микрон) мембранно-электродного блока и газовых каналов ТПТЭ.

Модель топливного элемента выполнена в виде одноэлементной сборки мембранно-электродного блока (МЭБ) с активной площадью мембраны 25 см² (рисунок 1). Для данной модели толщина протонопроводящей мембраны – 50 мкм, что соответствует мембране, планируемой к применению в составе ЭУ судна.

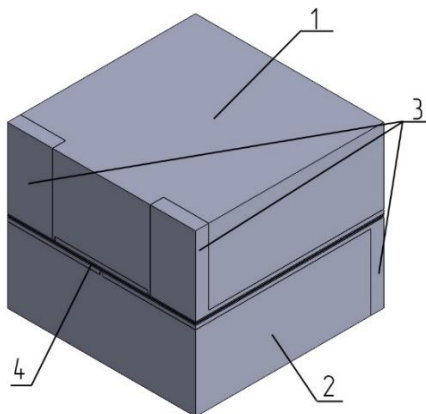


Рисунок 1. Внешний вид модели топливного элемента. 1 – катодная токосъёмная пластина, 2 – анодная токосъёмная пластина, 3 – газовые каналы, 4 – мембранно-электродный блок.

После создания модели, необходимо построить расчетную сетку, главной характеристикой сетки при построении было минимальное ортогональное качество (minimum orthogonal quality), которое должно быть более 0,1 для удовлетворительной сетки [1].

Для дальнейшего расчета была построена комбинированная сетка (рисунок 2), которая состоит из тетраэдров в основном объеме (для описания движения газов в каналах и ГДС) и прямоугольных параллелепипедов (для описания переноса электронов и протонов в активных слоях, слое катализатора и мембране).

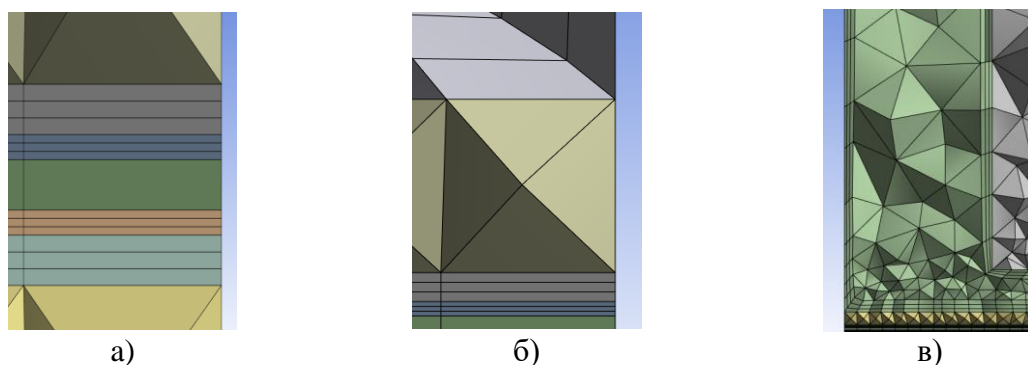


Рисунок 2. Этапы построения расчетной сетки.

а – сетка в области МЭБ; б – сетка в области ГДС; в – сетка в области газового канала.

В качестве исходных данных был задан массовый расход, давление, состав смесей, поступающих в ТПТЭ, напряжение на элементе и контактное сопротивление токосъёмной пластины к МЭБ [2]. Давление входа было задано 101,325 кПа.

Таблица 1. Входные параметры сред

Вход	Температура, К (°C)	Расход, кг/с	Массовый состав				Влажность, %
			H ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	
Анод	333,15 (60)	1,14E-06	0,455	0	0	0,545	60
Катод	333,15 (60)	1,927E-05	0	0,215	0,708	0,077	60

Скачки на графике плотности тока говорят о изменении исходных электрических параметрах (напряжении на элементе). Выходные электрические параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты моделирования для разных плотностей тока

Плотность тока, А/см ²	Напряжение, В	Ток, А	Мощность, Вт
0,344	0,750	8,311	6,233
0,435	0,700	10,510	7,357
0,563	0,650	13,602	8,841
0,704	0,600	17,009	10,205

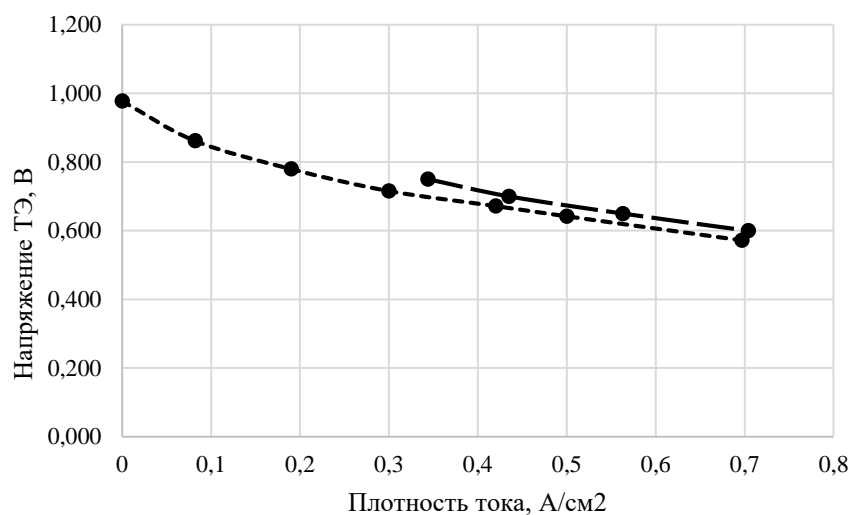


Рисунок 3. Сравнение результатов моделирования и эксперимента
Длинная пунктирная линия – результаты моделирования; пунктирная линия – результаты эксперимента в НПКВЭ.

В ходе вычислений было установлено, что созданная модель и сетка позволяют получить достоверные результаты, которые близки к результатам испытаний реальных макетов ТПТЭ (рисунок 3) с схожими условиями и составами сред. На данной сетке и модели проводятся исследования полей ТПТЭ, а также данный способ построения сетки применяется в НПКВЭ для разработки будущих перспективных моделей ТПТЭ и для анализа их электрохимических и газодинамических характеристик.

Литература

- [1] Рекомендации по качеству сетки для FLUENT // URL: <https://cae-club.ru/publications/rekomendacii-po-kachestvu-setki-dlya-fluent> (дата обращения: 23.04.2023).
- [2] Добровольский Ю.А., Укше А.Б., Левченко А.В., Архангельский И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В., Алдошин С.М. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран // Российский химический журнал. 2006. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/materialy-dlya-bipolyarnyh-plastin-toplivnyh-elementov-na-osnove-protonprovodyaschih-membran> (дата обращения: 23.04.2023).

Влияние уровня допирования В-подрешетки на электротранспортные свойства $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

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

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

Effect of the B-sublattice doping level on electrical properties

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

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

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

e-mail: bervickaja@rambler.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.23

Перовскитоподобные оксиды со смешанным электронным, кислород-ионным и протонным типом проводимости находят широкое применение в электрохимических устройствах производства высокочистого водорода, зеленого аммиака, в протон-керамических топливных элементах и др. Одним из способов формирования смешанного типа проводимости является гетеровалентное замещение катионов оксида [1]. Изучение закономерностей влияния уровня допирования на электрохимические характеристики полученных соединений является важной фундаментальной и практической задачей для разработки новых материалов.

Ранее нами было показано существование непрерывного ряда твердых растворов, в которых ионы Sc в позиции В-катиона постепенно замещены на ионы Mn, а также влияние допанта на плотность спекания керамики и ее микроструктуру (Рисунок 1).

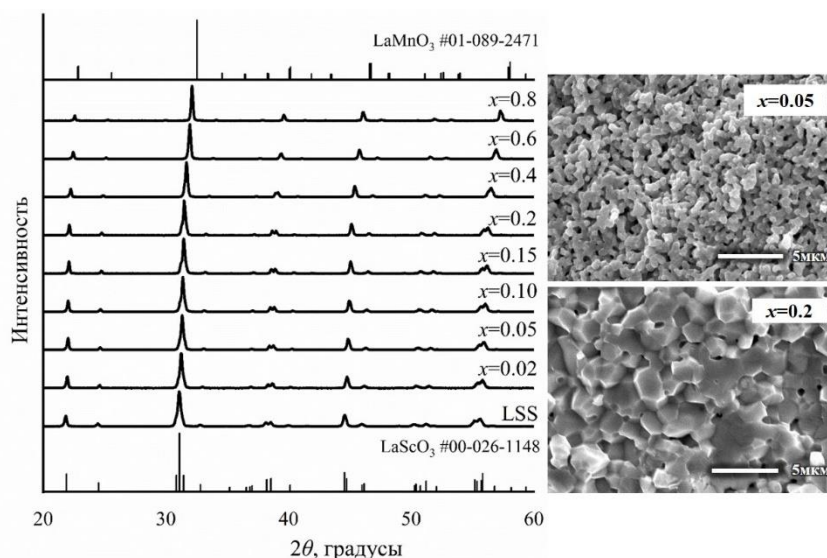


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и микрофотографии сломов образцов керамики спеченных при температуре 1550 °С для $x = 0.05; 0.2$.

В представленной работе общая электропроводность плотных образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) была исследована четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и влажности газовой фазы.

Показано, что проводимость материалов увеличивается нелинейно с повышением концентрации Mn (Рисунок 2). Значение проводимости резко падает при содержании Mn $x = 0.01$ и становится ниже проводимости недопированного LaScO_3 [2].

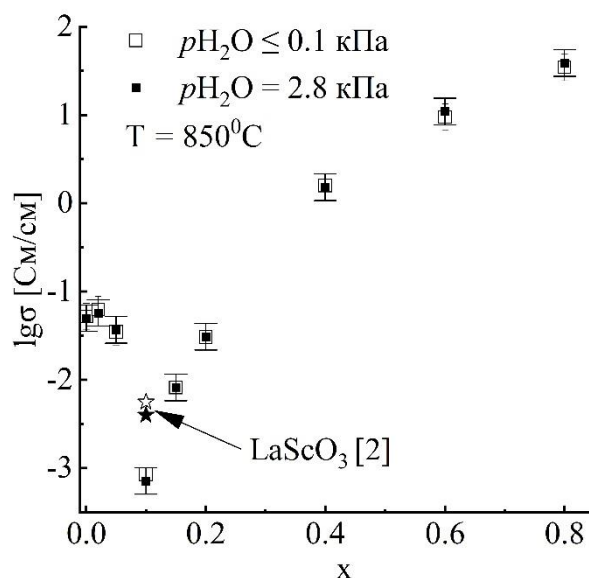


Рисунок 2. Концентрационная зависимость проводимости $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ при температуре 850°C в атмосфере осушенного воздуха (пустые значки) и в атмосфере увлажненного воздуха (закрашенные значки). Электропроводность недопированного LaScO_3 – звездочки.

Минимум на концентрационной зависимости проводимости может быть связан не только с изменением дефектной структуры материала, но и с взаимодействием дефектов друг с другом и требует подробного изучения. Дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к существенному увеличению электропроводности за счет возможного преобладания донорных дефектов, которые вносят катионы Mn.

Твердые растворы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x \geq 0.4$, рассматриваются нами как перспективные материалы для создания электродов протонно-керамических электрохимических устройств.

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

Литература

- [1] 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).
- [2] A.Yu. Stroeve, V.P. Gorelov, B.D. Antonov, “Electrotransfer in Nonstoichiometric Lanthanum Scandate $\text{LaSc}_{1-x}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0-0.1$)”, *J. of Electrochem.*, vol.48, N12, pp. B1285-1293 (2012).

Электролизные установки на основе анионопроводящей матрицы с обеспечением динамической подачи воды

К.Г.Большаков¹, А.С.Стихин¹, В.И.Матренин¹, Д.Г.Кондратьев¹, Ф.А.Григорьев²,
И.В.Церникель²

¹ООО «НПО «Центротех», 624130, Новоуральск, Свердловская обл., ул. Дзержинского, д.2

²АО «Концерн Росэнергоатом», 109507, Москва, ул. Ферганская, д.25

Electrolyzes based on anion-conducting matrix with dynamic water supply

**K.G.Bolshakov¹, A.S.Stikhin¹, V.I.Matrenin¹, D.G.Kondratyev¹,
F.A.Grigoryev², I.V.Tsernikel²**

¹*NPO Centrotech LLC*

2 ul.Dzerzhinskogo, Novouralsk, 624130, Sverdlovskaya oblast, the Russian Federation

²*Rosenergoatom Concern JSC*

25 Ferganskaya Str., 109507, Moscow

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.24

Специалисты ООО «НПО «Центротех» (предприятие Топливной компании Росатома «ТВЭЛ» в г. Новоуральск Свердловской области) разработали, изготовили и успешно завершили первый этап испытаний опытного образца электролизной установки производительностью 50 Нм³/ч (Рис. 1).

Инновационная разработка выполнена по заказу АО «Концерн Росэнергоатом» в рамках масштабного инвестиционного проекта по созданию отечественных технологий для крупномасштабного производства и потребления водорода и стала следующим шагом в развитии модельного ряда отечественных электролизных установок на основе отраслевых технологических решений.



Рисунок 1. Опытный образец электролизной установки производительностью 50 Нм³/ч.

Опытный образец, как и ранее разработанная линейка электролизных установок производительность от 5 до 40 Нм³/ч, изготовлен с использованием разработанной новоуральскими специалистами уникальной импортонезависимой и экологичной технологии электролиза воды на анионопроводящей матрице. Опытный образец выполнен в контейнерном исполнении (имеет полный комплект вспомогательного оборудования, включая систему водоподготовки) и предназначен для автономной работы на подготовленной площадке размещения.

Использование анионопроводящей матрицы и реализованные специалистами ООО «НПО «Центротех» инженерно-конструкторские и технологические решения (модульность при использовании электролизных батарей с ячейками большой площади, динамическая подача воды на электролиз в виде пара с использованием увлажнителя и компрессора сухого сжатия собственной разработки и другие) позволяют обеспечить компактность всей установки, низкое удельное энергопотребление электролизной батареи (не более 4 кВт*ч на один нормальный кубический метр производимого водорода), высокие динамические характеристики и безопасную эксплуатацию электролизной установки от нулевого уровня (состояние «горячего резерва», позволяющего сократить время выхода на номинальную мощность) до 115 % номинальной производительности и требуемую чистоту товарного водорода (99,9 % без учета паров воды на выходе из электролизной батареи, конструкцией предусмотрена возможность использования дополнительной системы осушки и очистки водорода для получения товарного продукта сверхвысокой чистоты).

Разработка отечественной технологии электролиза воды была нацелена на совмещение в создаваемой линейке электролизных установок отдельных преимуществ иных существующих методов: зрелой технологии щелочного проточного электролиза и находящейся на этапе НИОКР технологии на основе анионообменной мембраны, компенсацию ряда их относительных недостатков, а также преодоление некоторых проблемных аспектов динамично развивающегося электролиза воды на протонообменной мембране. При этом одной из главных задач разработки было обеспечение импортонезависимости по электролизному блоку и другим ключевым комплектациям установки.



Рисунок 2. Батарея электролизных элементов (слева, без защитного кожуха) и секция электролизного модуля (справа, две независимых электролизных батареи).

Сочетание уникальной анионопроводящей матрицы и динамического способа подачи воды в электролизных установках ООО «НПО «Центротех» устраняет ряд недостатков проточной щелочной технологии [1, 2]:

- увеличивается рабочий диапазон плотности тока вследствие пониженного омического сопротивления, а значит сокращается удельный фактор площади, материалоемкость и углеродный след при изготовлении электролизной установки;
- рабочее давление водорода составляет $\sim 1,5$ МПа с потенциалом дальнейшего наращивания;
- вследствие отсутствия перетечек газов через матрицу повышается эксплуатационная безопасность, а также увеличивается маневренность с диапазоном производительности по водороду до 115% от номинальной, что особенно важно для сопряжения электролизной установки с нерегулируемыми возобновляемыми источниками энергии при использовании её в составе накопителя энергии.
- показатель удельного энергопотребления батареи электролизных элементов не превышает $4,0 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3$.

При этом созданные новоуральскими специалистами электролизные батареи на основе анионообменной матрицы имеют примерно в 9-10 раз меньшие габариты, чем проточные щелочные батареи аналогичной производительности (Рис. 2).

Одновременно, электролизные установки ООО «НПО «Центротех» имеют и ряд конкурентных преимуществ по сравнению с установками на основе протонообменной мембраны [3]:

- поскольку вода подаётся в виде пара, требования к чистоте воды значительно менее жёсткие, достаточна очистка посредством предварительной коагуляции и далее методом обратного осмоса, без необходимости дистилляции;
- содержание металлов платиновой группы в составе катализатора на стороне катода (реакции образования водорода) существенно понижено, на стороне анода (реакции образования кислорода) преимущественно используется никель;
- отмеченное выше существенно более низкое удельное энергопотребление;
- матрица не содержит фтор и поэтому её производство значительно более экологично.

Следует отметить, что разработанная ООО «НПО «Центротех» технология, как и технология электролиза на анионообменных непористых мембранах с внутренне присущей анионной проводимостью [4], обладает потенциалом полного исключения металлов платиновой группы из состава катализаторов как на стороне катода, так и анода.

При создании установки новоуральскими специалистами реализован ряд инновационных решений собственной разработки. Одним из них стало применение аддитивной технологии послойного сплавления с использованием металлических порошков собственного производства для изготовления концевых фланцев электролизных батарей (изделие сложной геометрии, обеспечивающее герметичность и отдельный подвод сред и отвод продуктов электрохимической реакции с низкими гидравлическим и аэродинамическим сопротивлениями) вместо ранее использовавшейся механической обработки составных деталей с последующей пайкой. Данное решение позволило существенно снизить массу икратно сократить трудоемкость и сроки изготовления фланцев.

Многолетний опыт работ специалистов новоуральской площадки в части электрохимических генераторов тока на основе аналогичной технологии водородных топливных элементов позволяет разработать и реализовать «под ключ» системы полного цикла «Power-to-Gas-to-Power», а также источники бесперебойного питания для объектов с критически важной надёжностью электроснабжения.

Применение разработанных по заказу АО «Концерн Росэнергоатом» электролизных установок предусмотрено при реализации пилотных проектов по созданию в России инфраструктуры водородной энергетики.

Литература

- [1] Sang HyunAhn (a), Byung-Seok Lee (a), and others (b). Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers. a) Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Republic of Korea; b) School of Integrative Engineering, Chung-Ang University, Heukseokno 84, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Republic of Korea.
- [2] Zengcai Liu, Syed Dawar Sajjad, YanGao, HongzhouYang, Jerry J. Kaczur, Richard I. Masel. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Dioxide Materials*, 3998 FAU Blvd #300, Boca Raton, FL 33431, USA; *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 50, 14 December 2017, Pages 29661-29665
- [3] S. Shiva Kumar, V. Himabindu. Hydrogen production by PEM-EL water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies* Volume 2, Issue 3, December 2019, Pages 442-454.
- [4] Alaa Y.Faida (a), Lin Xieb (b), Alejandro Oyarce Barnett (c, d) and others. Effect of anion exchange ionomer content on electrode performance in AEM water electrolysis *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 53, 30 October 2020, Pages 28272-28284. a) Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norway; b) Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, University of Toronto, Canada; c) SINTEF Industry, New Energy Solutions, Norway; d) Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norway.

АСУ системы компримирования водорода (СКВ)

Н.Ф.Вершинин, Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов

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

Automated control system for hydrogen compression system

N.F.Vershinin, D.A.Agarkov, S.V.Kuznetsov

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

e-mail: vershinin@issp.ac.ru, kuznetsov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.25

В предыдущих работах [1,2] были описаны АСУ ТОТЭ и АСУ PSFB – полномостового преобразователя с фазовым сдвигом и представлен макет бкВт преобразователя. В нынешнем докладе будет описана дальнейшая разработка АСУ, сделанная для системы компримирования водорода (СКВ) на Металло Гидридных Модулях (МГМ). На рисунке 1 представлена фотография установка СКВ со стороны гидросистемы

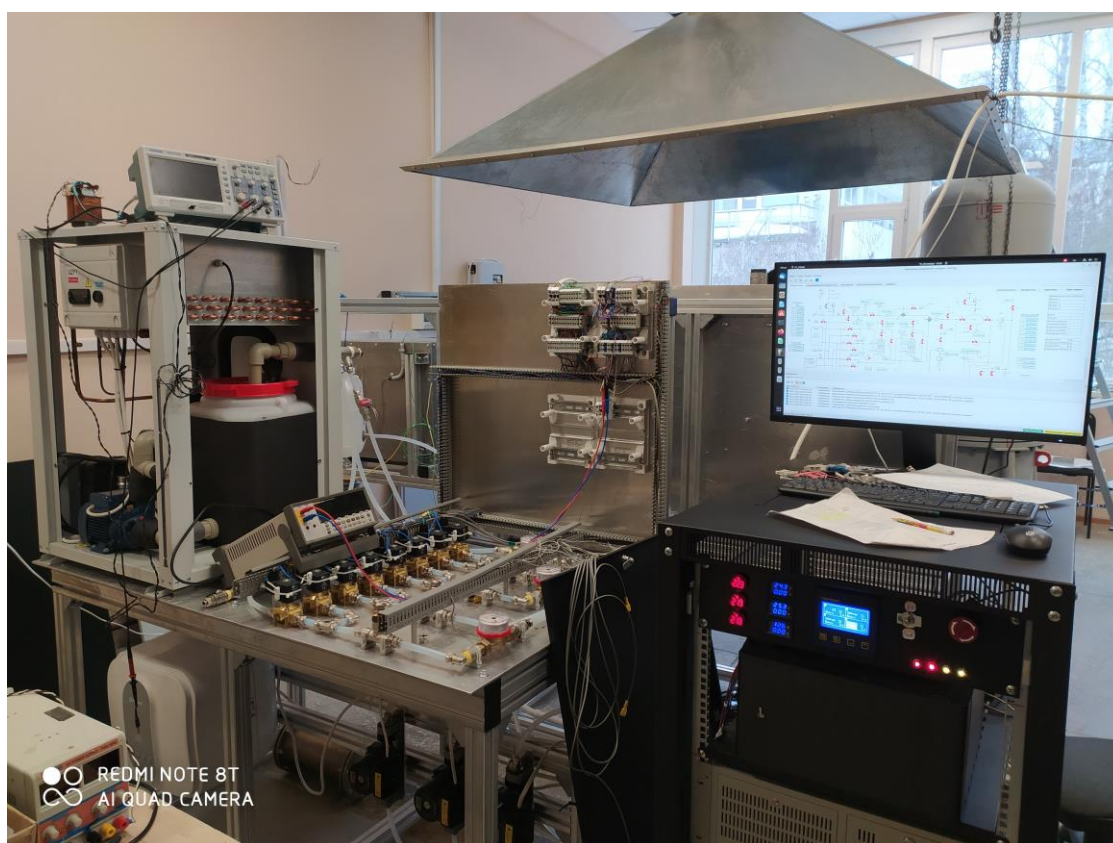


Рисунок 1. Стойка управления АСУ СКВ.

АСУ управляет различными системами установки, это системы нагрева и охлаждения МГМ, газовая система, состоящая из двух частей части низкого давления и части повышения давления, системы сбора и обработки данных, системы защиты и системы аварийной защиты. При включении АСУ контролируются основные параметры

установки. Это прежде всего электрические параметры - напряжения входной трехфазной электрической сети, напряжения вторичных источников питания. Одновременно контролируется аварийный датчик наличия водорода в помещении. Далее измеряются температуры теплоносителя в чиллере и нагревателе. Если они не соответствуют допускам, включаются, соответственно, нагрев и охлаждение этих емкостей. После контроля давлений и температур МГМ, дается разрешение на заполнение либо опорожнения МГМ1 и МГМ2.

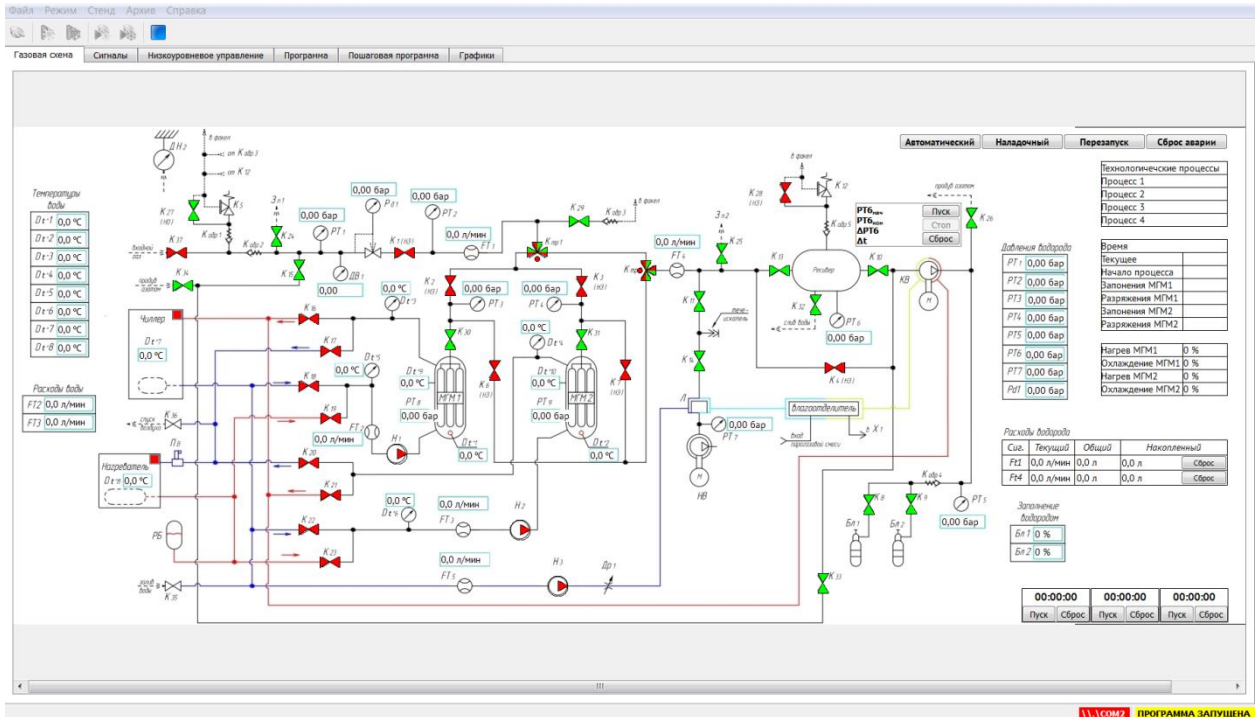


Рисунок 2. Основной экран управления АСУ СКВ.

Одной из основных функций АСУ СКВ является сбор, хранение и обработка данных проводимых рабочих процессов. На рисунке 3 приведены примеры изменения температуры теплоносителей МГМ1 и МГМ2 во время различных рабочих процессов. Для примера показаны графики изменения температур МГМ во время рабочего цикла. Применение АСУ для записи параметров рабочих процессов дает возможность вычислить емкость МГМ по водороду в диапазоне температур от 8 °С до 80 °С

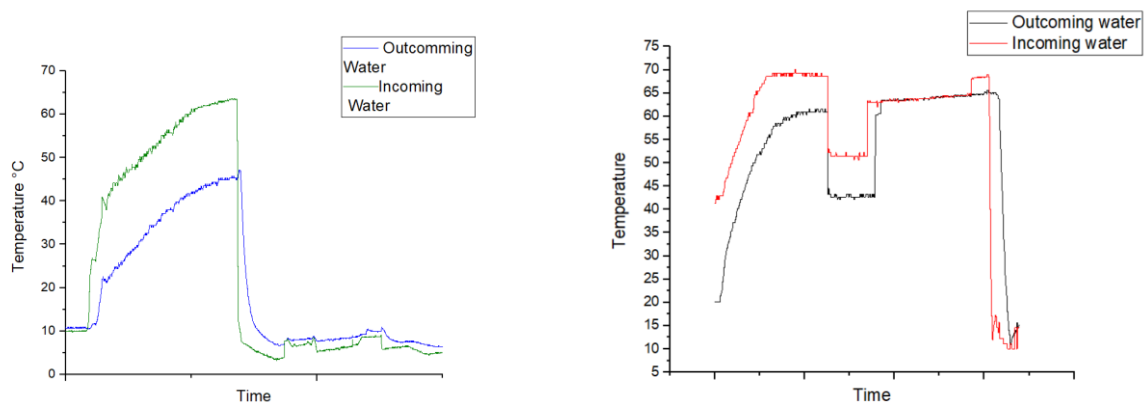


Рисунок 3. Изменение температур МГМ1 и МГМ2 во время рабочего цикла.

Литература

- [1] Н.Ф. Вершинин, Д.А. Агарков, С.В. Кузнецов, Самойлов А.В, Федотов Ю.С., Шарафутдинов А.У, Кузьмин А.А., Бредихин С.И. «АСУ Макета Энергоустановки на ТОТЭ для опорного пункта арктической зоны РФ. Сравнение рабочих характеристик DC/DCпреобразователей с гальванической развязкой и без нее для систем выдачи мощности батареи ТОТЭ» *Восьмая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2021).*
- [2] Н.Ф. Вершинин, Д.А. Агарков, С.В. Кузнецов, С.И. Бредихин В.А. Бородин. «Характеристики 6кВт 800В DC/DC преобразователя для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства» *Восьмая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (2021).*

Акцепторно-допированные цирконаты лантана и самария: структура, морфология и транспортные свойства

**В.А.Воротников^{1,2}, А.Ю.Строева^{1,2}, С.А.Беляков¹, А.В.Иванов^{1,2}, В.В. Гребенёв³,
А.М.Дувакин¹, А.М.Фоминых¹, А.В.Кузьмин^{1,2}**

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

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

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ИК РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д.59

Acceptor-doped lanthanum and samarium zirconates: structure, morphology and transport properties

**V.A.Vorotnikov¹, A.Yu.Stroeva^{1,2}, S.A.Belyakov¹, A.V.Ivanov^{1,2}, V.V.Grebenev³,
A.M.Duvakin¹, A.M.Fominyh¹, A.V.Kuzmin^{1,2}**

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

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

³Shubnikov Institute of Crystallography RAS, 119333, Moscow, 59 Leninsky pr.

e-mail: vorotnikov130@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.26

В настоящее время актуальны исследования и разработки с целью создания энергосберегающих технологий и альтернативных видов получения энергии. Важным направлением является изучение твердых электролитов, как ключевых функциональных материалов для топливных элементов, электрохимических сенсоров, электролизеров для получения особо чистых газов и т.д. К электролитным материалам предъявляются достаточно строгие требования – одновременно высокие показатели ионного транспорта и термомеханическая стабильность в области рабочих температур. В области твердооксидных электрохимических устройств наибольшее применение получили флюоритоподобные материалы на основе оксида циркония и соединения со структурой типа перовскита ABO_3 , однако поиск функциональных материалов для электрохимического применения не прекращен.

В последние десятилетия ведутся активные исследования материалов со структурой пироклора $A_2B_2O_7$, устойчивых к различным агрессивным средам [1]. В частности, интерес представляют допированные цирконаты редкоземельных элементов ($Ln=r.z.э.$), которые при инкорпорировании водяного пара в примесные кислородные вакансии демонстрируют протонную проводимость [2]. Фазовая стабильность, природа дефектообразования и электротранспортные свойства материалов $Ln_2Zr_2O_7$ сильно зависят от природы катиона Ln^{3+} , поскольку отношение ионных радиусов $r(Ln^{3+})/r(Zr^{4+})$ определяет степень разупорядоченности кристаллической структуры. В литературе не приведены исследования, направленные на комплексное изучение влияния размера частиц, температуры, состава газовой фазы, катионного состава и других параметров на электрофизические свойства цирконатов $r.z.э. Ln_2Zr_2O_7$. Также, для этих соединений, не предлагаются подходы к модификации протонного транспорта, который может быть существенно ограничен низким уровнем гидратации и зависим от микроструктуры.

В настоящей работе рассмотрен ряд факторов, определяющих транспортные свойства материалов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.05, 0.1$) и $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$) и предложены пути оптимизации их физико-химических свойств. Комплексный подход к исследованию свойств систем $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ позволил изучить закономерности дефектообразования и электропроводности этих материалов в зависимости от концентрации допанта, температуры, влажности и состава газовой атмосферы. Большая часть полученной информации является новой и позволяет расширить знания об этих материалах для дальнейшей рекомендации применения в электрохимических устройствах.

Впервые предложен эффективный способ повышения протонной проводимости материалов со структурой пироклора, который заключается в увеличении собственной протяженности границ зерен и, соответственно, вклада в общую проводимость границ зерен, показывающих хорошую способность к гидратации за счет увеличенной дефектности. Также, объяснена присущая пироклорам ограниченная гидратация, которая вызвана неэквивалентностью трех кислородных позиций $8a, 8b, 48f$.

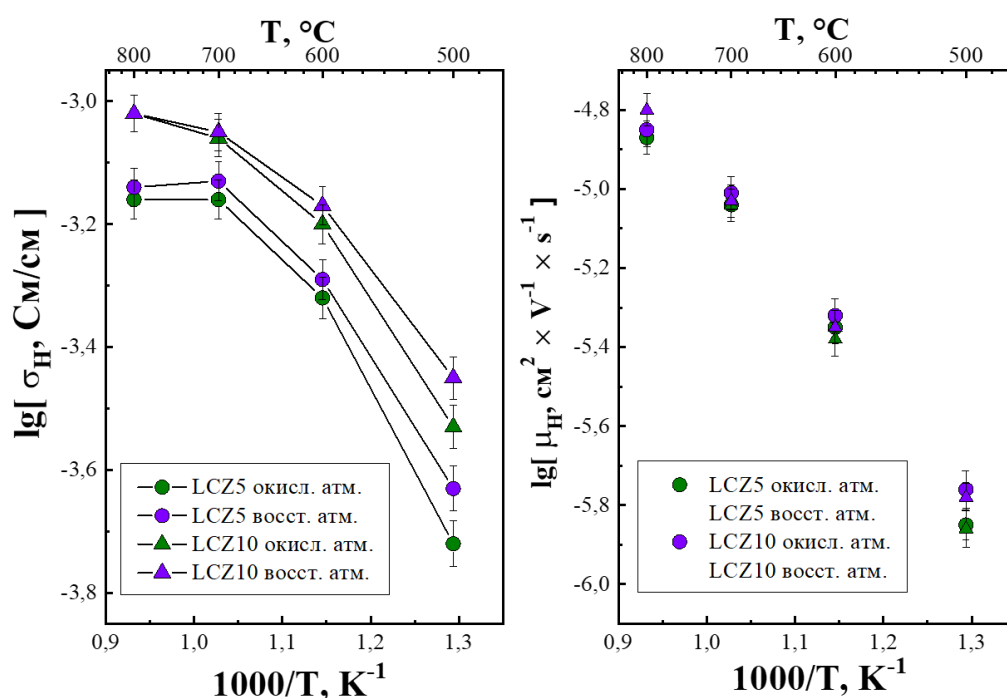


Рисунок 1. (а) Температурные зависимости протонной проводимости для материалов $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LCZ5) и $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LCZ10); (б) Температурные зависимости подвижности протонных дефектов для указанных составов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.

Литература

- [1] A. Shlyakhtina, L. Shcherbakova “New Solid Electrolytes of the Pyrochlore Family”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 48, N1, 1–25, (2012)/
- [2] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo “Electrical Properties of Proton-Conducting Ca²⁺-Doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a Pyrochlore-Type Structure”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.148, N6, 252-256, (2001).

Углеродные нановолокнистые газодиффузионные аноды на основе сополимера акрилонитрил-метилакрилат для среднетемпературного топливного элемента

Е.С.Втюрина¹, И.И.Пономарев¹, К.М.Скупов¹, О.М.Жигалина², Д.Н.Хмеленин², Е.Н.Черковский², Ив.И.Пономарев¹, Ю.А.Волкова¹

¹ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д.28, стр. 1

²ФГУ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский прт, д. 59

Carbon nanofiber gas-diffusion anodes based on acrylonitrile - methyl acrylate copolymer for high-temperature polymer-electrolyte membrane fuel cell

E.S.Vtyurina¹, I.I.Ponomarev¹, K.M.Skupov¹, O.M.Zhigalina¹, K.N.Khmelenin², E.N.Cherkovskiy², Iv.I.Ponomarev², Yu.A.Volkova¹

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova St., 28, bld. 1, Moscow, 119333, Russia

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

e-mail: ves1809@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.27

Среднетемпературные топливные элементы на протонообменной полибензимидазольной (ПБИ) мембране (СТЭ, также НТ-РЕМФС, ВТ-ПОМТЭ) представляют большой интерес в качестве замены традиционных источников тока в рамках развития водородной энергетики. В данном типе топливного элемента (ТЭ) *redox*-реакция осуществляется за счет подачи на анод водорода, а на катод — воздуха. При этом, использование комплекса ПБИ с фосфорной кислотой в качестве мембраны позволяет обеспечить протонную проводимость при температуре выше 120 °С (рабочая температура 150–200 °С) в безводных условиях. При таких температурах становится возможным использование конверсионного водорода, загрязненного СО. Одним из серьёзных недостатков данных СТЭ является электрохимическая коррозия традиционных «тонкоплёночных» электродов на основе сажи в агрессивной фосфорнокислотной среде при высоких температурах и напряжениях, что приводит к потере наночастиц электрокатализатора (Pt) и снижению рабочих характеристик такого типа ТЭ. Поэтому требуется замена сажи на более устойчивые наноструктурированные материалы, например, на углеродные нановолокна.

Ранее в ИНЭОС РАН было показано, что углеродные нановолокнистые маты на основе коммерчески доступных полимеров, формуемых методом электроспиннинга [1] из полимерного раствора, например, полиакрилонитрила (ПАН) или полигетероариленов с добавлением солей переходных металлов или лантаноидов, после температурной стабилизации и пиролиза могут быть использованы в качестве носителя электрокатализатора наночастиц Pt и применены в качестве газодиффузионных электродов для СТЭ [2, 3]. Было установлено, что добавление небольших количеств (5–6 масс. % относительно ПАН) сажи УМ76 (Россия) увеличивает однородность материала, стабилизирует процесс электроспиннинга и улучшает механическую

прочность пиролизованных матов. Показано [3-5], что увеличение эффективности работы СТЭ происходит за счет формирования тройной точки, где твердая фаза УНВ с нанесенными наночастицами платины окружена большим свободным объемом (достигает 90% общего объема мата) для эффективного газового переноса и равномерно покрыта тонким слоем фосфорной кислоты.

Улучшенный перенос протонов от тройной точки в Pt/C к мембране ПБИ на аноде СТЭ достигается ещё и за счет наличия в нановолокнах равномерно распределенных частиц ZrO_x , образующихся после пиролиза за счет введения $ZrCl_4$ в формовочный раствор на начальном этапе получения материала методом электроспиннинга. Таким образом, в композиционных нановолокнистых матах протонная проводимость по поверхности нановолокон, пропитанных фосфорной кислотой, увеличивается ввиду образования кислых фосфатов циркония во время работы СТЭ [4,5]. Следует отметить, что коммерчески доступные и дешёвые ПАН-полимеры являются сополимерами с небольшим содержанием других, чаще всего акриловых сомономеров (1-10 масс.%) наряду с акрилонитрилом [6]. Поэтому в рамках настоящей работы было решено использовать коммерческий сополимер акрилонитрила – метилакрилата ($M_w = 85 \cdot 10^3$ Da, *Good Fellow* (Великобритания) с содержанием метилакрилата 5,8 масс.%) в качестве базового. В случае его использования, электроспиннинг протекает гладко и с высокой производительностью, возможно, за счет увеличения полярности и повышенной концентрации исходного полимерного раствора. Ожидается увеличение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) нановолокон, развитие которой возможно за счет разрушения метилакрилатного звена при температурной обработке полимерного волокна выше 200 °С. Создающаяся в процессе получения матов развитая макропористость необходима для газотранспортного баланса (поток H_2 и воздуха), а также паров воды, выделяющихся на катоде по всей толщине электродов. Как показали первые эксперименты, удельную поверхность УНВ можно развить методом нанесения $Zn(NO_3)_2$ (используется в качестве порообразователя) на термостабилизированные маты, после чего в результате дальнейшего пиролиза при $T \sim 1000^\circ C$ происходит формирование микро- и мезопор за счет образования паров Zn ($T_{кип} 906^\circ C$).

Полученные методом электроспиннинга маты ПАН/УМ76, ПАН/УМ76/Zr были окислительно стабилизированы на воздухе при 250 и 350 °С в течение 2 ч с получением пригодных к пиролизу материалов: ПАН/УМ76-250, ПАН/УМ76/Zr-350 и ПАН/УМ76-350. Температурная стабилизация и последующая обработка материалов водно-спиртовым раствором (0,5 масс.%) нитрата цинка перед пиролизом приводят к различным значениям удельной площади поверхности мезо- и микропор в УНВ после пиролиза. Изменение $S_{уд}$ мезопор определялось по методу адсорбции N_2 (77 К; метод БЭТ), а $S_{уд}$ микропор - по методу адсорбции CO_2 (273 К; NL-DFT). Максимальные значения удельной поверхности были достигнуты для образца (ПАН/УМ76/Zr-350/Zn-1000), полученного из формовочного раствора с добавкой $ZrCl_4$, стабилизации матов при 350 °С и последующего нанесения водно-спиртового раствора $Zn(NO_3)_2$. Пиролиз проводился при 1000 °С в вакууме ($S_{уд}$ БЭТ = 35 м²/г; $S_{уд}$ NL-DFT = 597 м²/г). Осаждение платины на углеродный нановолокнистый мат (УНВ \equiv ПАН/УМ76/Zr-350/Zn-1000) с площадью поверхности 6,76 см² осуществлялось в водном растворе с рассчитанным количеством $H_2[PtCl_6]$, (для получения Pt/УНВ электрода с загрузкой Pt 1,2 мг/см²).

Для тестирования полученного анода были собраны и испытаны мембранно-электродные блоки (МЭБ) с рабочей площадью 5 см². Испытаны исходные аноды Pt/УНВ и аноды с нанесенным на поверхность нановолокон N-фосфонэтилированного карбонового полибензимидазола (PBI-O-PhT-P) [7]). Модификация поверхности Pt/УНВ анода протонпроводящим ПБИ позволяет заметно улучшить работоспособность электродов в ТЭ [3]. Нанесение полимера на поверхность анода Pt/УНВ проводилось путем пропитки 0,1 масс.% раствором PBI-O-PhT-P в муравьиной кислоте. При испытаниях МЭБ в качестве катода использовался коммерческий Celtec®-P 1000

электрод [8] и аноды: Pt/УНВ и Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P, разработанные в данном исследовании. В качестве мембраны использовали полимерно-электролитный комплекс PBI-O-PhT/H₃PO₄, разработанный ранее [9,10]. При стабильном рабочем потенциале единичной ячейки (анод Pt/УНВ) 600 мВ плотность тока составляла 0,37 А/см² (при 180°C). В этом случае, при использовании в качестве анода Pt/УНВ/PBI-O-PhT-P (потенциал 600 мВ), плотность тока достигала 0,40 А/см². Все характеристики МЭБ не изменялись на протяжении 240 ч непрерывных испытаний.

Таким образом, в работе впервые показана возможность успешного использования УНВ на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом вместо гомополимера ПАН для анодов СТЭ, а также возможность увеличения производительности МЭБ при обработке анода N-фосфонэтилированным кардовым полибензимидазолом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00065.

Литература

- [1] Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F.; “Carbon Nanofibers Prepared via Electrospinning”, *Adv. Mater.*, 24, 2547–2566 (2012).
- [2] Vtyurina, E.S.; Ponomarev, I.I.; Buyanovskaya, A.G.; Ponomarev, I.I.; Skupov, K.M.; “Polyacrylonitrile-based composite carbon nanofibers with tailored microporosity”, *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*, 107, 160-172 (2023).
- [3] Skupov, K.M.; Ponomarev, I.I.; Vtyurina, E.S.; Volkova, Y.A.; Ponomarev, I.I.; Zhigalina, O.M.; Khmelenin, D.N.; Cherkovskiy, E.N.; Modestov, A.D.; “Proton-Conducting Polymer-Coated Carbon Nanofiber Mats for Pt-Anodes of High-Temperature Polymer-Electrolyte Membrane Fuel Cell”, *Membranes*, 13, 479 (2023).
- [4] Ponomarev, I.I.; Zhigalina, O.M.; Skupov, K.M.; Modestov, A.D.; Basu, V.G.; Sufiyanova, A.E.; Ponomarev, I.I.; Razorenov, D.Y.; “Preparation and thermal treatment influence on Pt decorated electrospun carbon nanofiber electrocatalysts”, *RSC Adv.*, 9, 27406–27418 (2019).
- [5] Ponomarev, I.I.; Skupov, K.M.; Zhigalina, O.M.; Khmelenin, D.N.; Ponomarev, I.I.; Vtyurina, E.S.; Cherkovskiy, E.N.; Basu, V.G.; Modestov, A.D.; “Deposition of Pt Nanoparticles by Ascorbic Acid on Composite Electrospun Polyacrylonitrile-Based Carbon Nanofiber for HT-PEM Fuel Cell Cathodes”, *Catalysts*, 12, 891 (2022).
- [6] Choi, D.; Kil, H.S.; Lee, S.; “Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies”, *Carbon*, 142, 610–649 (2019).
- [7] Ponomarev, I.I.; Ponomarev, I.I.; Petrovskii, P.V.; Volkova, Y.A.; Razorenov, D.Y.; Goryunova, I.B.; Starikova, Z.A.; Fomenkov, A.I.; Khokhlov, A.R.; “Synthesis of N-phosphonoethylated cardo poly(benzimidazole) and testing of proton-conducting membranes made of it”, *Dokl. Chem.*, 432, 168–174 (2010).
- [8] Schmidt, T.J.; Baurmeister, J.; “Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode”, *J. Power Sources*, 176, 428–434 (2008).
- [9] Kondratenko, M.S.; Ponomarev, I.I.; Gallyamov, M.O.; Razorenov, D.Y.; Volkova, Y.A.; Kharitonova, E.P.; Khokhlov, A.R.; “Novel composite Zr/PBI-O-PhT membranes for HT-PEFC applications”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4, 481–492 (2013).
- [10] Ponomarev, I.I.; Skupov, K.M.; Modestov, A.D.; Lysova, A.A.; Ponomarev, I.I.; Vtyurina, E.S. “Cardo polybenzimidazole (PBI-O-PhT) based membrane reinforced with *m*-polybenzimidazole electrospun nanofiber mat for HT-PEM fuel cell applications”, *Membranes*, 12, 956 (2022).

Расчетные исследования и проектирование электроприводного турбокомпрессора для подачи воздуха в батарею твердополимерных топливных элементов

А.В.Гелиев, А.В.Казаков, А.Н.Варюхин, И.О.Киселев, В.А.Шаповалов, М.А.Данилов

ЦИАМ им. П.И.Баранова, 111116, Москва, ул. Авиамоторная, д.2

Computational studies and design of an electric turbocharger for PEM fuel cell stack air supply

A.V.Geliev, A.V.Kazakov, A.N.Varyukhin, I.O.Kiselev, V.A.Shapovalov, M.A.Danilov

Central Institute of Aviation Motors, 111116, Moscow, Aviamotornaya, 2

e-mail: avgeliev@ciam.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.28

Работа посвящена проводимым в Центральном институте авиационного моторостроения им. П.И. Баранова расчетным исследованиям и проектированию электроприводного турбокомпрессора (ЭТК) для подачи воздуха в батарею твердополимерных топливных элементов (БТЭ) с номинальной полезной мощностью около 100 кВт. Кратко описана актуальность задачи создания ЭТК, приводится описание его ключевых расчетных характеристик.

Известно [1], что наиболее энергопотребляющим из устройств, обеспечивающих штатную работу БТЭ в составе энергетической установки, является воздушный электроприводной компрессор (доля потребляемой электрической мощности составляет около 90 %) либо турбокомпрессор, обеспечивающий подачу воздуха в БТЭ с требуемыми величинами расхода и давления. Применение ЭТК для подачи воздуха в БТЭ является приоритетным вариантом в сравнении с компрессором в силу преобразования на турбине ЭТК части механической мощности катодного выхлопа БТЭ в полезную мощность на валу электродвигателя.

Объектом исследования является турбокомпрессор, обеспечивающий требуемые давление и расход воздуха для БТЭ номинальной мощности около 100 кВт. В качестве примера на рисунке 1 приведена вольтамперная (ВАХ) и мощностная (зависимость мощности от тока) характеристики одной ячейки БТЭ модели S3 производителя PowerCell – одного из лидеров мирового рынка БТЭ [2].

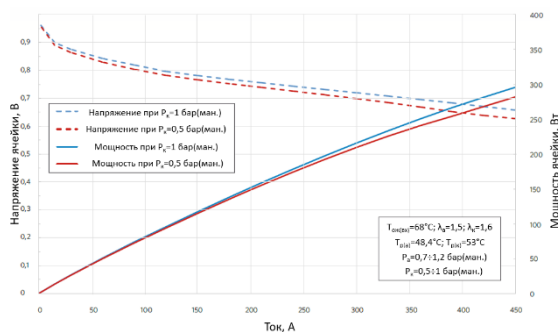
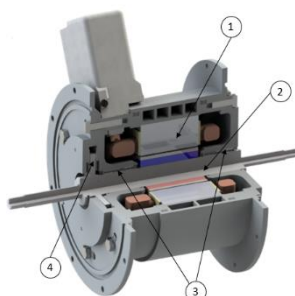


Рисунок 1. ВАХ (пунктирные линии) и мощностная характеристика (сплошные линии) одной ячейки БТЭ PowerCell S3 [2].

На рисунке 1 показаны ВАХ ячейки БТЭ при манометрических давлениях подаваемого в катодную полость БТЭ увлажненного воздуха с давлениями $P_k=0,5$ бар(ман.) и $P_k=1$ бар(ман.) с указанием требований по перепаду входного давления между анодной (P_a) и катодной полостями 0,2 бар, температурой охлаждающей жидкости на входе $T_{ож(вх)}=68$ °С, точками росы на входе в анод и катод $T_{p(a)}=48,3$ °С и $T_{p(k)}=53$ °С, стехиометрическими отношениями по аноду и катоду $\lambda_a=1,5$ и $\lambda_k=1,5$.

БТЭ модели PowerCell S3 номинальной мощностью 100 кВт содержит 455 ячеек [2], что с учетом термогазодинамических требований, указанных на рисунке 1, задает требования к максимальному расходу и давлению воздуха, создаваемому ЭТК – 120 г/с и 1 бар(ман.). С целью повышения КПД и снижения массогабаритов всей энергоустановки электродвигатель (ЭД) ЭТК спроектирован с учетом диапазона питающих напряжений, соответствующих ВАХ БТЭ (рисунок 1). Трехмерная модель ЭД ЭТК представлена на рисунке 2.



1 – статор; 2 – ротор; 3 – радиальные газодинамические подшипники (ГДП); 4 – осевой ГДП

Рисунок 2. 3D-модель электродвигателя электроприводного турбокомпрессора.

ЭД ЭТК относится к классу синхронных электродвигателей с постоянными магнитами и обладает следующими проектными характеристиками на номинальном режиме работы: полезная мощность не более 15 кВт; КПД – не менее 95 %; частота вращения ротора – 120 тыс. об/мин; тип охлаждения – жидкостный. Значение полезной мощности ЭД обусловлено требованием максимизации КПД энергоустановки на основе БТЭ; номинальная частота вращения ротора обусловлена минимизацией массогабаритов лопаточных машин (компрессора и турбины) ЭТК и ограничениями на потери в силовых транзисторах инвертора электродвигателя; тип охлаждения ЭД обусловлен минимизацией массогабаритов ЭД. Высокая частота вращения ротора приводит к необходимости использования ГДП, применение которых вместо масляных решает проблему отсутствия паров масла в подаваемом в БТЭ воздухе.

Центробежный компрессор ЭТК является одноступенчатым и спроектирован с запасом по степени повышения давления $\pi_k^* > 3,2$ на номинальном приведенном расходе воздуха $G_{пр} = 120$ г/с с целью преодоления аэродинамического сопротивления воздушного контура системы подачи воздуха в БТЭ. На рисунке 3 приведено сравнение проектных характеристик компрессора ЦИАМ с характеристиками компрессора ЕМТСТ-120 air компании Fischer – одного из лидеров мирового рынка турбокомпрессоров для подачи воздуха в БТЭ [3].

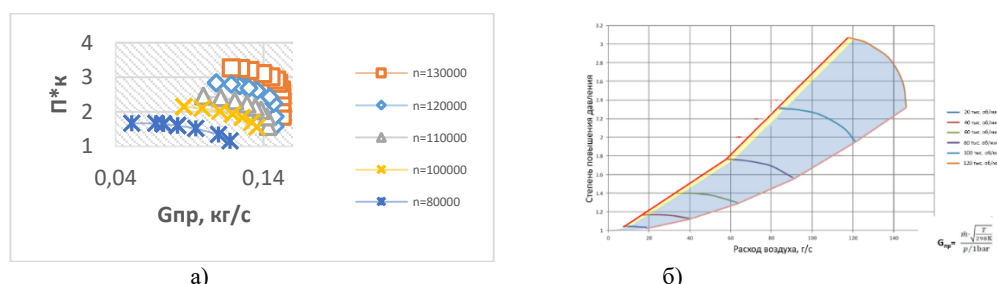


Рисунок 3. Напорные кривые компрессоров ЦИАМ а) и Fischer б) [3].

Из рисунка 3 следует, что проектные характеристики компрессора ЦИАМ не уступают характеристикам компрессора ЕМТСТ-120 air компании Fischer.

Основные характеристики центробежной турбины ЭТК приведены на рисунке 4.

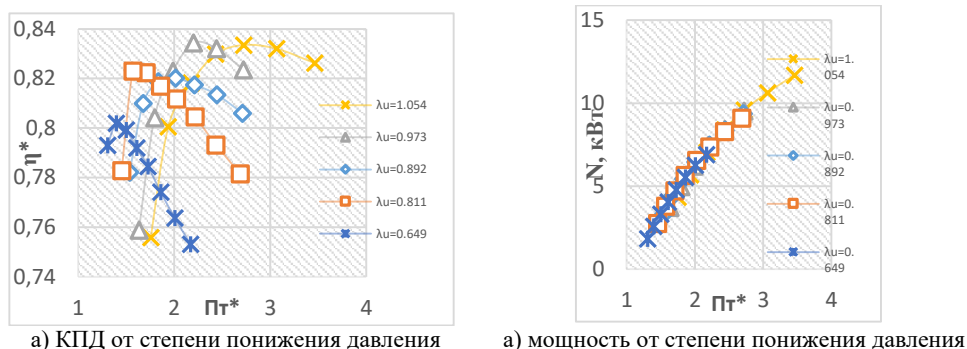
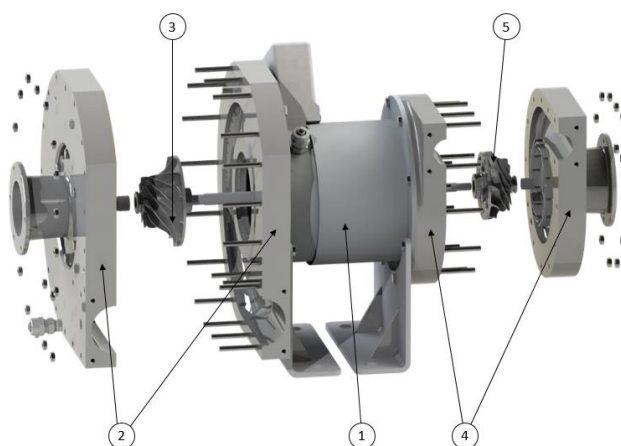


Рисунок 4. Основные проектные характеристики турбины электроприводного турбокомпрессора при различных приведенных скоростях.

На номинальном режиме работы ЭТК в турбине при степени понижения давления $\pi_T^* = 2,2$ достигается адиабатический КПД $\eta_T^* = 0,834$ при полезной мощности $N_T = 7,5$ кВт. На рисунке 5 приведена трехмерная модель ЭТК.



1 – ЭД; 2 – статор компрессора; 3 – рабочее колесо (РК) компрессора; 4 – статор турбины; 5 – РК турбины

Рисунок 5. 3D-модель электроприводного турбокомпрессора.

Сформированы требования к электроприводному турбокомпрессору для подачи воздуха в БТЭ номинальной мощности около 100 кВт, на основании которых проведены расчетные исследования и выполнено трехмерное проектирование турбокомпрессора. Турбокомпрессор содержит электродвигатель, на ротор которого установлены рабочие колеса компрессора и турбины. Ротор удерживается радиальными и осевым ГДП. Проектные параметры компрессора и турбины в составе турбокомпрессора не уступают параметрами мировых аналогов.

Литература

- [1] <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5bb1a07a9&appId=PPGMS>
- [2] <https://bumhan.com/wp-content/uploads/sites/126/2021/02/PowerCell-S3.pdf>
- [3] https://www.hannovermesse.de/apollo/hannover_messe_2022/obs/Binary/A1152227/FISCHER_Broschuere_FFCC_Compressor_EN.pdf

Защитные никель-кобальтовые покрытия для токовых коллекторов ТОТЭ и ТОЭлЭ

Н.В.Деменева, О.В.Пикалов, С.Д.Родионова, С.И.Бредихин

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

Ni-Co - based coatings for SOFC/SOEC interconnectors

N.V.Demeneva, O.V.Pikalov, S.D.Rodionova, S.I.Bredikhin

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

e-mail: lodyn@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.29

Как известно, использование в качестве материалов токовых коллекторов ТОТЭ и ТОЭлЭ ферритных нержавеющей сталей возможно только с защитными покрытиями. Так, окисная пленка из оксидов хрома, образующаяся в процессе работы на поверхности коллекторов ведет к увеличению сопротивления, отравлению электродов хромом и разрушения контактов вследствие деламинации растущей окалины с поверхности из-за разницы КТР стали и окалины [1-2]. Следовательно, защитное покрытие должно решать вышеперечисленные проблемы. В ИФТТ РАН было разработано защитное покрытие на основе никеля, которое блокирует диффузию хрома к поверхности за счет окислительно-восстановительной реакции на границе ферритная нержавеющей сталь – покрытие. Помимо этого, покрытие в контакте с LSM катодом демонстрировало рекордно низкие значения удельного поверхностного сопротивления в течение 30000 часов в условиях катодной камеры ТОТЭ [3]. Опыт по сборке батарей топливных элементов, накопленный в ИФТТ РАН, показывает, что защитное покрытие должно отвечать еще одному требованию: быть совместимым с используемым высокотемпературным герметиком. Известно, что помимо обеспечения герметизации, необходимо образование “реакционного слоя” между материалом стекла и токового коллектора. Так, например, при склейке чистой стали Crofer 22 APU с коммерческим герметиком марки Schott 394 согласно данным рентгеноструктурного анализа на границе образуется фаза $BaCrO_4$. С никелевым покрытием, к сожалению, реакционного слоя не образовывалось. Поэтому с целью увеличения химической совместимости покрытия и герметиков необходимо легировать никелевое покрытие. В качестве легирующей добавки был выбран кобальт, так как в контакте с коммерческим герметиком возникает реакционный слой состава Co_2AlO_4 . Защитные покрытия из никель-кобальтового сплава наносили аналогично никелевым покрытиям – электроосаждением в импульсном режиме с последующим вакуумным отжигом [4]. Состав наносимого сплава варьировали регулировкой плотности тока, подаваемой на кобальтовые и никелевые аноды. Для исследований в сравнении с чистым никелем были выбраны покрытия с соотношением никеля и кобальта 1/1 и 3/1. Помимо состава варьировалась толщина покрытия. Для аттестации защитных покрытий в работе были проведены пробные склейки со стеклогерметиками, проведены токовые испытания защитных покрытий в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ, а также исследовалась кинетика окисления стальных образцов с защитными покрытиями на воздухе и в чистом кислороде.

Исследования удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с никель-кобальтовым покрытием -LSM катод на воздухе при 850°C и постоянной токовой

нагрузкой 0.5 A/cm^2 показали, что увеличение содержания кобальта приводит к увеличению значений удельного поверхностного сопротивления, при этом значения сопротивления остаются достаточно низкими, что позволяет использовать их для защиты токовых коллекторов из ферритных хромистых сталей от окисления.

Анализ графиков привеса от времени при 850°C на воздухе и в кислороде показал, что увеличение содержания кобальта приводит к увеличению скорости окисления образцов.

Литература

- [1] О.В. Пикалов, Д.В. Матвеев, М.Н. Левин, Н.В. Деменева «Особенности окисления ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве материалов для токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов» *Черные металлы*, № 10, 10-15, (2020).
- [2] Konysheva, E.; Penkalla, H.; Wessel, E.; Mertens, J.; Seeling, U.; Singheiser, L.; Hilpert, K. «Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy $\text{Cr}_3\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU» *J. Electrochem. Soc.*, 153, A765–A773, (2006).
- [3] Н.В. Деменева, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин «Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях», *Электрохимия*, Т. 52, № 7, 759–766(2016).
- [4] Пат. 2465694 Российская Федерация, МПК Н 01 М 8/12, В 82 В 3/00. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения / Ледуховская Н.В., Струков Г.В., Бредихин С.И. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2011123307/07 ; заявл. 09.06.2011 ; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 8 с. : ил.

Утилизация шахтного газа в твердооксидных топливных элементах

**Е.В.Ципис, Д.В.Матвеев, М.С.Дякина, А.У.Шарафутдинов, Д.В.Жигачева,
Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин, В.В.Хартон**

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

Utilization of coal mine gas in solid oxide fuel cells

**E.V.Tsipis, D.V.Matveev, M.S.Dyakina, A.U.Sharafutdinov, D.V.Zhigacheva,
D.V.Yalovenko, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton**

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.30

Объемы мировой добычи угля продолжает расти из года в год. Удаление метана из угольных шахт необходимо из соображений безопасности. В то же время шахтный газ представляет собой источник метана, который можно использовать для производства электрической и тепловой энергии. Однако использование шахтного газа, особенно дренажного газа со сравнительно низкой концентрацией метана, остается недостаточным. Ежегодные выбросы метана в атмосферу в результате подземной добычи угля во всем мире оцениваются в $(28 - 125) \times 10^9 \text{ м}^3$, в зависимости от источника информации. Состав шахтных газов обычно нестабилен и может быть взрывоопасен. Для технологий высокотемпературной утилизации может потребоваться удаление твердых частиц, кислорода и серы из топливного газа. Технологии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут быть адаптированы для использования шахтного газа. Важными преимуществами ТОТЭ являются относительно низкие требования к чистоте топлива и возможность работы на различных видах газообразного топлива, в том числе на легких углеводородах.

Данная работа направлена на оценку возможности использования шахтных газов в ТОТЭ. Особое внимание уделено влиянию влажности топливного газа на работу батареи топливных элементов. Проведены детальные электрохимические испытания ТОТЭ, включающие импедансную спектроскопию, анализ вольт-амперных (ВАХ) и мощностных характеристик, а также ресурсные испытания в условиях утилизации модельных шахтных газов.

Для изучения особенностей работы ТОТЭ на модельном шахтном газе была изготовлена батарея с двумя электролит-поддерживающими мембранно-электродными блоками (МЭБ) планарной геометрии. Твердый электролит представлял собой трехслойную газонепроницаемую пластину (размером $10 \times 10 \text{ см}^2$), состоящую из одного внутреннего слоя толщиной 90 мкм из 10 мол.% Sc_2O_3 - и 1 мол.% Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 (10Sc1YSZ) и двух внешних слоев толщиной по 30 мкм из 6 мол.% Sc_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 (6ScSZ). Электродные слои площадью $9 \times 9 \text{ см}^2$ наносили методом трафаретной печати, а затем подвергали совместному спеканию на воздухе при 1250°C . Пористые катоды состояли из защитного подслоя из $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10), композитного функционального слоя $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PSM) - GDC10 (60 - 40 вес.%) и токосъемного слоя $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Однофазные порошки PSM и LSM были синтезированы глицин-нитратным методом; остальные порошки были коммерчески доступными. Анод состоял из последовательных слоев GDC10, NiO - GDC10 (50 - 50 вес.%), NiO - 10Sc1CeSZ (60 - 40 вес.%) и NiO. Токосъемные пластины

были изготовлены из нержавеющей стали Crofer 22H с никелевым покрытием. Для разделения газовых пространств и герметизации сборки использовали коммерчески доступный высокотемпературный стеклокерамический герметик (Kerafol, Германия). После сборки модельную батарею ТОТЭ устанавливали в лабораторный испытательный стенд при механической нагрузке 0.33 кг/см^2 . Измерения проводили при 850°C на потенциостате-гальваностате/анализаторе частотных характеристик Reference 3000 (Gamry Instruments, США) с бустером Reference 30k. Потоки газов задавали регуляторами массового расхода (Bronkhorst Instruments, Германия). На катод подавали воздух (3000 мл/мин), а в анодные камеры – газовую смесь 59% CH_4 - 5% CO_2 - 36% N_2 (295 мл/мин), увлажненную при различных температурах. Для анализа микроструктуры до и после испытаний батареи применялась сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ/ЭДРС) на микроскопе Supra 50VP (CarlZeiss, Германия).

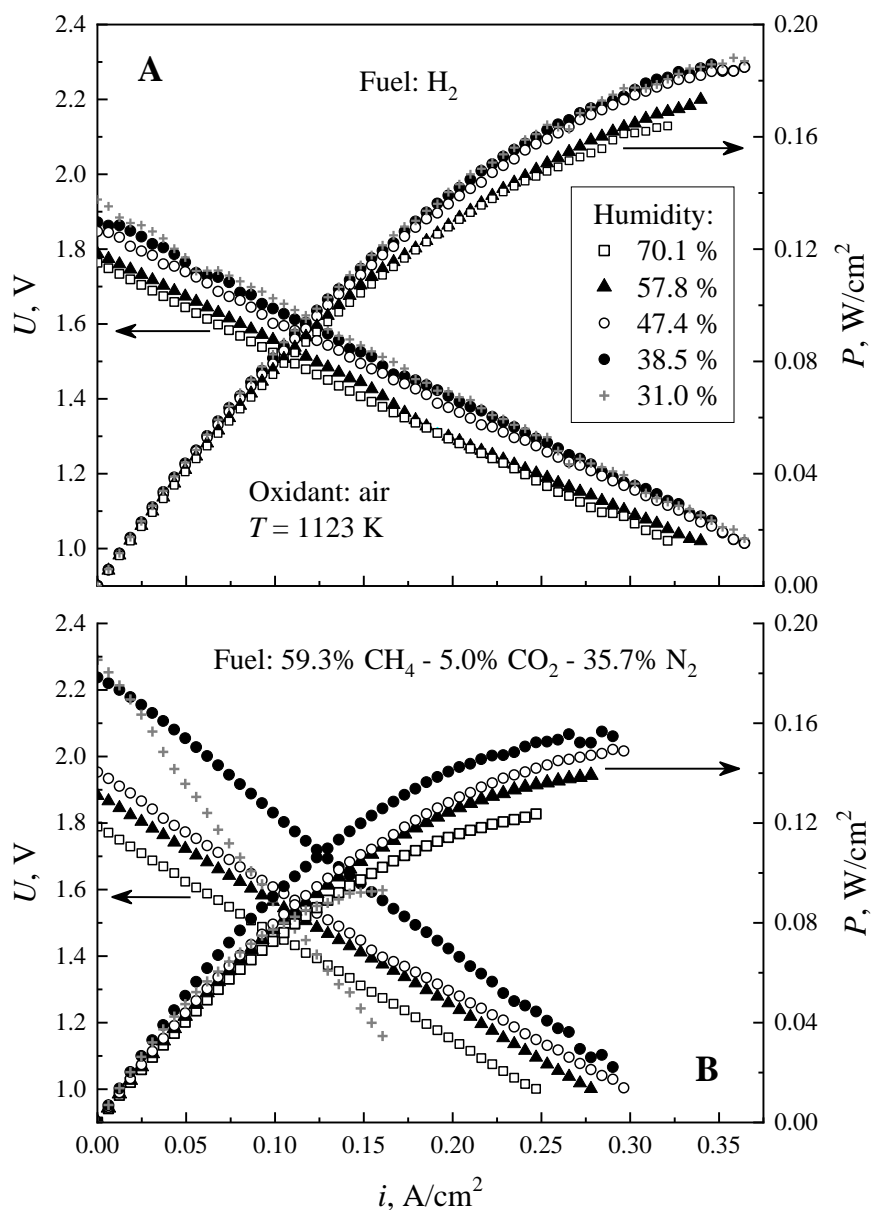


Рисунок 1. Вольт-амперные характеристики и плотность мощности батареи ТОТЭ из двух МЭБ, работающей при 850°C на увлажненном чистом H_2 (А) и газовой смеси, имитирующей шахтный газ (В).

На рисунке 1 представлены вольтамперные и мощностные характеристики сборки при различных значениях влажности (31,0, 38,5, 47,4, 57,8 и 70,1 %). Как и ожидалось, характеристики ТОТЭ, полученные для шахтного газа, в целом хуже, чем для водородного топлива. Показано, что использование модельного шахтного газа с влажностью 70,1% в качестве топлива в сборке ТОТЭ приводит к полной конверсии метана. Однако за 140 часов работы при постоянной токовой нагрузке в 150 мА/см² наблюдается падение напряжения на ~3%. При влажности топлива 38-58% получены стабильные характеристики батареи. Максимальная удельная мощность 157 мВт/см² была достигнута для модельного шахтного газа с влажностью 38,5% при 850°C при плотности тока 284 мА/см². После снижения влажности до 31 % наблюдалась быстрая деградация мощностных характеристик, сопровождавшаяся увеличением омического и поляризационного вкладов в результате отложения углерода на поверхности анода. Этот вывод был подтвержден результатами СЭМ/ЭДРС. После эксплуатации ТОТЭ микроструктурных изменений электродов не наблюдалось; перколяция никеля сохранилась. Однако на поверхности анода было найдено значительное количество углерода. Критическое значение содержания водяного пара на входе в анодную камеру было оценено близким к 38% от общего объема шахтного газа. Следует отметить, что это значение соответствует минимуму, необходимому для работы в режиме паровой конверсии метана и исключения пиролиза метана, приводящего к осаждению угля и последующей деградации анода ТОТЭ.

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

Формирование функциональных слоев твердооксидных топливных элементов методом аэрозольного осаждения в вакууме (AD)

**И.С.Ерилин¹, И.Н.Бурмистров¹, С.В.Работкин², Е.А.Смолянский³, А.А.Соловьев²,
М.Н.Левин¹, С.И.Бредихин¹**

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

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

³НИ ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, д.30

Fabrication of functional layers of Solid Oxide Fuel Cells by Aerosol deposition method (AD)

**I.S.Erilin¹, I.N.Burmistrov¹, S.V.Robotkin², E.A.Smolyansky³, A.A.Solovyev²,
M.N.Levin¹, S.I.Bredikhin¹**

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

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

³National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin ave, 30

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.31

Аэрозольное осаждение в вакууме (AD) – метод формирования пленок из сухого порошка в условиях низкого вакуума, без подвода тепла. Метод обладает следующими преимуществами по сравнению с отработанными методиками изготовления функциональных слоев ТОТЭ [1]:

- Возможность изготовления пленок сложных оксидных систем с точным достижением требуемой стехиометрии после осаждения,
- Возможность изготовления композитных систем с высокой точностью достижения требуемого соотношения компонентов,
- Высокая производительность осаждения пленок, зафиксирована до 10 мм³/мин,
- Высокая плотность слоев после осаждения,
- Низкие температуры спекания пленок.

В рамках проведенных работ по исследованию изготовления функциональных слоев ТОТЭ методом AD нами были получены следующие результаты [2 – 5]:

- 1) Были изготовлены анод-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 21 мм с электролитными мембранами 8YSZ и 8YSZ+GDC, осажденными методом AD и спеченными при 1300 °С (для 8YSZ) и 1200 °С (для GDC). Напряжение разомкнутой цепи было выше 1В на температурах работы 850-650°С, омическое сопротивление при 800 °С составило около 0,1 Ом×см²,
- 2) Были изготовлены металл-поддерживаемые ТОТЭ диаметром 23 мм с функциональным анодом Ni/GDC, осажденным методом AD, температуры спекания анода в вакууме составили 900 – 1000 °С. Была сформирована сборка из двух металл-поддерживаемых ТОТЭ размером 20×20 мм². Единственным спеканием всех керамических и керметных слоев сборки было спекание в процессе запуска сборки в работу (in-situ) при температуре 950 °С. Удельная мощность сборки составила 200 мВт/см² при температуре 600 °С. Сборка выдерживает температурное циклирование со скоростью нагрева 500 °С/час без нарушения целостности электролитной мембраны.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 17-79-30071П.

Литература

- [1] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos, An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications J. Ceram. Sci, vol. 6, N3, pp.147-182 (2015).
- [2] I.S. Erilin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov, M. N. Levin, S. I. Bredikhin, Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells, Materials Letters, vol. 266, pp.127439 (2020).
- [3] I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin, Aerosol Deposition of Thin-Film Single- and Bi-layered Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells, vol. 103, pp. 1695-1703 (2021).
- [4] I.S. Erilin, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, D.V. Yalovenko, A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, V.E. Pukha, N.V. Lyskov, S.I. Bredikhin, Aerosol deposition of anode functional layer for metal-supported solid oxide fuel cells, vol. 306, pp. 130924 (2022).
- [5] I. Erilin, M. Levin, I. Burmistrov, D. Yalovenko, E. Smolyanskiy, A. Solovyev, S. Bredikhin, Fabrication of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Combining of Aerosol Deposition and Magnetron Sputtering Techniques. Available at SSRN 4391414: <https://ssrn.com/abstract=4391414> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4391414>, (Preprint).

Высокотемпературные герметики системы BaO-SiO₂-MeO-B₂O₃-Al₂O₃ для ТОТЭ и ТОЭЛЭ

А.О.Жигачев¹, А.Р.Искандерова², Д.В.Жигачева¹, Е.А.Агаркова¹, С.И.Бредихин¹

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

²Государственный университет просвещения, 141014, Мытищи, Московская обл., ул. Веры Волошиной, д. 24

High-temperature BaO-SiO₂-MeO-B₂O₃-Al₂O₃ glass-seals for SOFCs and SOECs

A.O.Zhigachev¹, A.R.Iskanderova², D.V.Zhigacheva¹, E.A.Agarkova¹, S.I.Bredikhin¹

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

²*State University of Education, 142432, Mytishchi, Moscow region, Vera Voloshina str., 24*

e-mail: zhigachev@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.32

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 или водород при высокой температуре, как правило, при 800-1000 °С. На этой электрохимической технологии основаны и твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ), которые работают в «обратном» направлении: потребляют внешний электрический ток для электролиза, чаще всего, воды для получения и запасаения водорода.

Для эффективной и безопасной работы ТОТЭ и ТОЭЛЭ необходимо обеспечить механическое соединение отдельных элементов между собой, герметизацию отдельных газовых потоков и газоплотное отделение внутреннего пространства батареи от внешней среды. Эти функции выполняет стеклокерамический герметик. В ТОТЭ и ТОЭЛЭ применяют различные по составу и свойствам герметики. В качестве наиболее популярных можно отметить составы на основе алюмосиликатов бария, некоторые боросиликатные композиции, составы на основе натрий-кальциевого стекла [1].

В настоящей работе мы исследовали один из вариантов герметика, в основе которого лежит алюмосиликат бария. Мы изучали систему, состоящую из 0,33 BaO – 0,33 SiO₂ – 0,20 (CaO+MgO) – 0,09 B₂O₃ – 0,05 Al₂O₃. Здесь и далее указаны молярные доли. Диоксид кремния выступает в качестве основного стеклообразующего компонента, оксид бария – снижает температуру размягчения и повышает коэффициент теплового расширения (КТР) стекла, оксиды кальция и магния нужны для регулировки КТР, температуры размягчения и адгезии к стали. Оксид бора улучшает текучесть стекла и замедляет кристаллизацию, похожую роль играет и оксид алюминия [2,3]. Конкретно мы исследовали влияние соотношения Ca и Mg на температуру размягчения стекла, на его КТР и на адгезию к стали Crofer, используемой в ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Мы исследовали составы, содержащие 0,20 CaO, 0,10 CaO + 0,10 MgO и 0,20 MgO, дальше по тексту они обозначены, соответственно: «состав С», «состав СМ», состав «М».

Для приготовления стекла мы смешивали исходные вещества и плавляли их при 1500 °С в течение часа. Выдержка была необходима не только для прогрева всей смеси,

но и для выравнивания концентрации элементов в объёме. Стекло затем закаливали в дистиллированную воду при комнатной температуре. Полученные кусочки стекла перетирали до среднего размера частиц ~ 10 мкм. Температуры размягчения и плавления стекла мы оценивали на высокотемпературном микроскопе, режим исследования повторял режим заклейки, используемый в батареях ТОТЭ и ТОЭлЭ: нагрев до 500 °С со скоростью $1,5$ °С/мин, выдержка $1,5$ часа, нагрев до 950 °С со скоростью 1 °С/мин, выдержка 3 часа, охлаждение со скоростью $1,5$ °С. Фазовый состав до и после имитации заклейки оценивали на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Определение КТР проводили на dilatометре Linseis L75/N1, эксперименты проводили на прямоугольных параллелепипедах, вырезанных из стекла после термообработки, повторяющей условия заклейки. Для оценки адгезии к поверхности стали Crofer мы готовили склейки сталь-стекло-электролит (ZrO_2), готовили их шлифы в поперечном сечении и получали изображения структуры при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 50VP (CarlZeiss).

Наши исследования показали, что переход от стекла с добавлением кальция к стеклу с добавлением магния вызывает заметное повышение температуры размягчения. Так, для образца «С» температура размягчения составляет 790 °С, для «СМ» – 980 °С, а для «М» – 1020 °С. Учитывая, что заклейка при температуре более 1000 °С нежелательная из-за изменения структуры стали Crofer и соответствующего роста электрического сопротивления батареи, более подходящим является состав «С». Использование богатых магнием составов «СМ» и «М» возможно при введении большего количества оксидов, облегчающих плавление, например, оксида бора.

Рентгенофазовый анализ показал, что вещество после закаливания находится в аморфном состоянии. После термообработки в режиме заклейки герметик полностью кристаллизуется, образуя, так называемую, жёсткую заклею. То есть такая заклейка будет более уязвима к механическим напряжениям, но при этом минимизируется риск выдавливания герметика при работе батареи. В составе «С» основные обнаруженные фазы – смешанный силикаты бария-кальция, в составе «СМ» – $Ba_2MgSi_2O_7$, $MgSiO_3$, смешанный силикат бария-кальция, в составе «М» – $Ba_2MgSi_2O_7$, $MgSiO_3$.

КТР исследованных составов был близок, средний КТР в интервале $200-750$ °С для состава «С» составил $11,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ 1/К, для состава «СМ» – $11,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ 1/К, а для состава «М» – $11,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Наблюдается некоторое снижение КТР по мере роста доли оксида магния, но значения для всех составов находятся в зоне термомеханической совместимости с другими компонентами батарей.

СЭМ изображения демонстрируют постепенное появление реакционного слоя на границе метал-стекло при увеличении доли магния. Реакционный слой способствует адгезии стекла к металлу и делает склейку более устойчивой к термоциклированию или внешним механическим напряжениям. С этой точки зрения составы с большим количеством MgO представляются более перспективными с точки зрения использования для герметизации ТОТЭ и ТОЭлЭ.

Полученные нами результаты показывают, что исследованные составы можно использовать для герметизации батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ. Несмотря на полную кристаллизацию после заклейки, эти составы имеют подходящий КТР, который делает их термомеханически совместимыми со сталью Crofer и электролитом на основе диоксида циркония. С точки зрения адгезии к поверхности стали более перспективным представляется состав «М» из-за образования реакционного слоя на поверхности стали. Однако состав «М» имеет недостаток – слишком высокая температура размягчения, не позволяющая использовать его напрямую для заклейки. Температуру размягчения можно понизить, увеличив долю B_2O_3 или Al_2O_3 .

Литература

- [1] R. Singh, “Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC)”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol.4, N2, pp.134-144 (2007).
- [2] N. Laorodphan, P. Namwong, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannagon, T. Chairuangri, “A low silica, barium borate glass–ceramic for use as seals in planar SOFCs”, *J. Non-Cryst. Sol.*, vol.355, N1, pp. 38-44 (2009).
- [3] K. Singh, T. Walia, “Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, N15, pp. 20559-20582 (2021).

Технологии корабельной водородной энергетики. Тактика и стратегия
развития работ НПК ВЭ ФГУП «Крыловский государственный
научный центр»

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

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

Technologies of ship hydrogen energy. Tactics and strategy for the development
of Hydrogen R&D Branch FSUE Krylov State Research Centre

S.A.Zhivulko, V.B.Avakov, B.F.Kalmykov, 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.2023/FC.33

В условиях напряженной геополитической обстановки в мире и в России в частности, на сегодняшний день весьма востребованной остается водородная энергетика, в основе которой лежит применение экологически чистых и высокоэффективных энергетических установок на топливных элементах (ТЭ). В последнее время особая потребность к широкому развитию и внедрению этих установок возникает в области изделий военной техники, в том числе в кораблестроении. В нашей стране на Государственном уровне формируется новый подход к реализации технологий водородной энергетики и критически пересматриваются ранее разработанные концепции развития, на смену экспортно-ориентированного подхода постепенно приходит осознание и потребность в формировании внутреннего рынка продукции водородной энергетики.

В сложившихся обстоятельствах решение руководства ФГУП «Крыловский государственный научный центр» о преобразовании Направления водородной энергетики в научно-производственный комплекс водородной энергетики (НПК ВЭ) в конце 2021 года является актуальным и своевременным шагом. Перед НПК ВЭ, являющимся правопреемником наиболее опытного и известного в стране Головного предприятия в области корабельной водородной энергетики и располагающим значительным научно-техническим заделом с 1978 года в этой области [1, 2] (см. рисунок 1), поставлен ряд сложнейших тактических и стратегических задач.

Одной из ключевых тактических задач НПК ВЭ является создание в достаточно сжатые сроки (со второй половины 2021 года по 2024 год) универсальной платформы - универсального функционального модуля (УФМ) судовой энергетической установки на ТЭ с твердополимерным электролитом гражданского и двойного назначения на уровне близком к мировому. Разработка осуществляется с частичным использованием зарубежных материалов для изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ). Это обстоятельство вынужденное, несмотря на санкционные ограничения, и обусловлено отсутствием на сегодняшний день в Российской Федерации отечественных материалов для МЭБ с достаточно высоким уровнем функциональных и ресурсных характеристик. Вместе с тем, данная проблема широко известна, а ее решение требует значительных финансовых вложений и времени при соответствующей Государственной поддержке.



Рисунок 1. Научно-технический задел НПК ВЭ.

Таблица 1. Основные характеристики УФМ

Показатель	Значение
Номинальная электрическая мощность, кВт, не менее	70
Топливо / окислитель	водород / воздух атмосферный
КПД батареи ТЭ, %, не менее	55
Выходное напряжение и род тока, В	550 DC
Удельная масса, кг/кВт, не более	7
Назначенный ресурс, ч, не менее	20 000

В обеспечение решения тактической задачи, связанной с созданием опытных образцов судовых и корабельных батарей ТЭ, в том числе предназначенных для УФМ, к настоящему времени на предприятии:

- освоены технологии серийного изготовления биполярных холодильных камер (БХК) из нержавеющей стали с защитными покрытиями и МЭБ с площадью активной поверхности до 840 см²;
- изготовлена партия БХК и МЭБ из которых уже осуществляется сборка первого опытного образца батареи ТЭ.

В результате испытаний первого опытного образца батареи будут подтверждены ее удельные характеристики на уровне серийно изготавливаемых зарубежных образцов (1÷1,5 кг/кВт и 1÷1,5 л/кВт), а ее фактические функциональные характеристики к настоящему моменту уже подтверждены испытаниями нескольких 5-ти элементных сборок с натурными ТЭ (см. рисунок 2). В последующем на ее базе будет собран и установлен на прогулочно-экскурсионном судне проекта 00393 (строится на АО «Зеленодольский завод имени А.М. Горького» по проекту ЦКБ «Балтсудопроект») УФМ (см. рисунок 3).

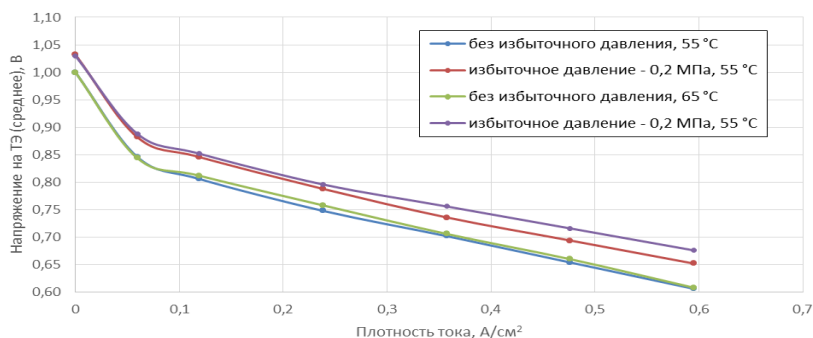


Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики 5-ти элементных макетов батареи ТЭ с натурными МЭБ в различных условиях по температуре и давлению.



Рисунок 3. Прогулочно-экскурсионное судно проекта 00393 с УФМ.

Первоочередной стратегической задачей развития работ является достижение к 2028 – 2030 г.г. технологического суверенитета в части материалов и комплектующих для производства МЭБ и создание на отечественной элементной базе энергомодулей-платформ низкотемпературных энергоустановок киловаттного и мегаваттного классов для транспортной и распределенной стационарной энергетики, превосходящих мировой уровень. Решение этой задачи возможно в кооперации специализированных и располагающих соответствующим опытом предприятий, в том числе ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», ИФХЭ РАН, СПбГУПТД, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина» и др. Предстоит осуществить переход с лабораторного на опытно-промышленный уровень, при этом НПК ВЭ планирует брать на себя функции заказчика и участника работы в части экспериментального подтверждения характеристик материалов и комплектующих, в том числе в составе конечной продукции. Необходимый положительный опыт НПКВЭ в этой области имеется.

Другие стратегические задачи на период с 2024 по 2030 г.г.:

- создание высокоэффективного мембранного генератора водорода высокой чистоты из органического топлива с декарбонизацией уходящих газов, реализующего технологию отделения водорода из зоны реакции [3];

- разработки энергоустановок на базе высокотемпературных ТЭ трубчатого и пластинчатого типов, а также с использованием альтернативных (возобновляемых) источников энергии.

Глобальная цель стратегической программы ФГУП «Крыловский государственный научный центр» - выход к 2035 году на отлаженное серийное производство изделий водородной энергетики и стабильный 3-4 летний цикл обновления их поколений с принятием на себя функций научного центра водородной энергетики страны на Северо-Западном кластере. Очевидно, что столь амбициозные планы не могут быть решены силами только одного предприятия судостроительной отрасли, нужен стратегический союз с крупными и опытными фирмами, располагающими успешным опытом серийного производства энергетического оборудования. С одной из таких фирм уже ведутся переговоры и готовится соглашение о стратегическом партнерстве. ФГУП «Крыловский государственный научный центр» также открыто для установления новых партнерских отношений с заинтересованными организациями с целью достижения поставленных задач развития водородных технологий.

Литература

- [1] Половинкин В.Н., Фомичев А.Б. Отечественное кораблестроение. Библиотека Всемирного клуба петербуржцев. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: АИР (2017).
- [2] Zhivulko S.A., Avakov V.B., Polovinkin V.N. History, traditions, achievements, current state and development prospects of hydrogen technologies in Hydrogen R&D Branch // Fuel cells and power plants based on them : Девятая Всероссийская конференция с международным участием, Черноголовка, 20–23 июня 2022 года. – Черноголовка: Издательство Черноголовка, 2022. – Р. 92-94. – DOI 10.26201/ISSP.2022/FC.33.
- [3] 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).

Высокопроизводительный водород-воздушный топливный элемент на основе бесфторной полинафтоиленимидной мембраны

У.М.Заворотная^{1,2,4}, И.И.Пономарев³, Ю.А.Волкова³, В.В.Синицын^{2,4}

¹*ИОФ РАН им. А. М. Прохорова, 119991, Москва, ул. Вавилова, д.38*

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

³*ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1*

⁴*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

High-performance hydrogen-air fuel cell based on a fluorine-free polynaphthoyleimide membrane

U.M.Zavorotnaya^{1,2,4}, I.I.Ponomarev³, Y.A.Volkova³, V.V.Synitsyn^{2,4}

¹*A.M. Prokhorov Institute of General Physics RAS, 119991, Moscow, st. Vavilova, 38*

²*National Research University Higher School of Economics, 101000, Moscow, st. Myasnitskaya, 20*

³*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, 119334, Moscow, st. Vavilova, 28, b. 1*

⁴*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, st. Academician Osipyan, 2*

e-mail: ulyanamzav@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.34

В настоящее время наиболее распространенными протонообменными мембранами, используемыми при создании топливных элементов (ПОМТЭ), являются мембраны семейства Nafion. Однако, высокая стоимость и неэкологичность фторной технологии их производства существенно ограничивают более широкое распространение водород-воздушных генераторов электроэнергии такого типа [1-2].

Бесфторные протонообменные мембраны являются одной из наиболее перспективных альтернатив мембранам типа Nafion. В многочисленных исследованиях показано, что протонная проводимость, а также химическая стабильность и механическая прочность таких материалов не уступает фторсодержащим аналогам [3-5]. В данной работе представлены результаты по разработке технологии создания единичных топливных элементов (МЭБов) на основе полинафтоиленимидных мембран, демонстрирующих высокие мощностные характеристики. Предварительные исследования показали, что протонная проводимость и коэффициенты самодиффузии воды в таких мембранах находятся на том же уровне, что и у коммерческого аналога Nafion 212 [6-7], что свидетельствовало о перспективности их использования для ПОМТЭ.

Первым этапом данной работы стало изготовление МЭБов на основе полинафтоиленимидной мембраны по стандартной технологии, разработанной для Nafion 212. Для этого предварительно на газодиффузионные слои (ГДС) наносился платиновый катализатор, затем на мембрану с двух сторон накладывались такие ГДС и осуществлялось их совместное изостатическое прессование при давлении 785 Н/см² и температуре 130 °С в течение 180 с. Исследование электрохимических характеристик МЭБ на основе полинафтоиленимидной мембраны, в сравнении с данными для МЭБ на основе Nafion 212, представлены на рисунке 1. Измерения проводились при температуре

80 °С, влажности 100 %. В качестве газов-реагентов использовался водород (чистоты 99,998%) и воздух.

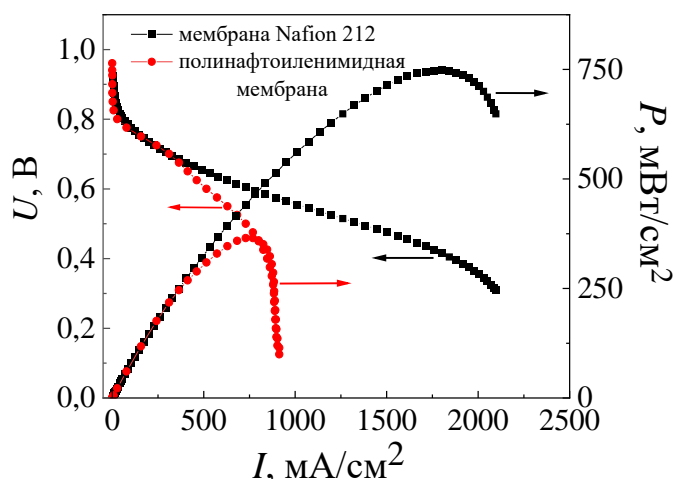


Рисунок 1. Поляризационные ($I-U$) и мощностные ($I-P$) характеристики МЭБов на основе бесфторной и фторсодержащей мембран, изготовленных по стандартной технологии (исследования проводились при температуре 80 °С и влажности 100 %).

Тот факт, что потенциал открытой цепи исследованных МЭБов $\sim 0,98$ В и падение напряжения в активационной области потерь составляет менее 0,15 В, свидетельствует о том, что мембраны газоплотны, скорость протекания реакций на электродах не лимитирована, а сами активационные потери МЭБов незначительны. Однако, анализ полученных зависимостей также позволяет выявить ряд недостатков использования стандартной методики изготовления МЭБ применительно к полиафтаоиленимидной мембране: затопление катода при плотностях тока более 700 мА/см², снижающее стабильность работы ПОМТЭ на основе такого МЭБ, а также относительно высокий уровень омических потерь в линейной области $I-U$ кривой. Эти недостатки приводят к существенному различию в производительности, когда максимум снимаемой мощности МЭБ на основе полиафтаоиленимидной мембраны оказывается почти в два раза меньше, чем для МЭБ на основе мембраны Nafion 212 (рисунок 1).

Следующим этапом данной работы стала отработка технологии изготовления МЭБ на основе полиафтаоиленимидной мембраны, для создания топливного элемента с высокой величиной снимаемой электрической мощности. Первоначально проводился поиск решения проблемы, связанной с затоплением электродов. При одинаковой влажности окружающей среды полиафтаоиленимидные мембраны характеризуются более высоким уровнем гидратации по сравнению с перфторированными аналогами. Поэтому на этом этапе разработки технологии предложено применять ГДС другого типа, предназначенного для работы в условиях повышенной влажности. Для снижения уровня омических потерь отработывалась методика совместного прессования ГДС и мембраны. При проведении таких исследований установлено, что для снижения интерфейсного сопротивления между функциональными слоями МЭБ на основе полиафтаоиленимидной мембраны необходимо осуществлять прессование с большим давлением (1000-1250 Н/см²), чем в аналогичном процессе стандартной технологии. Кроме этого, экспериментально показано, что для увеличения снимаемой мощности, температура функционирования МЭБ на основе полиафтаоиленимидной мембраны должна составлять 65 °С.

Рисунок 2 демонстрирует сравнительные поляризационные и мощностные характеристики МЭБов на основе бесфторной и фторсодержащей мембраны, созданных по модифицированной и стандартной технологиям, соответственно. Как видно из данных, представленных на рисунке 2, снимаемая рабочая мощность (при напряжении 0,6 В) МЭБ, созданного по модифицированной технологии на основе

полиафтоиленимидной мембраны, находится на том же уровне, что и у МЭБ на основе Nafion 212 (415 мВт/см^2), а максимальное значение снимаемой мощности этого МЭБ всего на $\sim 20\%$ ниже.

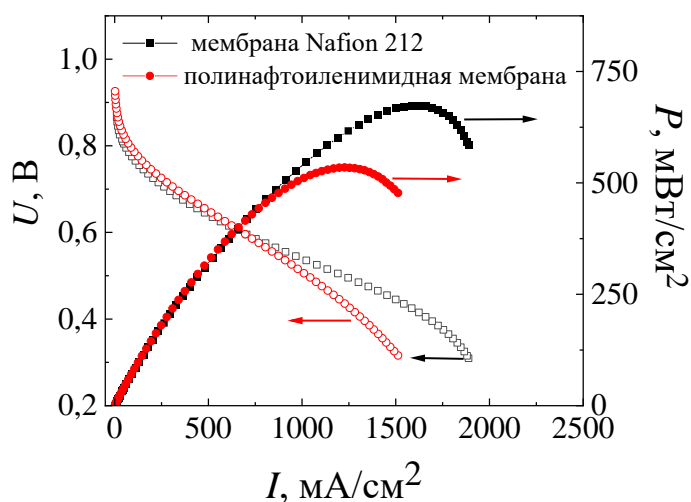


Рисунок 2. Поляризационные ($I-U$) и мощностные ($I-P$) характеристики МЭБов на основе бесфторной мембраны, созданного по модифицированной технологии, и фторсодержащей мембраны Nafion 212, созданного по стандартной технологии (исследования проводились при температуре $65\text{ }^\circ\text{C}$ и влажности 100%).

Таким образом, полученные в ходе работы результаты показывают, что полиафтоиленимидные мембраны являются весьма перспективными для их коммерческого использования в производстве ПОМТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИУ ВШЭ (проект №23-00-001).

Литература

- [1] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi «Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, 9349-9384, (2010).
- [2] C. Houchins, G.J. Kleen, J.S. Spendelow, J. Kopasz «US DOE progress towards developing low-cost, high performance, durable polymer electrolyte membranes for fuel cell applications», *Membranes*, vol. 2, 855-878, (2012).
- [3] M. D. T. Nguyen, S. Yang, D. Kim «Pendant dual sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell application», *Journal of Power Sources*, vol. 328, 355-363, (2016).
- [4] M. Adamski, T. J. G. Skalski, B. Britton, T. J. Peckham et. al. «Highly stable, low gas crossover, proton-conducting phenylated polyphenylenes», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, 9058-9061, (2017).
- [5] T. J. G. Skalski, M. Adamski, B. Britton, E. M. Schibli et. al. «Sulfophenylated terphenylene copolymer membranes and ionomers», *ChemSusChem.*, vol. 11, 4033-4043, (2018).
- [6] U.M. Zavorotnaya, A.F. Privalov, B. Kresse, M. Vogel, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, V.V. Sinitsyn «Diffusion in sulfonated co-polynaphthoyleimide proton exchange membranes with different ratios of hydrophylic to hydrophobic groups studied using SFG NMR», *Macromolecules*, vol. 55, 8823-8833, (2022).
- [7] U.M. Zavorotnaya, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, A.D. Modestov, V.N. Andreev, A.F. Privalov, M. Vogel, V.V. Sinitsyn «Preparation and Study of Sulfonated Co-Polynaphthoyleimide Proton-Exchange Membrane for a H_2/Air Fuel Cell», *Materials (Basel)*, vol. 13, 5297-5308, (2020).

Электрофизические и термомеханические свойства $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ как катодных материалов для твердооксидных топливных элементов

**А.И.Иванов¹, И.И.Зверькова¹, М.В.Патракеев^{1,2}, А.А.Марков², М.С.Дякина¹,
Е.В.Ципис¹, С.И.Бредихин¹, В.В.Хартон¹**

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
²ИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская область, ул.Первомайская, д.91

Electrophysical and thermomechanical properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells

**A.I.Ivanov¹, I.I.Zverkova¹, M.V.Patrakeev^{1,2}, A.A.Markov², M.S.Dyakina¹,
E.V.Tsipis¹, S.I.Bredikhin¹, V.V.Kharton¹**

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

²Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620108, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, 91
Pervomaiskaya Str.

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.35

Оксиды на основе замещенных $(\text{Ln},\text{A})\text{FeO}_{3-\delta}$, где Ln и A соответствуют редкоземельному и щелочноземельному катионам соответственно, представляют группу катодных материалов с достаточно высокой электронной и ионной проводимостью, а также умеренным уровнем термического расширения [1]. Допирование ферритов никелем способно улучшить электрохимическую активность электродов на их основе; при этом функциональные свойства остаются на допустимом уровне. Например, для материалов серии $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ КТР не превышает $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в рабочем диапазоне ТОТЭ. КТР несколько растет при введении никеля и стронция, предположительно вследствие увеличения концентрации кислородных вакансий [1]. Сочетание адекватных транспортных свойств с умеренными показателями КТР делает данные материалы потенциальными кандидатами в качестве альтернативных катодов для средне- и низкотемпературных ТОТЭ. Например, электрохимическая ячейка с катодом на основе $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ продемонстрировала при 1023 К мощность свыше 700 мВт/см², сопоставимую с эффективностью аналогичной ячейки с катодом $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$, но превосходящую ее по продолжительности стабильного функционирования (более 100 часов) [2]. Для материала $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдалась относительно высокая активность в качестве как катодного [3,4], так и анодного [4] компонента. В частности, для симметричной ячейки, состоящей из пористых электродов $(\text{Ce},\text{Sm})\text{O}_{2-\delta}$, пропитанных раствором прекурсоров для синтеза $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, удельная мощность составила 280 и 180 мВт/см² при использовании в качестве топлива водорода или смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2$, соответственно, при температуре 923 К [4]. Оксид $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ также был испытан в качестве электрода для симметричных ТОТЭ; удельная мощность соответствующей ячейки составила 50 мВт/см² при 923 К в водородном топливе [5]. Материал $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ продемонстрировал некоторую активность в качестве электрода в процессе электрохимического восстановления CO_2 до CO. Выход продукта и конверсия CO_2 составили 15-20 мл/мин и 98%, соответственно, при температуре 1123 К [6].

Настоящая работа посвящена исследованию системы 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) и наименьшей КТР среди материалов данного семейства при рабочих температурах ТОТЭ обнаружен для состава с предельным содержанием никеля, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$.

Содержание кислорода ($3-\delta$) в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 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 ($3-\delta$) от $p(\text{O}_2)$ носит сложный характер с несколькими критическими точками при всех исследованных температурах. Для анализа полученных $p(\text{O}_2)$ - T -($3-\delta$) 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 (Ar и CO/CO_2) с контролем $p(\text{O}_2)$. Также равновесные $p(\text{O}_2)$ - T -($3-\delta$) диаграммы были использованы для анализа изменения парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в сложном оксиде. 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] E. Tsipis, V.V. Kharton, "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects.", *J. Solid State Electrochem.*, vol.12, pp.1367-1391 (2008).
- [2] R. Spotorno, P. Piccardo, R. Costa, F. Han, G. Schiller, "LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ as Cathode Contacting Material: Effect on Anode Supported Cell Performances.", *ECS Trans.*, vol.78, N1, pp.1689 (2017).
- [3] N. Ortiz-Vitoriano, I.R. Larramendi, S.N. Cook, M. Burriel, A. Aguadero, J.A. Kilner, T. Rojo, "The Formation of Performance Enhancing Pseudo-Composites in the Highly Active La_{1-x}Ca_xFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃ System for IT-SOFC Application.", *Adv. Funct. Mater.*, vol.23, pp.5131-5139 (2013).
- [4] G. Yang, Ch. Su, Y. Chen, M.O. Tadé, Z. Shao, "Nano La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} decorated porous doped ceria as a novel cobalt-free electrode for "symmetrical" solid oxide fuel cells.", *J. Mater. Chem. A.*, vol.2, pp.19526-19535 (2014).
- [5] Y. Chen, Zh. Cheng, Y. Yang, Q. Gu, D. Tian, X. Lu, W. Yu, B. Lin, "Novel quasi-symmetric solid oxide fuel cells with enhanced electrochemical performance.", *J. Power Sources*, vol.310, pp. 109-117 (2016).
- [6] S. Liu, Q. Liu, J.-L. Luo, "The excellence of La(Sr)Fe(Ni)O₃ as an active and efficient cathode for direct CO₂ electrochemical reduction at elevated temperatures.", *J. Mater. Chem. A*, vol.5, pp.2673-2680 (2016).

Влияние допирования Bi и V на кристаллическую структуру и электропроводящие характеристики материалов на основе (Ca/Sr)MoO₄

А.В.Климова^{1,2}, З.А.Михайловская^{1,2}, Е.С.Буянова¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19

²Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. ак. Вонсовского, д. 15

Effect of Bi and V doping on the crystal structure and conductive characteristics of materials based on (Ca/Sr)MoO₄

A.V.Klimova^{1,2}, Z.A.Mikhailovskaya^{1,2}, E.S.Buyanova¹

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira, 19

²The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Academician Vonsovsky, 15

e-mail: bbgiyongchy@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.36

Молибдаты щелочноземельных металлов со структурой шеелита можно представить в виде общей формулы ABO₄, где A = Ca, Sr, или Ba; B = Mo. Большое внимание в науке направлено на соединения на основе SrMoO₄ и CaMoO₄, кристаллизующиеся в тетрагональной структуре с пр. гр. I₄/a (Z=4) [1] и имеющие широкий потенциал применения в качестве материалов для фотокатализаторов, сцинтилляторов, люминофоров электрохимических устройств и др. [2].

В ходе исследования получены твердые растворы с общими формулами (Sr/Ca)_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}Φ_xMo_{1-y}V_yO₄ и Sr_{1-1,5x-y}Bi_xΦ_xMo_{1-y}V_yO_{4-d}, где Φ — вакансия. Синтез был осуществлен по стандартной твердофазной технологии со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 500–700°C в течение 12 часов на каждой стадии.

Фазовый состав и структурные параметры твердых растворов изучены методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 (ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, детектор VANTEC, CuKα-излучение, Ni-фильтр, θ/θ геометрия). Для систем на основе молибдата кальция наблюдается более широкая область существования твердых растворов, чем для систем Sr_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}Φ_xMo_{1-y}V_yO₄ и Sr_{1-1,5x-y}Bi_xΦ_xMo_{1-y}V_yO_{4-d}. Согласно результатам РФА при концентрациях висмута до x=0.3 полученные составы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I₄/a). Повышение содержания висмута в системах приводит к появлению сверхструктурного упорядочения (пр. гр. I₄/a), связанного с селективным заселением атомами висмута одной из A-позиций в элементарной ячейке [3].

Размер элементарной ячейки исследуемых твердых растворов меняется немонотонно в соответствии с ионными радиусами допантов и матричных ионов: rCa²⁺_{VIII}=1,12Å, rSr²⁺_{VIII}=1,26Å, rBi³⁺_{VIII}=1,17Å, rMo⁶⁺_{IV}=0,41Å, rV⁵⁺_{IV}=0,355Å [4]. В системе на основе молибдата кальция одновременное допирование висмутом и ванадием приводит к росту объема элементарной ячейки. У составов на основе молибдата стронция, напротив, наблюдается сжатие элементарной ячейки, за счет замещения матричных ионов ионами висмута и ванадия меньшего радиуса.

Структурные особенности полученных образцов изучены методом рамановской спектроскопии. Включение Bi в катионную и V в анионную подрешетку CaMoO_4 приводит к уширению и появлению дополнительных мод в рамановском спектре, что связано с искажением тетраэдров MO_4 при введении допантов (рис. 1.). При повышении концентрации V в рамановских спектрах наблюдается увеличение относительной интенсивности группы колебательных мод при 820 см^{-1} , что вероятно связано с проявлением колебаний VO_4 тетраэдров. При концентрации ванадия $y \leq 0.4$ обнаружено искажение Mo-O тетраэдров, а при $y > 0.4$ молибден начинает влиять на искажение V-O группировки.

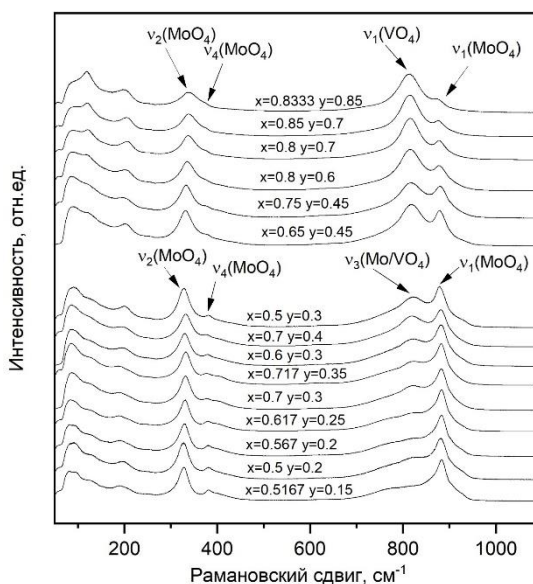


Рисунок 1. Рамановские спектры твердого раствора $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$.

Электропроводящие свойства исследуемых систем изучены методом импедансной спектроскопии на импедансметре Elinx Z-3000 (интервал частот $3\text{ МГц} - 10\text{ Гц}$). Измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами на двухконтактной ячейке в интервале температур $650 - 300^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения. Годографы импеданса представляют собой полуокружности, выходящие из начала координат. В ходе измерения установлено, что вид годографа импеданса не зависит от температуры измерения и количества допантов в системе.

Анализ построенных по результатам обработки годографов импеданса температурных зависимостей электропроводности в аррениусовских координатах показал, что электропроводность катион-дефицитных твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ немонотонно растет с увеличением содержания висмута и ванадия в системе (рис. 2.).

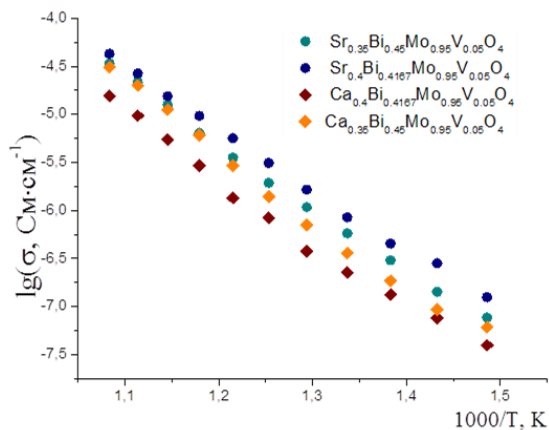


Рисунок 2. Температурная зависимость общей электропроводности избранных составов систем $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$.

Введение в анион-дефицитную систему $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ висмута и ванадия привело к понижению проводимости (рис. 3.). Обнаруженная зависимость может быть связана с тем, что анионные вакансии препятствуют участию междуузельного кислорода в переносе заряда.

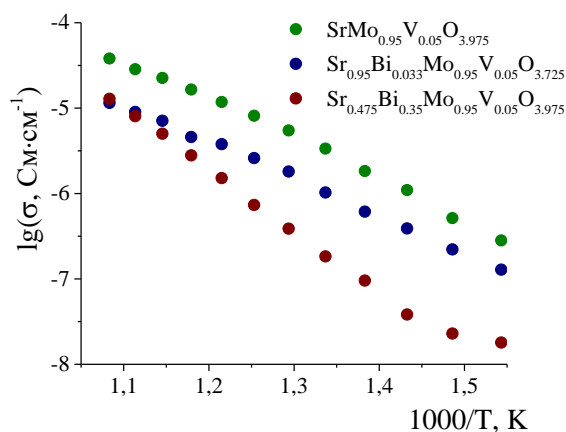


Рисунок 3. Температурная зависимость общей электропроводности избранных составов системы $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$.

В целом образцы системы $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ обладают лучшими проводящими характеристиками, примерно на порядок величины выше, чем составы системы $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$. Полученные результаты можно связать с более высокой подвижностью ионов кислорода в системе на основе молибдата стронция, в силу больших объемов элементарной ячейки. Общая электропроводность наиболее проводящих составов во всех исследуемых системах представлена в таблице 1.

Таблица 1. Общая электропроводность избранных составов.

Состав	$\sigma_{400^\circ\text{C}}, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma_{650^\circ\text{C}}, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
$\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,85}\text{Mo}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{O}_4$	$1,87 \times 10^{-5}$	$4,19 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{0,3}\text{Bi}_{0,5}\text{Mo}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4$	$8,05 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}_{0,1}\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{3,95}$	$2,10 \times 10^{-6}$	$4,61 \times 10^{-3}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20–73–10048.

Литература

- [1] V.M. Longo, L. Gracia, D.G. Stroppa, L.S. Cavalcante, M. Orlandi, A.J. Ramirez, E. Longo, “Joint Experimental and theoretical study on the nanomorphology of CaWO_4 crystals.”, *J. Phys. Chem. C.*, vol.115, N41, pp.20113-20119(2011).
- [2] S.S. Hosseinpour-Mashkani, S.S. Hosseinpour-Mashkani, A. Sobhani-Nasab, “Synthesis and characterization of rod-like CaMoO_4 nanostructure via free surfactant sonochemical route and its photocatalytic application.”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol.27, N5, pp.4351-4355(2016).
- [3] Z.A. Mikhaylovskaya, E.S. Buyanova, S.A. Petrova, A.V. Klimova, “ ABO_4 type scheelite phases in $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{MoO}_4\text{-BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ systems: synthesis, structure and optical properties.”, *Chim. Techno Acta.*, vol.8, N2, pp.20218204(2021).
- [4] R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.”, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found.*, vol.32, N5, pp.751-767(1976).

Электрохимический генератор для космической платформы

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

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

Electrochemical generator for a space platform

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

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.37

НПО «Центротех» завершил проработку электрохимического генератора (ЭХГ) мощностью 50-70 кВт на основе водородно-кислородного щелочного топливного элемента (ЩТЭ) с анионпроводящей мембраной для космической платформы.

На основе для выбранного варианта щелочного топливного элемента выполнены следующие работы:

- обоснован выбор структурной и тепловой схемы ЭХГ, компоновочных решений составных частей ЭХГ;
- определены основные технические характеристики ЭХГ;
- проработана блочная конструкция электрохимического генератора;
- определены связи ЭХГ с системами хранения водорода и кислорода и их параметры, необходимые для обеспечения его работы;
- разработаны габаритные чертежи составных блоков электрохимического генератора.

Длительная работа ЩТЭ возможна при условии, что при любых нагрузках ЭХГ из него в любой момент времени должно отводиться ровно столько воды, сколько её образуется в результате электрохимической реакции. Поэтому к системе водоудаления предъявляются весьма жесткие требования. Принцип действия системы основан на испарении воды с поверхности ТЭ и конденсации её в конденсаторе. Условия испарения воды из ТЭ обеспечиваются системой терморегулирования батареи ТЭ, условия конденсации – температурой конденсатора. Циркулирующая по замкнутому контуру вдоль поверхности водородных электродов пароводородная смесь насыщается водяным паром при рабочей температуре батареи и переносит его в конденсатор, температура которого поддерживается ниже температуры батареи. Количество отводимой воды определяется расходом водорода в контуре, который обеспечивается водородным насосом.

Система термостатирования ЭХГ это замкнутый герметичный гидравлический контур, заполненный высокотемпературным диэлектрическим теплоносителем – газойлем. В состав контура входят: секции батарей ТЭ, коллекторы с диэлектрическими вставками, обеспечивающими электрическую развязку батарей, нагреватели, обеспечивающих разогрев ЭХГ, насосы, регулятор температуры, датчики температуры, теплообменник, расширительный бачок с встроенным датчиком уровня. Циркуляция газойля в контуре обеспечивается насосом который должен обеспечить равномерный поток газойля через ТЭ всех батарей. Поскольку тепловой поток растет с ростом мощности ЭХГ, нет необходимости на всех режимах эксплуатации использовать номинальную мощность насоса. Расход, создаваемый насосом, пропорционален числу оборотов, а потребляемая мощность – числу оборотов в кубе. Регулятор температуры

обеспечивает поддержание заданной температуры газойля на входе в батареи ТЭ путем байпасирования теплообменника при любых нагрузках ЭХГ.

При разработке был проработан вариант использования испарения реакционной воды для снижения тепловой нагрузки на внешний теплообменник-излучатель.

В ходе электрохимической реакции взаимодействия водорода и кислорода образующаяся вода отводится в окружающее пространство через обогреваемый жиклёр. Если наработываемую в ЭХГ воду испарять в специальном теплообменнике-испарителе (см. рисунок 1) через который циркулирует теплоноситель ЭХГ, размещенный на входе системы термостатирования, тогда тепловая нагрузка на теплообменники будет снижена до 50%. Такое нововведение позволит сократить поверхность излучающих в окружающее пространство панелей и, соответственно их массу.

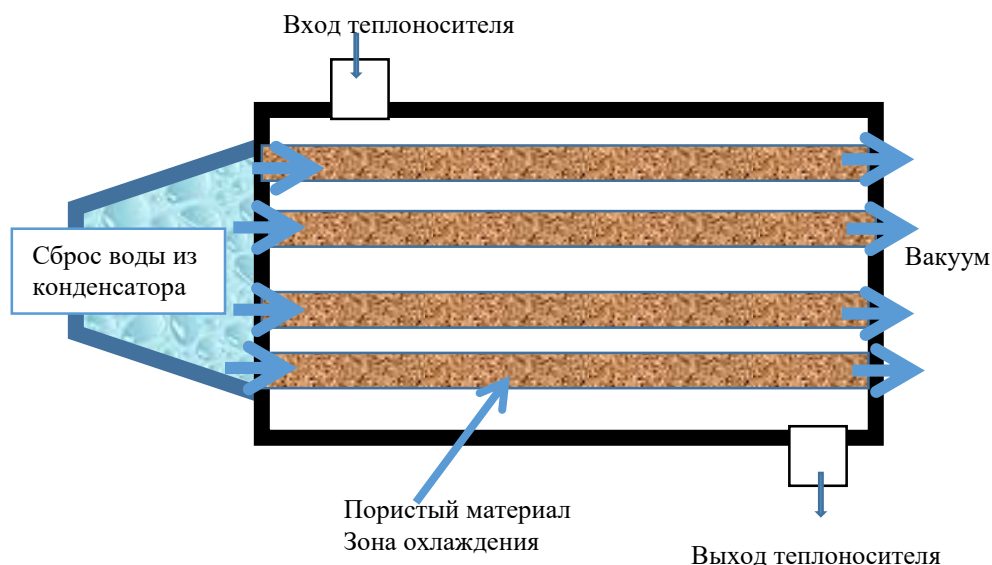


Рисунок 1. Схема теплообменника-испарителя.

Внутренняя полость трубок такого теплообменника заполнена грубопористым материалом (как вариант, возможно использовать пеномедь), к которому с одной стороны подводится вода из конденсатора (влагоотделителя) ЭХГ, а с другой стороны торцевая поверхность открыта к внешнему вакууму. Под действием градиента давлений между водяной полостью ЭХГ и космическим пространством вода движется вдоль пористой среды в сторону вакуума и сбрасывается в космос. В процессе движения воды происходит её испарение и, за счет фазового перехода «жидкость-газ» «сносится» тепло, что приводит к охлаждению пористой массы, которая, в свою очередь, приводит к охлаждению теплоносителя в теплообменнике. Конструкторская проработка этого узла будет возможна на этапе технического проектирования.

Разработка автоматизированного комплекса для изучения процессов сорбции-десорбции водорода в функциональных и конструкционных материалах

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

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

Development of an automated complex for studying the processes of hydrogen sorption-desorption in functional and structural materials

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

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

e-mail: kudiyarov@tpu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.38

Изучение процессов сорбции и десорбции водорода представляет интерес для различных фундаментальных и прикладных задач. В области водородной энергетики необходимо разрабатывать и испытывать материалы-накопители водорода. К характеристикам накопителей водорода относятся: максимальная емкость, температура и давление процессов сорбции и десорбции водорода, скорость сорбции и десорбции водорода, циклическая стабильность. В ядерной энергетике и в тех отраслях промышленности, где различные материалы (стали, сплавы циркония, титановые сплавы) подвергаются наводороживанию и охрупчиванию необходимо разрабатывать методы защиты от проникновения водорода. Для защиты материалов от проникновения водорода на их поверхность наносят покрытия или модифицируют различными воздействиями. Изучение эффективности методов защиты возможно при изучении и сравнении процессов сорбции и десорбции водорода материалами до и после нанесения покрытий/модифицирования поверхности. В этой связи, актуальным является разработка программно-аппаратных комплексов для высокоточного определения сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов, в том числе в новых функциональных материалах, как в ручном, так и в полностью автоматическом режимах проведения исследования.

Коллективом Томского политехнического университета разработан автоматизированный комплекс по изучению взаимодействия водорода с материалами с максимальным рабочим давлением 50 атм., температурным диапазоном от температуры жидкого азота до 900 градусов Цельсия, реализованы автоматические режимы откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция. Апробация разработанного комплекса выполнена с применением интерметаллического соединения LaNi₅. Дополнительно разработаны стенды по изучению проницаемости водорода в конструкционных материалах, изучения стойкости материалов к водородному охрупчиванию, по испытанию материалов-накопителей водорода. Получены новые результаты о влиянии параметров формирования и обработки материалов, а также их состава, на взаимодействие с водородом.

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

Применение металлгидридов в водородных энергосистемах

М.В.Лотоцкий^{1,2}, Б.П.Тарасов^{1,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д.1

²HySA Systems Competence Centre, South African Institute for Advanced Materials Chemistry, University of the Western Cape, 7535, Bellville, South Africa

³МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1

Use of metal hydrides in hydrogen energy systems

M.V.Lototsky^{1,2}, B.P.Tarasov^{1,3}

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

²HySA Systems Competence Centre, South African Institute for Advanced Materials Chemistry, University of the Western Cape, 7535, Bellville, South Africa

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

e-mail: mvlot@inbox.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.39

Компактные, безопасные и технологически гибкие системы на основе гидридов металлов, сплавов и интерметаллических соединений могут эффективно использоваться для хранения водорода в различных стационарных, мобильных и портативных энергосистемах в широком диапазоне мощностей [1–3]. Интегрирование металлгидридов с тепловыделяющими компонентами энергосистемы позволяет утилизировать значительную часть тепловых потерь, тем самым существенно повышая КПД системы в целом. Пример интегрирования металлгидридного аккумулятора (МН) с батареей топливных элементов (FC) схематически показан на рисунке 1. Часть химической энергии водорода, подаваемого в топливный элемент под давлением P_{suppl} , преобразуется в электричество (W_{el}), тогда как другая ее часть рассеивается в виде теплоты (Q_{loss}), выделяемой при рабочей температуре топливного элемента (T_{FC}). Это тепло можно использовать для нагрева металлгидрида, десорбирующего водород при равновесном давлении диссоциации P_D , определяемом соотношением Вант Гоффа при температуре T_{MH} и затратах теплоты на десорбцию, примерно равных абсолютной величине стандартной энтальпии гидридообразования ($|\Delta H^0|$).

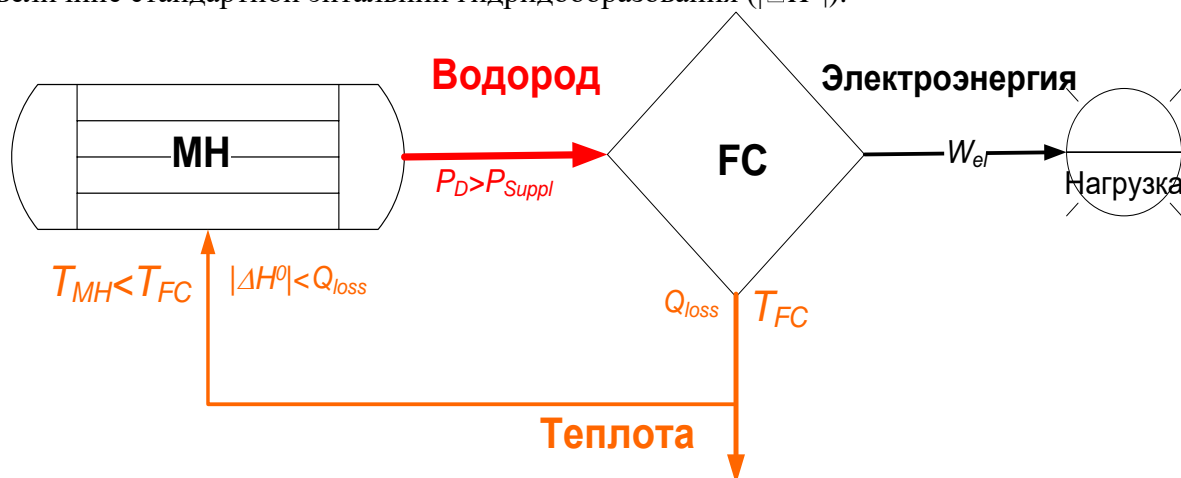


Рисунок 1. Утилизация потерь энергии в виде теплоты (Q_{loss}), выделяющейся при работе водородного топливного элемента (FC) путем интегрирования с металлгидридным аккумулятором водорода (МН).

Диапазоны T_{FC} и значения Q_{loss} , определяющиеся условиями работы и КПД топливных элементов различных типов, приведены на рисунке 2. Здесь же показаны необходимые затраты теплоты на десорбцию водорода ($-\Delta H^0$) и температуры (T_{MH}), соответствующие равновесным давлениям десорбции ($P_D = 1-10$ атм), для некоторых гидридов. Принимая во внимание, что условиями работоспособности системы утилизации тепловых потерь являются $T_{MH} < T_{FC}$ и $|\Delta H^0| < Q_{loss}$ (рисунок 1), можно заключить, что практически все гидридные материалы могут быть использованы для работы с высокотемпературными топливными элементами (MCFC и SOFC), а большинство «низкотемпературных» (интер)металлических гидридов могут обеспечивать подачу водорода за счет использования бросовой теплоты от низко- и среднетемпературных щелочных, твердополимерэлектродитных и фосфорнокислых топливных элементов. При этом доля утилизации тепловых потерь может достигать до 40–45% и 70–90% при использовании «низко-» и «высокотемпературных» гидридов, соответственно [2].

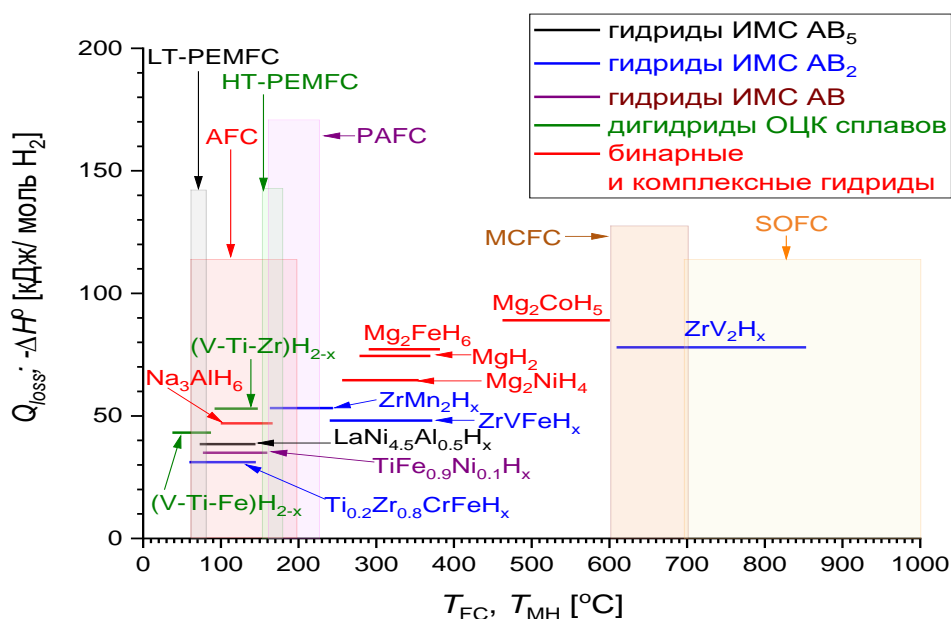


Рисунок 2. Тепловые эффекты ($-\Delta H^0$) и температурные интервалы разложения некоторых гидридов, соответствующие равновесным давлениям диссоциации (P_D) от 1 до 10 атм. Закрашенные прямоугольные области соответствуют температурам и тепловым потерям при работе различных типов топливных элементов: низко- (LT-PEMFC) и высокотемпературных (HT-PEMFC) твердополимерэлектродитных, щелочных (AFC), фосфорнокислых (PAFC), использующих расплавы карбонатов (MCFC) и твердооксидных (SOFC).

Наиболее коммерчески освоенным приложением металлогидридов в системах возобновляемой энергетики являются стационарные энергоустановки, включающие электролизер, топливный элемент и промежуточное металлогидридное хранилище водорода [4, 5]. Основной мотивацией к использованию таких хранилищ является их компактность, безопасность, отсутствие необходимости использования дополнительного компрессорного оборудования, вышеописанная возможность утилизации тепловых потерь, а также не критичность к низкому массовому содержанию водорода (как правило, до 2 мас.%) в «низкотемпературных» гидридах на основе сплавов и интерметаллидов.

Примером коммерческого продукта является гибридная система хранения энергии, выпускаемая Австралийской компанией Lavo (<https://lavo.com.au>). Система, предназначенная для бытовых потребителей, использует первичную энергию от солнечных фотоэлектрических преобразователей (рисунок 3, слева). Водород, генерируемый твердополимерэлектродитным электролизером, хранится под давлением 30 атм в нескольких металлогидридных контейнерах, использующих

Влияние совместного введения добавок оксидов празеодима и церия
на электрохимические свойства катодного материала
на основе купрата празеодима

Н.В.Лысков¹, М.З.Галин¹, Г.В.Нечаев¹, Г.Н.Мазо²

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

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

Effect of co-introduction of praseodymium and cerium oxides additives on the
electrochemical properties of a praseodymium cuprate cathode material

N.V.Lyskov¹, M.Z.Galin¹, G.V.Nechaev¹, G.N.Mazo²

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

²Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow,
119992, Russian Federation

e-mail: lyskov@icp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.40

Повышение стабильности электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и увеличение ресурса их работы неразрывно связано со снижением области рабочих температур до среднетемпературного интервала 600-800°C. Однако переход к средним температурам эксплуатации ТОТЭ требует разработки способов повышения электрохимической активности катодных материалов в реакции восстановления кислорода (РВК), что может быть достигнуто за счет внедрения новых катодных материалов или использования инфльтрационных методов модификации катода электрокаталитически активными добавками. В рамках данной работы в качестве нового перспективного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ рассмотрен сложный оксид $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO), который обладает наиболее перспективными с точки зрения применения термомеханическими и электрохимическими свойствами [1, 2]. Для адаптации катода на основе PLCO к условиям средних температур и поиска эффективных добавок, повышающих электрохимическую активность электрода в РВК, проведена его модификация методом инфльтрационного введения оксидов празеодима, кобальта и марганца. Анализ результатов по исследованию влияния природы введенных добавок на электрохимическую активность композитного катода показал, что при прочих равных условиях (термическая и химическая предыстория) использование добавки Pr_6O_{11} по сравнению с оксидами кобальта и марганца является наиболее предпочтительным.

В качестве стабилизатора для последующего снижения агломерации и замедления роста частиц электрокаталитически активной добавки Pr_6O_{11} , вводимой в буферный пористый слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) методом инфльтрации, был рассмотрен оксид церия (CeO_2). Для этого было проведено исследование химической активности Pr_6O_{11} по отношению к CeO_2 , полученных совместным разложением растворов нитратов в условиях высокотемпературной термической обработки при температурах 750, 800 и 850°C в течение 20 часов.

На рис. 1 приведены рентгенограммы смеси порошков Pr_6O_{11} - CeO_2 после термической обработки при различных температурах. Согласно полученным данным вне

зависимости от использованной температуры термической обработки рентгенограмма представляют собой аналог рентгенограммы CeO_2 (ICDD PDF-2 №43-1002). Рефлексов, относящихся к каким-либо новым фазам, а также к фазе Pr_6O_{11} (ICDD PDF-2 №42-1121) в пределах чувствительности метода РФА обнаружено не было. Это свидетельствует об образовании твердого раствора, изоструктурного флюориту на основе CeO_2 . Отличительной особенностью рентгенограмм смеси $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$, отожженной при различных температурах, является уширение дифракционных пиков, вызванное, по-видимому, малым размером областей когерентного рассеяния, что свидетельствует об образовании высокодисперсного порошка с кристаллитами малого размера. Согласно рентгенографической базе данных ICDD PDF-2 состав полученного твердого раствора можно идентифицировать как $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (ICDD PDF-2 №52-1435). Таким образом, полученный результат указывает на то, что в условиях высокотемпературной обработки смеси $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$, полученной совместным разложением растворов нитратов, происходит образование твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ со структурой флюорита. В случае избыточного содержания катионов празеодима, выходящего за рамки состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x > 1$), возможно образование структур «ядро-оболочка», где ядро может формироваться на основе твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, а оболочка представлять собой слой из Pr_6O_{11} . Вместе с тем образование твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ может выполнять функцию носителя для электрокатализатора, обеспечивая повышение электроактивной поверхности электрода и стабилизирующую функцию.

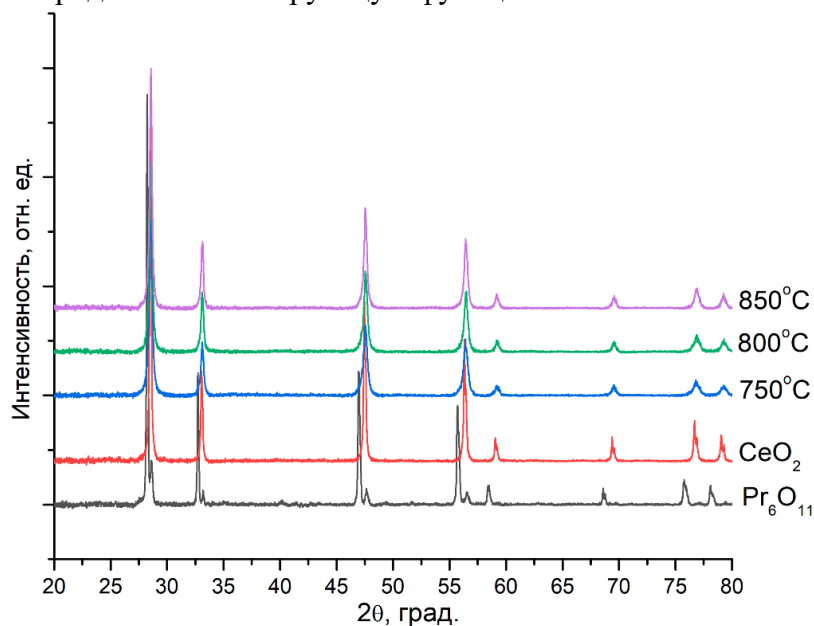


Рисунок 1. Рентгенограммы смесей порошков $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CeO}_2$, полученных путем разложения нитратов, после термообработки при различных температурах. Для сравнения приведены рентгенограммы исходных оксидов Pr_6O_{11} и CeO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%).

Для совместного введения Pr_6O_{11} совместно со стабилизирующей добавкой на основе CeO_2 , в качестве которой выступает твердый раствор $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, образующийся после термической обработки, и приготовления композитного катода на основе PLCO была использована следующая процедура, включающая несколько этапов. На первом этапе для повышения протяжённости реакционной зоны границы электрод/электролит на поверхности плотноспеченной твердоэлектролитной мембраны GDC формировали пористый керамический слой идентичного состава с использованием метода трафаретной печати. На втором этапе проводили процедуру инфльтрационного введения растворов нитратов Pr и Ce в пористый слой GDC. После чего на заключительном этапе поверх него осуществляли нанесение токосъемного электродного слоя на основе PLCO.

С целью изучения влияния стабилизирующего эффекта на электрохимические характеристики композитного катодного материала было проведено исследование электрохимического поведения границы «токоосъемный катодный слой PLCO/пористый слой GDC, модифицированный инфильтрацией растворов нитратов Pr и Ce/электролит GDC» при варьировании мольного соотношения катионов Pr и Ce – $x\text{Pr}/(1-x)\text{Ce}$, где $x = 0.7 - 1$ с использованием метода импедансной спектроскопии.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость величины поляризационного сопротивления (R_{η}) катодных материалов на основе PLCO с пористым подслоем GDC, модифицированным инфильтрацией растворов нитратов Pr и Ce, при варьировании мольного соотношения катионов $x\text{Pr}/(1-x)\text{Ce}$, в температурном интервале 600-700°C. В данной температурной области наблюдается концентрационный минимум величины R_{η} , который приходится на состав инфильтруемых растворов нитратов Pr и Ce с соотношением Pr/Ce - 0.9/0.1. При таком соотношении электрокаталитической (Pr_6O_{11}) и стабилизирующей ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$) добавок, по-видимому, достигается максимальный стабилизирующий эффект и наибольшая концентрация электрокаталитически активных центров на поверхности пористого буферного слоя GDC, что обеспечивает повышенную электрохимическую активность композитного электрода в реакции восстановления кислорода.

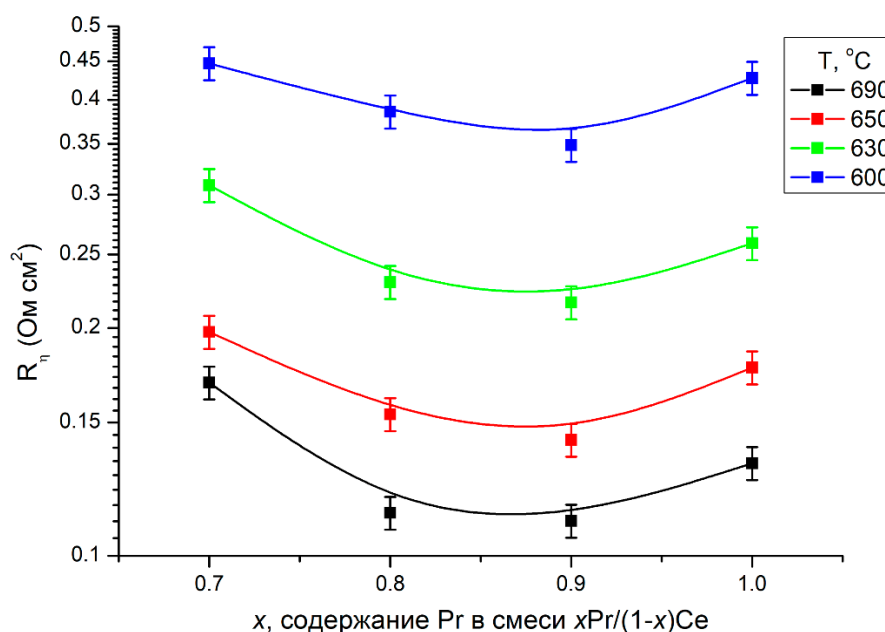


Рисунок 2. Концентрационная зависимость общего поляризационного сопротивления R_{η} катодных материалов на основе PLCO с пористым подслоем GDC, модифицированным инфильтрацией растворов нитратов Pr и Ce при варьировании соотношения катионов $x\text{Pr}/(1-x)\text{Ce}$, при различных температурах.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, D.I. Petukhov, G.N. Mazo, “Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells.”, *J. Alloys Compd.*, vol. 605, pp. 89–95 (2014).
- [2] N.V. Lyskov, L.M. Kolchina, M.Z. Galin, G.N. Mazo. “Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.” *Solid State Ionics*, vol. 319, pp. 156-161 (2018).

Исследование композитных платиновых электрокатализаторов для
ПОМТЭ методом XAFS-спектроскопии

**Р.М.Меншарпов¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, Н.А.Иванова¹, А.А.Засыпкина¹, М.В.Синяков¹
В.Н.Фатеев¹**

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

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

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Мiusская площадь, д.9

Study of composite platinum electrocatalysts for PEMFC by XAFS-
spectroscopy

**R.M.Mensharapov¹, D.D.Spasov^{1,2}, N.A.Ivanova¹, A.A.Zasypkina¹, M.V.Sinyakov^{1,3}
V.N.Fateev¹**

¹National Research Center «Kurchatov Institute», 123182, Moscow, Kurchatov Square, 1

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

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya
Square, 9

e-mail: ruslan.mensharapov@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.41

Существенной проблемой при эксплуатации топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) является деградация каталитического слоя. Наличие модификаторов (SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 и др.) в составе электрокатализатора позволяет увеличить его стабильность в ходе эксплуатации в составе катодного каталитического слоя [1–3]. Более высокая долговечность композитного электрокатализатора связана с высокой стабильностью частиц оксидов и взаимодействием платины и модификатора, которое препятствует миграции и агрегации платиновых частиц [4,5].

В настоящей работе синтезированы электрокатализаторы состава Pt^{20}/C , $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^3/\text{C}$, $\text{Pt}^{20}/\text{SiO}_2^7/\text{C}$, $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^5/\text{C}$ и $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{C}$, где 20 – мас. % платины, 3 и 7 – мас. % диоксида кремния, 5 и 10 – мас. % диоксида олова, С – аморфная сажа марки Vulcan XC-72. Синтез электрокатализаторов проводился полиольным методом, подробно описанным в работе [1].

Полученные электрокатализаторы исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) на Курчатовском источнике синхротронного излучения ("КИСИ-Курчатов") на станции СТМ. Полученные спектры обработаны с использованием программ Athena и Artemis [6]. В результате обработки экспериментальных данных получены L_3 -спектры рентгеновского поглощения Pt и рассчитаны модули Фурье-образов χ -функций EXAFS-спектров. Для проведения сравнительного анализа получены спектры для образцов Pt фольги и PtO_2 .

Полученные спектры для референсных образцов Pt фольги и PtO_2 , а также для электрокатализатора Pt^{20}/C представлены на рисунке 1. На кривой для Pt^{20}/C присутствует выраженный пик в области 1.6 Å, соответствующий атому кислорода, что свидетельствует о сравнительно большом количестве кислорода в структуре платиновых наночастиц.

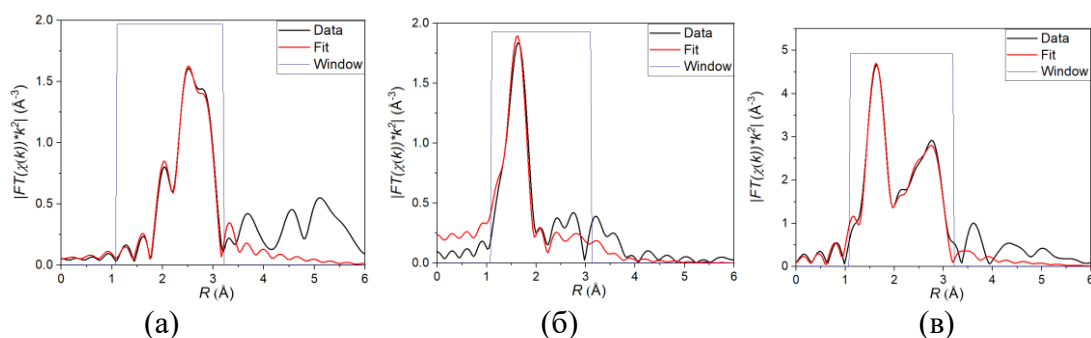


Рисунок 1. Модуль Фурье-преобразования L_3 спектров Pt EXAFS для Pt фольги (а), PtO_2 (б) и Pt^{20}/C (в), соответственно. Черная линия – экспериментальная, красная – теоретическая.

В результате обработки экспериментальных данных получены параметры, соответствующие модельной кривой (таблица 1). Координационное число, соответствующее первой координационной сфере платины, оказалось значительно ниже, в сравнении с Pt фольгой, а также координационное число, соответствующее Pt-O близко к образцу PtO_2 , что в совокупности отражает наноразмерность платиновых частиц и высокое содержание оксидной фазы в их объеме.

Таблица 1. Параметры теоретической кривой. N – координационное число, R – расстояние от центрального атома Pt до соседнего атома.

Образец	Pt-фольга		PtO_2		Pt^{20}/C	
	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å
Pt-Pt	9.6 ± 0.5	2.77	-	-	3.3 ± 0.9	2.75
Pt-O	-	-	3.9 ± 0.6	2.01	2.1 ± 0.2	2.02
Pt-Pt	-	-	3.9 ± 0.6	3.08	2.1 ± 0.2	3.13

Экспериментальные и теоретические кривые спектров для образцов, модифицированных диоксидом олова и кремния, приведены на рисунке 2.

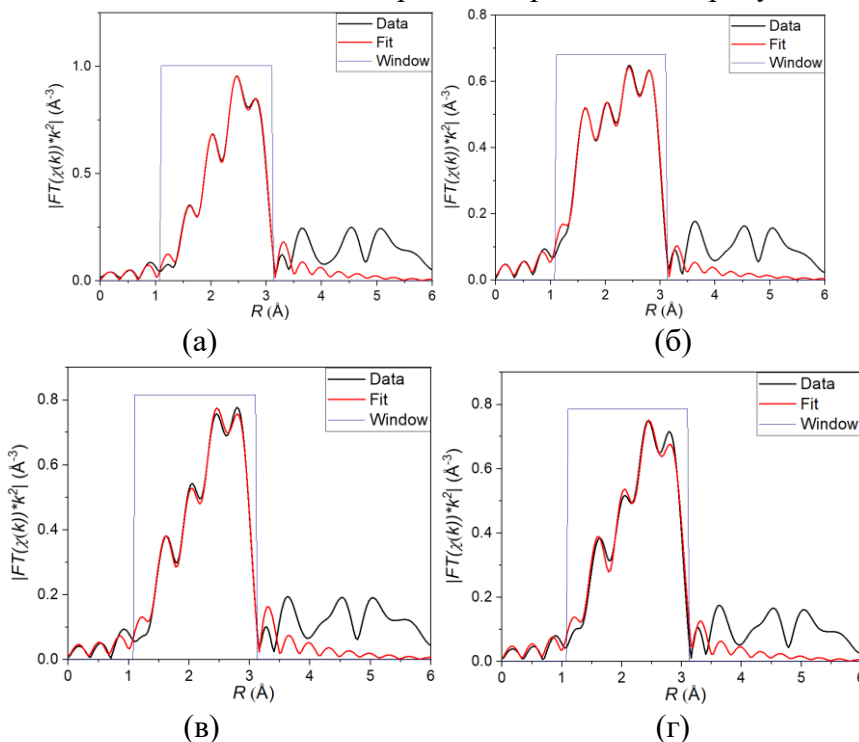


Рисунок 2 – Модуль Фурье-преобразования EXAFS-спектров для образцов $Pt^{20}/SiO_2^3/C$ (а), $Pt^{20}/SiO_2^7/C$ (б), $Pt^{20}/SnO_2^5/C$ (в) и $Pt^{20}/SnO_2^{10}/C$ (г), соответственно (Pt L_3 -край). Черная линия – экспериментальная, красная – теоретическая.

Полученные значения параметров (таблица 2) свидетельствуют о большем размере платиновых наночастиц для образцов, модифицированных диоксидом олова. Невысокие значения координационных чисел, соответствующих расстоянию Pt-Si, Pt-Sn и Pt-O, демонстрируют взаимодействие данных типов атомов, которое однако носит преимущественно поверхностный характер без значительного их включения в объем платиновых наночастиц.

Таблица 2. Параметры теоретической кривой. N – координационное число, R – расстояние от центрального атома Pt до соседнего атома.

Образец	Pt ²⁰ /SiO ₂ ³ /C		Pt ²⁰ /SiO ₂ ⁷ /C		Pt ²⁰ /SnO ₂ ⁵ /C		Pt ²⁰ /SnO ₂ ¹⁰ /C	
	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å	N	R, Å
Pt-Pt	8.3 ± 0.7	2.76	6.6 ± 1.0	2.75	9.6 ± 1.7	2.76	10.4 ± 1.0	2.76
Pt-O	0.3 ± 0.1	1.99	0.8 ± 0.2	2.00	0.6 ± 0.3	2.00	0.6 ± 0.1	2.00
Pt-Pt	0.3 ± 0.1	3.06	0.8 ± 0.2	3.06	0.6 ± 0.3	3.05	0.6 ± 0.1	3.04
Pt-Si	0.3 ± 0.1	2.33	0.8 ± 0.2	2.29	-	-	-	-
Pt-Sn	-	-	-	-	0.6 ± 0.3	2.85	0.6 ± 0.1	2.84

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №89 от 20.01.2023 по пункту 3п.4.1. «Исследование механизмов деградации в электрокаталитических слоях, разработка методов ингибирования деградационных процессов для компонентов (катализаторов, каталитических слоев) электрохимических устройств с ТПЭ».

Литература

- [1] Spasov D. D. 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, pp.1803 (2019).
- [2] Spasov D. D. et al., “Nanostructured Pt²⁰/SiO₂^x/C Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell.”, *Nanobiotechnology Reports*, vol.17, N3, pp.320-327 (2022).
- [3] Dou M. et al, “SnO₂ nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells.”, *Electrochimica Acta*, vol.20, N13, pp. 468-473 (2013).
- [4] Jiménez-Morales I. et al., “Strong metal–support interaction improves activity and stability of Pt electrocatalysts on doped metal oxides.”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.20, N13, pp.8765-8772 (2018).
- [5] Yin M. et al., “Highly active and stable Pt electrocatalysts promoted by antimony-doped SnO₂ supports for oxygen reduction reactions.”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.144, pp.112-120 (2014).
- [6] Ravel B. and Newville M., “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT.”, *Journal of synchrotron radiation*, vol.12, N4, pp.537–541 (2005).

Активность и стабильность биметаллических платиносодержащих катализаторов в единичном топливном элементе

В.С.Меньщиков¹, Е.А.Могучих, А.С.Павлец, С.В.Беленов

ЮФУ, 344015, г. Ростов-на-Дону, Ростовская обл., ул Зорге д. 7

Activity and stability of bimetallic platinum-containing catalysts in a fuel cell

V.S.Menshikov, E.A.Moguchikh, A.S.Pavlets, S.V.Belenov

Southern Federal University, 344015, Rostov-on-Don, Rostov region, Zorge st., 7

e-mail: men.vlad@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.42

Топливные элементы с протонопроводящей мембраной (ТЭ) привлекли все больше внимания благодаря высокой энергоэффективности и нулевому выбросу углеводородов в атмосферу. Для успешной коммерциализации и развития водородных технологий необходимы эффективные и стабильные катализаторы для реакции восстановления кислорода (РВК), протекающей на катоде ТЭ. Согласно мировым целям, срок службы ТЭ для легковых автомобилей должен составлять от 5000 до 8000 часов с потерей мощности не более 40% [1]. На сегодняшний день таким условиям не отвечают Pt/C катализаторы, поэтому повышение стабильности катализаторов на основе Pt является важной задачей успешной коммерциализации ТЭ.

На первом этапе нами были получены PtCu/C материалы с массовыми долями платины 20% и 30%, которые в дальнейшем будут маркироваться как PtCu/C_B1 и PtCu/C_B2, соответственно. Для сравнительной оценки активности и стабильности полученных катализаторов был использован известный коммерческий образец Pt/C_JM20. Для предотвращения растворения легирующего компонента в процессе тестирования катализаторов они подвергались обработке в 1М азотной кислоте, после чего были вымыты и высушены при комнатной температуре. После чего, было проведено исследование в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде для оценки площади электрохимически активной поверхности и активности в РВК (рисунок 1). Стабильность катализаторов оценивали методом стресс-тестирования в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6-1.0 В. Количественно стабильность катализаторов оценивали по изменению ЭХАП и кинетических токов, рассчитанных из линейных вольтамперограмм РВК (таблица 1) [2].

Таблица 1. Электрохимические характеристики катализаторов до и после стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке.

Материалы	Начальные характеристики			После 5000 циклов		
	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E 1/2, В	I _к , А/г(Pt)	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E 1/2, В	I _к , А/г(Pt)
Pt/C_JM20	80	0.91	217	71	0.88	98
PtCu/C_B1	42	0.92	424	35	0.91	219
PtCu/C_B2	26	0.93	360	24	0.92	224

По результатам исследования, полученные биметаллические катализаторы продемонстрировали большие значения кинетических токов в РВК до и после тресс-тестирования, чем коммерческий образец JM20.

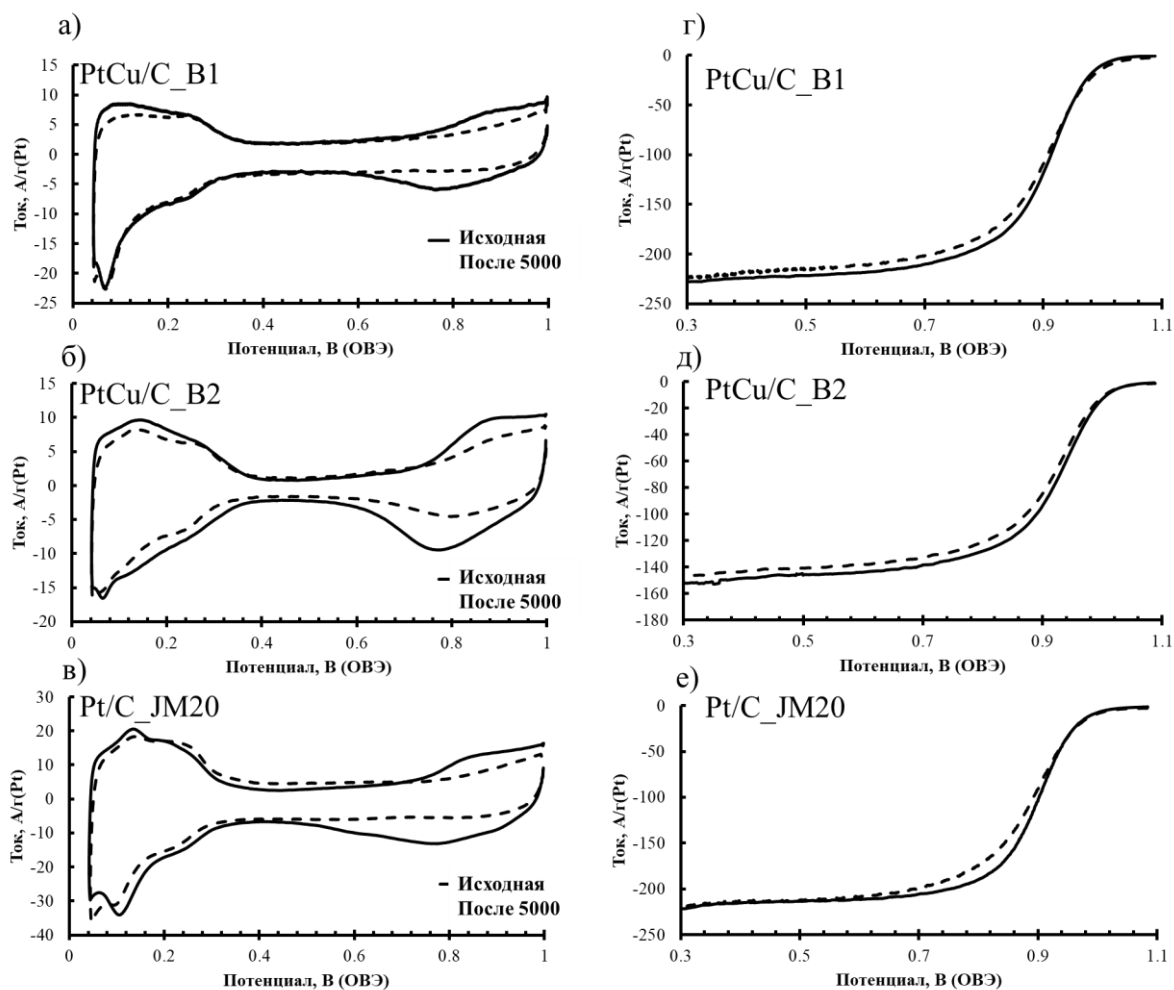


Рисунок 1. а – в) Циклические вольтамперограммы до и после 5000 циклов многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4В; г – е) линейные вольтамперограммы реакции РВК до и после стресс-тестирования материалов, атмосфера O_2 .

На втором этапе работы необходимо было оценить стабильность катализаторов непосредственно в ТЭ. Для этого были изготовлены мембранно-электродные блоки методом горячего прессования при температуре $130^{\circ}C$ и давлении $82\text{кг}/\text{см}^2$. В качестве

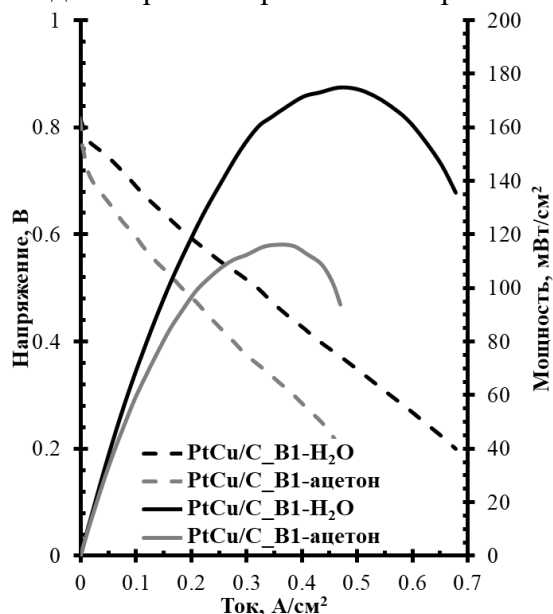


Рисунок 2. ВАХ PtCu/C_B1

анодного катализатора во всех случаях выступал коммерческий Pt/C_PM40 катализатор российского производства (ООО «Прометей РД»). В качестве мембраны использовалась мембрана Nafion-212, газодиффузионный слой - Freudenberg H23C8. Загрузка Pt на электроде составляла $0.4\text{мг}/\text{см}^2$. Испытания проводились в измерительной ячейке RaXiTech с активной областью 5см^2 . Условия тестирования: температура ТЭ, увлажнителя и газовых линий составляла $26^{\circ}C$, увлажнение газов 100%, поток анодного газа составлял $220\text{мл}/\text{мин}$ (H_2), поток катодного газа - $660\text{мл}/\text{мин}$ (воздух или аргон в зависимости от исследования). Перед началом испытаний необходимо было оценить влияние состава

каталитических чернил на активность материалов. Для этого образец PtCuC_B1 был приготовлен дважды, с использованием воды и изопропанола, ацетона и изопропанола. По вольтамперным характеристикам (ВАХ) видно, что наибольшую активность демонстрирует материал на водных чернилах (рисунок 2), а значит дальнейшее исследование полученных катализаторов проводилось с использованием водных чернил.

Исследование стабильности катализаторов в единичном ТЭ проводили методом многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6-1.1В, при этом воздух был заменен на аргон. После 1000, 5000 и 10000 циклов производилась оценка активности катализаторов (рисунок 3, таблица 2).

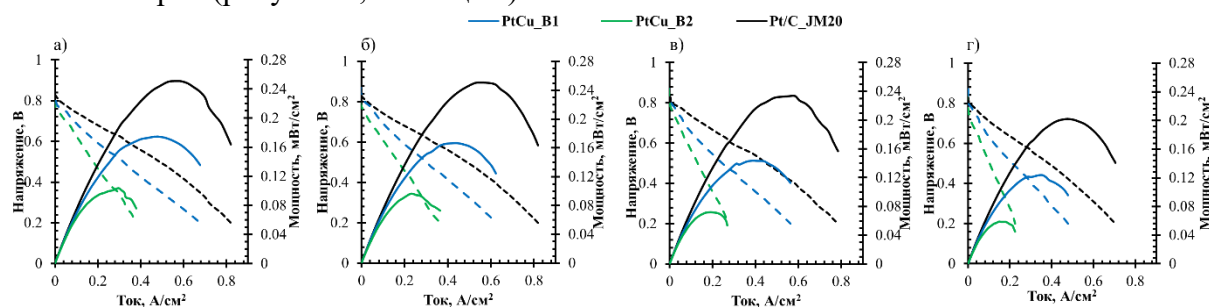


Рисунок 3. Вольтамперные и мощностные удельные характеристики МЭБ с исследуемыми катализаторами: а) начальные; б) после 1000 циклов; в) после 5000 циклов; г) после 10000 циклов.

Таким образом, по результатам исследования видно, что полученные результаты в трехэлектродной ячейке и в ТЭ разнятся между собой. Так Pt/C_JM20 демонстрирует разную степень деградации 55% и 23% в трехэлектродной ячейке и в ТЭ, соответственно. Для PtCu/C_B1 – 49% и 30%, PtCu/C_B2 – 38% и 42%. Учитывая такую большую разность в степени деградации материалов необходимо обеспечить более тщательный подбор условия тестирования МЭБ: оптимизация состава чернил и соотношения вода-спирт, количество добавляемого иономера для формирования «активного» каталитического слоя. Также необходимо увеличить количество циклов в ТЭ до 30000.

Таблица 2. Характеристики исследуемых материалов в ТЭ.

Материалы	Мощность исходная, мВт/г(Pt)	Мощность после 1000, мВт/г(Pt)	Мощность после 5000, мВт/г(Pt)	Мощность после 10000, мВт/г(Pt)
Pt/C_JM20	660	650	610	510
PtCu/C_B1	500	475	410	355
PtCu/C_B2	290	268	200	165

Литература

- [1] L. Du, V. Prabhakaran, X. Xie, S. Park, Y. Wang, Y. Shao, «Low-PGM and PGM-free catalysts for proton exchange membrane fuel cells: stability challenges and material solutions», *Adv. Mater.*, vol. 33, N6, 1908232, (2021).
- [2] Е.А. Могучих, К.О. Паперж, А.А. Алексеенко, Е.Н. Грибов, В.Е. Гутерман «Активность и стабильность платинового наноструктурного катализатора, нанесенного на допированный азотом углеродный носитель», *Электрохимия*, т. 58, №6, 295-306 (2022).

Влияние термической обработки на структуру и электрохимические характеристики PtCu наночастиц на различных углеродных носителях

А.К.Невельская^{1,2}, С.В.Беленов^{1,3}, А.С.Павлец¹

¹Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., Зорге 7

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН), 344006, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., Чехова 41

³ООО «Прометей РД», 344091, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., Жмайлова 4г/36

Effect of heat treatment on structure and electrochemical characteristics of PtCu nanoparticles on different carbon carrier

A.K.Nevelskaya^{1,2}, S.V.Belenov^{1,3}, A.S.Pavlets¹

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

²Prometheus R&D LLC, 344091, Rostov-on-Don, Rostov region, 4g/36 Zhmaylova St

³Federal State Budgetary Institution of Science “Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences” (SSC RAS), 344006, Rostov-on-Don, Rostov region, st. Chehova, 41

e-mail: alina_nevelskaya@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.43

Важным компонентом топливного элемента являются катализаторы на основе платины. Легирование платины некоторыми d-металлами, такими как Cu, Co, Ni и т.д., позволяет повысить активность и стабильность катализатора [1], однако селективное растворение неблагородного компонента приводит к отравлению мембраны и снижению характеристик топливных элементов. Одним из способов решения этой проблемы является получение би- и триметаллических наночастиц с помощью многостадийного синтеза, позволяющего синтезировать частицы типа «градиент» или «оболочка-ядро». Также различные типы предобработки катализаторов (термическая обработка и обработка в различных кислотах) в ряде случаев позволяют уменьшить количество растворяющегося неблагородного компонента [1-3]. Одновременно с этим допирование углеродного носителя некоторыми гетероатомами, в частности азотом, позволяет значительно повысить равномерность распределения наночастиц металлов по поверхности носителя и, как следствие, стабильность катализатора [4].

Целью данной работы было изучение изменения структуры и электрохимических характеристик катализаторов PtCu/C с различной архитектурой на допированном и недопированном азотом углеродном носителе до и после термообработки при температуре 350 °С в атмосфере аргона.

По данным рентгенофазового анализа после термообработки средний размер кристаллитов увеличивается с 2.0 до 5.1 нм для PtCu/C-N и до 7.9 нм для материала PtCu/C-V. Также согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии материал, полученный на стандартном носителе Vulcan XC-72, характеризуется достаточно крупными металлическими наночастицами, неравномерно распределенными по поверхности носителя. В то время как материал, полученный на носителе, допированном азотом, характеризуется меньшим размером наночастиц, равномерно распределенных по поверхности носителя. После термообработки в обоих случаях происходит укрупнение наночастиц.

По данным циклической вольтамперометрии значение электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) для материала на носителе, допированном азотом, выше ($50 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt)) по сравнению с материалом на стандартном носителе ($30 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt)). Активность в реакции восстановления кислорода (РВК) материала PtCu/C-N также значительно выше, чем у материала PtCu/C-V, так как материал PtCu/C-N характеризуется большим значением удельного тока, рассчитанного как на массу платины (225 и 963 А/г (Pt) соответственно), так и на ЭХАП (7.5 и $19.3 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt) соответственно). Сравнение электрохимического поведения катализаторов PtCu/C в состоянии «как получено» и после термической обработки показало увеличение удельной активности материалов независимо от типа используемого углеродного носителя (в 1.4 раза для катализатора PtCu/C-V_350 и в 1.5 раза для катализатора PtCu/C-N_350). Тест на стабильность показал, что катализатор, полученный на углеродном носителе, допированном азотом, проявляет наибольшую остаточную активность по сравнению с остальными исследованными катализаторами как до, так и после термической обработки.

Таким образом, показано, что использование углеродного носителя, допированного азотом, вместе с термической обработкой при создании новых катализаторов позволяют повысить удельные характеристики катализаторов.

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

Литература

- [1] W. Yang, L Zou., Q. Huang, Z. Zou, Y., Hu, & H.Yang, “Lattice Contracted Ordered Intermetallic Core-Shell PtCo@Pt Nanoparticles: Synthesis, Structure and Origin for Enhanced Oxygen Reduction Reaction”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164(6), pp. H331–H337 (2017).
- [2] J. Y. Jung, D. Kim, I. Jang, N. D. Kim, S. J. Yoo, P. Kim, “Synthesis of hollow structured PtNi/Pt core/shell and Pt-only nanoparticles via galvanic displacement and selective etching for efficient oxygen reduction reaction”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 111, pp. 300-307 (2022).
- [3] S. Belenov, A. Nevelskaya, A. Nikulin, M. Tolstunov, “The Effect of Pretreatment on a PtCu/C Catalyst’s Structure and Functional Characteristics”, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, p. 2177 (2023).
- [4] 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, p. 414 (2022).

Влияние церия на кислородную нестехиометрию, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$

С.С.Никитин^{1,2}, 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*

The Impact of Cerium on Oxygen Nonstoichiometry, Defect Equilibrium, and Charge Transport in $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$

S.S.Nikitin^{1,2}, M.V.Patrakeev¹

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

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

e-mail: nikitin@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.44

Перовскитоподобные оксиды, обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, в течение многих лет являются предметом обширных исследований в качестве перспективных материалов электродов твердооксидных топливных и электролизных элементов (ТОТЭ и ТОЭлЭ), кислородных мембран, катализаторов парциального окисления.

Значительное внимание уделено ферритам лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с перовскитоподобной структурой. Эти оксиды демонстрируют как высокую кислород-ионную проводимость, так и хорошую стабильность в восстановительных условиях. Феррит с равным содержанием лантана и стронция обладает максимальными значениями кислород-ионной и электронной проводимости, достигающей 0.462 См/см при 950 °С [1]. Однако ферриты лантана-стронция обладают недостаточной электронной проводимостью при средних и низких парциальных давлениях кислорода, что может ограничивать амбиполярную проводимость и, соответственно, эксплуатационные характеристики функциональных материалов на их основе. Один из подходов к решению этой проблемы заключается в повышении электронной проводимости путем частичного замещения катионов в А- и В-подрешетках. Церий, как ранее было показано в работе [2], позволяет снизить значение коэффициента теплового расширения и увеличить электронную проводимость. Интерес к оксидам, содержащим два электроактивных катиона, связан также с расширением возможностей регулирования эксплуатационных характеристик таких материалов путем модификации их состава.

В настоящей работе предпринята попытка установить влияние церия на структуру, содержание кислорода, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Сложный оксид состава $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ синтезирован цитрат-нитратным методом из нитрата стронция (>99.5 %), гексагидрата нитрата лантана (>99 %), гексагидрата нитрата церия (>99 %), обезуглероженного карбонильного железа (>99.995 %). Температура синтеза составила 1300 °С. Данные рентгеновской дифракции при комнатной температуре получены на дифрактометре SmartLab Se Rigaku с Cu-K α излучением. Анализ полученных данных методом Ритвельда выполнен с использованием программного обеспечения GSAS-II. Содержание кислорода в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе

при различных температурах измеряли методом кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке. Зависимость проводимости от температуры и парциального давления кислорода измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе.

Результаты описания данных рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что замещение 5 мольных % лантана на церий приводит к изменению пространственной группы с ромбической ($R\bar{3}c$) на ромбоэдрическую ($Pbnm$). Параметр псевдокубической элементарной ячейки $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ больше, хотя радиус Ce^{4+} ($R_{\text{CN}12} = 1.14 \text{ \AA}$) меньше, чем радиус La^{3+} ($R_{\text{CN}12} = 1.36 \text{ \AA}$) [3]. Данную особенность следует отнести к восстановлению ионов Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 0.585 \text{ \AA}$) до более крупных ионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN}6} = 0.645 \text{ \AA}$) за счет компенсации заряда при замене La^{3+} на Ce^{4+} .

Для описания данных по содержанию кислорода использована модель точечных дефектов, предполагающая образование дефектов в результате трех реакций: окисление железа, диспропорционирование заряда на ионах железа и электронный обмен между ионами железа и церия. Результаты описания зависимости содержания кислорода в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры представлены на рисунке 1.

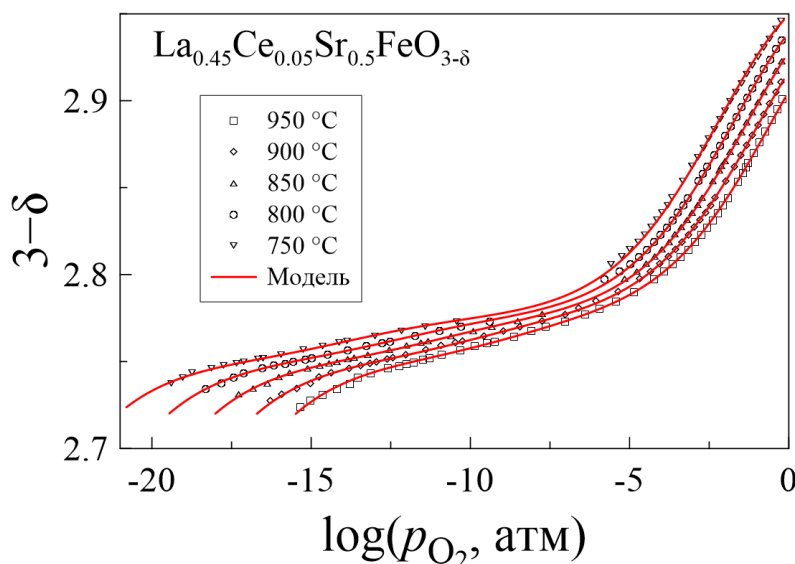


Рисунок 1. Содержание кислорода в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

Хорошее согласие результатов модельных расчетов и экспериментальных данных подтверждает адекватность используемой модели, что позволяет считать полученные концентрации ионов железа и церия достоверными. Полученные значения концентраций были использованы для описания зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода. Для моделирования использован общий подход, предполагающий, что электроны, дырки и ионы кислорода вносят вклад в перенос заряда. Аналогично работе [2] рассмотрены три модели, предполагающие различный вклад церия в перенос электронных носителей заряда. Лучшее согласие с экспериментальными данными, представленное на рисунке 2, получено в модели, не предполагающей участие ионов церия в проводимости, что может объясняться их крайне низким содержанием. При этом, введение церия в А-подрешетку позволяет увеличить электронную и ионную компоненты проводимости за счет соответственно более высокого содержания электронов (рисунок 3) и большей величины кислородной нестехиометрии по сравнению с $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

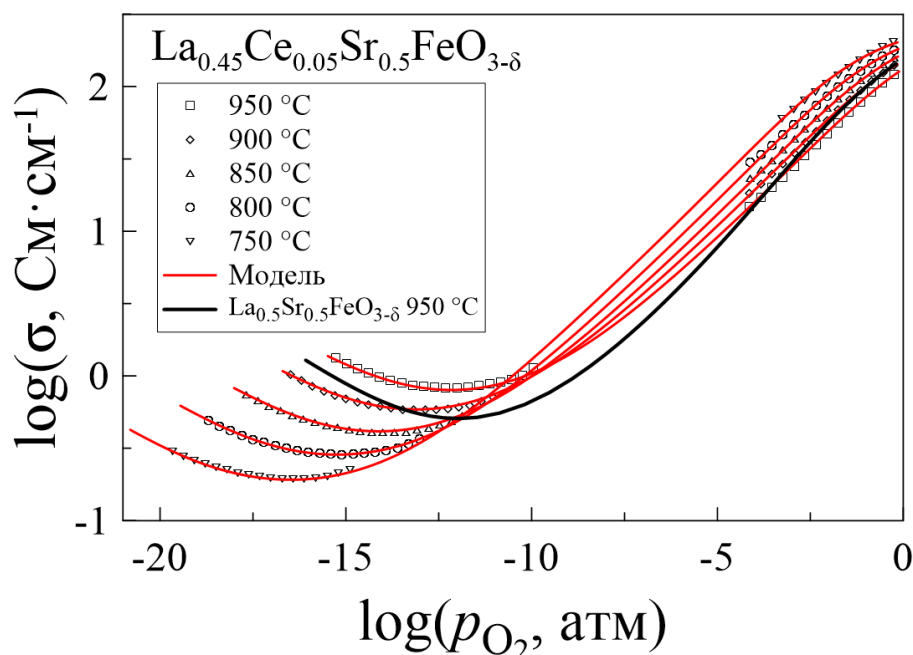


Рисунок 2. Проводимость $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Для сравнения приведены данные для керамики из $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ [4].

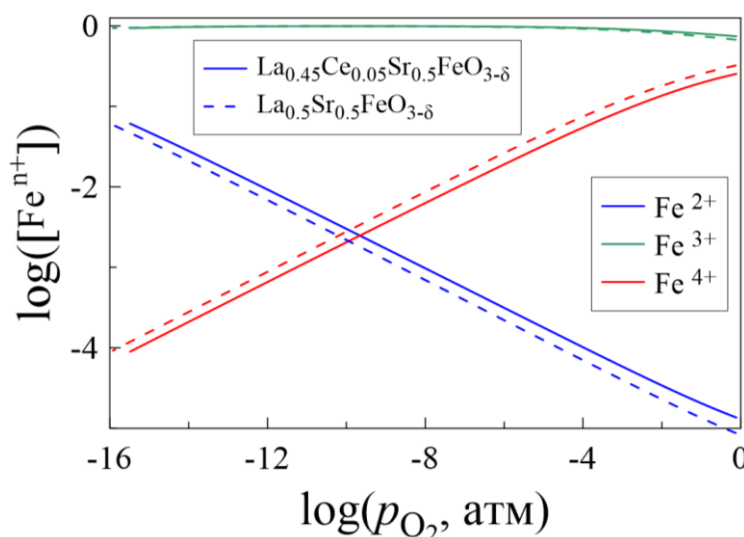


Рисунок 3. Концентрации ионов железа в различных степенях окисления в зависимости от парциального давления при температуре 950 °C. Для сравнения приведены данные для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, 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] S.S. Nikitin, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, “Impact of Cerium Content on Ion and Electron Transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, *J. Phys. Chem. C*, 125 17546-17555 (2021).
- [3] R.D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 32, 751-767 (1976).
- [4] O.V. Merkulov, R.R. Samigullin, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, “Impact of A-Site Cation Deficiency on Charge Transport in $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, *Materials*, 14, 5990 (2021).

Подвижность носителей заряда в $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

В.Д.Никонов^{1,2}, С.С.Никитин¹, М.В.Патракеев¹

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

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

The mobility of charge carriers in $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

V.D.Nikonov^{1,2}, S.S.Nikitin¹, M.V.Patrakeev¹

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

²*National Research University Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya, 20*

e-mail: vladislav.nikon@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.45

Смешанные проводники на основе феррита лантана-стронция со структурой перовскита рассматриваются как перспективные материалы для кислород-ионных транспортных мембран и электродов топливных элементов. Они обладают высокой кислород-ионной и электронной проводимостью, а также хорошей стабильностью в восстановительных условиях. Внедрение в структуру таких оксидов ещё одного элемента с переменной степенью окисления может заметно влиять на электропроводность. В данной работе исследована подвижность носителей заряда в $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ получен цитрат-нитратным методом синтеза. С помощью рентгеновской дифракции подтверждено, что феррит является однофазным и имеет структуру кубического перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Методом кулонометрического титрования измерено содержание кислорода в оксиде в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-19} – 0.5 атм при температурах 750 – 950 °С. В этих же условиях измерена электропроводность керамического образца $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ четырёхзондовым методом на постоянном токе. Плотность керамики составляла 88% от теоретической.

Результаты кулонометрического титрования использованы для моделирования равновесия дефектов и последующего расчёта концентраций ионов железа и церия, которые меняют степень окисления в результате реакций окисления железа и церия и диспропорционирования заряда на ионах железа. Первые расчеты, выполненные с использованием указанной модели равновесия дефектов, выявили значительные отклонения полученных результатов от экспериментальных данных. При построении второй модели были учтены полученные ранее результаты, согласно которым церий в подрешетке В ферритов не меняет степени окисления в экспериментальном интервале парциальных давлений кислорода. Вторая модель учитывала возможность отклонения содержания церия в подрешётке А от заданного значения в связи с его переходом в подрешетку В. Результаты расчетов, выполненных во второй модели, показали хорошее согласие с экспериментом при содержании церия в подрешетке А не 0.15, а 0.093. Концентрации железа и церия в разных степенях окисления, полученные из второй модели и представленные на рисунке 1, использованы для анализа результатов измерений электропроводности феррита.

В ферритах со структурой перовскита перенос заряда осуществляется тремя видами носителей.

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_i + \sigma_p \quad (1)$$

Здесь σ – полная проводимость феррита, σ_n , σ_i , σ_p – электронная, ионная и дырочная проводимости, соответственно. Экспериментальные данные были хорошо описаны в модели, предполагающей что ионы церия, несмотря на присутствие в оксиде в переменной степени окисления, обеспечивают пренебрежимо малое участие в переносе заряда.

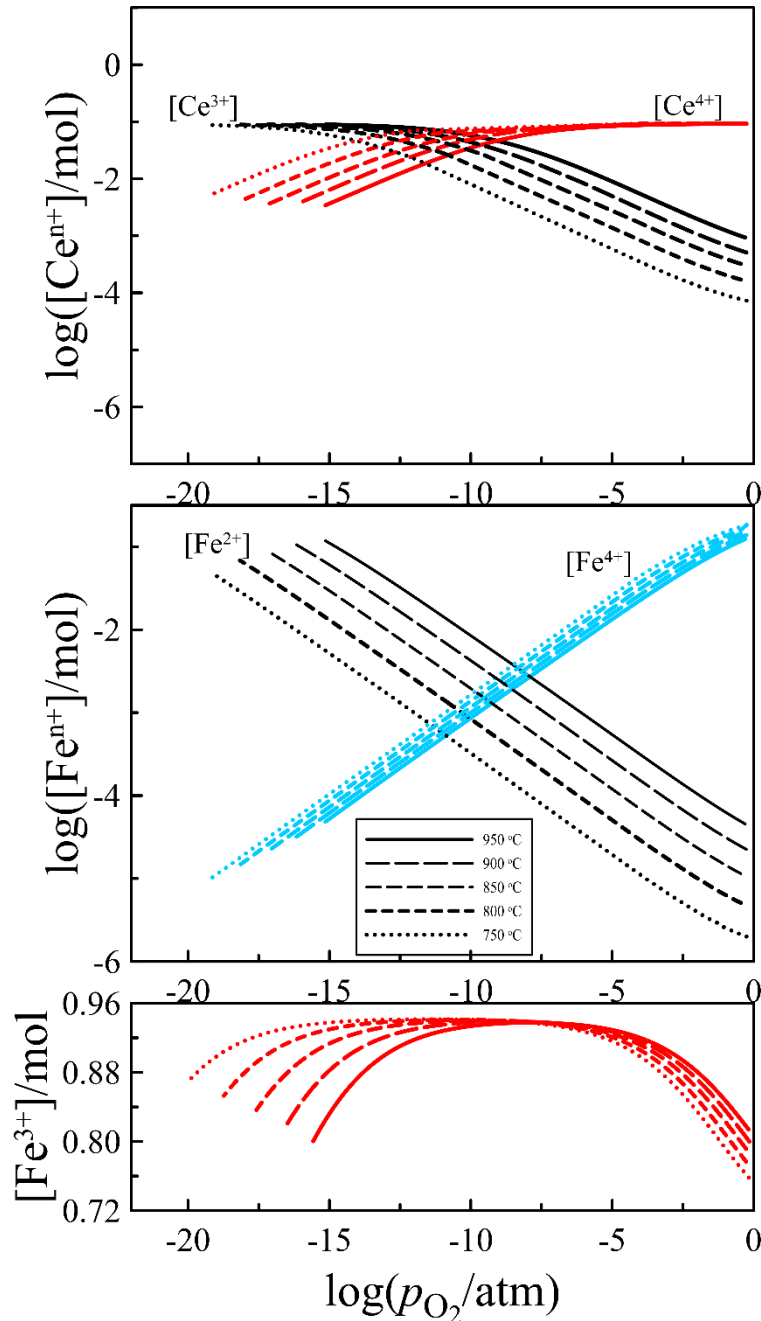


Рисунок 1. Зависимость концентрации ионов железа и церия от парциального давления кислорода.

На рисунке 2 и 3 представлены зависимости подвижности электронов и электронных дырок в $La_{0.1}Sr_{0.75}Ce_{0.15}FeO_{3-\delta}$, от парциального давления кислорода, полученные в результате модельных расчетов. Подвижность электронных дырок значительно уменьшается при понижении содержания кислорода в оксиде. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что появление кислородных вакансий разрывает связи Fe–O–Fe

по которым осуществляется перенос дырок. Подвижность электронов в среднем примерно в 20 раз меньше, подвижности электронных дырок. Такое соотношение типично для ферритов и обусловлено различием электронной конфигурации соответствующих носителей заряда.

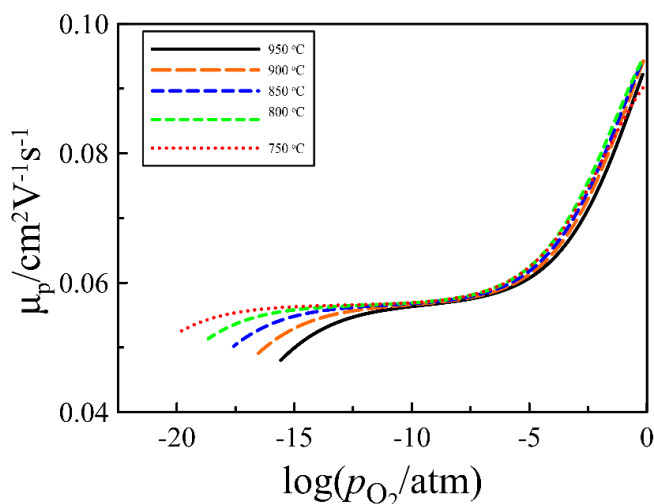


Рисунок 2. Зависимость подвижности электронных дырок от парциального давления кислорода

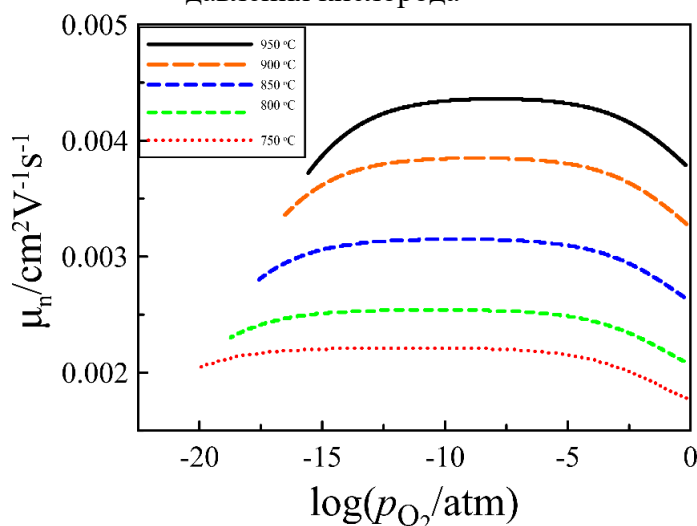


Рисунок 3. Зависимость подвижности электронов от парциального давления кислорода.

Согласно полученным результатам, ионная проводимость оксида $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 950 °C составляет 0.47 См/см, что является очень высоким значением для смешанных проводников.

Таким образом, сложный оксид $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ имеет хорошие перспективы использования в качестве электродных материалов и материалов кислородных мембран.

Данная работа была выполнена в рамках проекта научно-образовательной группы НИУ ВШЭ No.23-00-001.

Литература

[1] Nikitin S. S. et al. Impact of Cerium Content on Ion and Electron Transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ //The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Т. 125. – №. 31. – С. 17546-17555.

Влияние примеси железа на электродные реакции ванадия в ванадиевых проточных батареях

Э.А.Петухова, О.И.Истакова, Д.В.Конев, А.А.Усенко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

The effect of iron impurity on the electrode reactions of vanadium in vanadium flow batteries

E.A.Petukhova, O.I.Istakova, D.V.Konev, A.A.Usenko

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: ea.petukhova@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.46

Развитие технологий накопления энергии является неотъемлемой частью перехода к экологически чистой энергетике. В ближайшее десятилетие значительную долю рынка стационарных накопителей будут занимать вторичные электрохимические источники тока, в частности, ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ). ВПРБ обладают многими достоинствами в сравнении с перезаряжаемыми химическими источниками тока с твердым электроактивным компонентом. В число достоинств входят высокая эффективность заряда-разряда, длительный срок службы, гибкая конструкция модулей и относительно низкое воздействие на окружающую среду [1]. Однако, доля электролита в себестоимости батареи может достигать 50%. Хотя некоторые из ионов различных примесей в ванадиевом сырье не оказывают существенного влияния на характеристики ВПРБ, другие могут серьезно повлиять на стабильность электролита, производительность батареи, диапазон рабочих температур, электрохимическую кинетику [2]. Однако примесный состав сырья у разных производителей различен, а применяемые методы очистки ориентированы в основном на требования металлургии. Небольшое количество доступных в научной периодике данных о влиянии примесей указывают на то, что разработчики ВПРБ могут завышать необходимые требования по чистоте электролита, чтобы точно предотвратить возможное негативное влияние примесей на работу батареи. Таким образом, понимание природы влияния примесей, присутствующих в электролите, на характеристики ВПРБ очень важно для разработки и внедрения целевых методов очистки ванадиевого сырья от конкретных сопутствующих соединений, что существенно способствует снижению его стоимости и, следовательно, более широкой коммерциализации ВПРБ.

Для каждой примеси можно установить минимальную концентрацию, ниже которой ее негативное влияние на работу и эксплуатационные характеристики ВПРБ становится мало значимым. Эти пороговые концентрации для каждой примеси не были широко изучены в литературе и как мы полагаем, являются сильно заниженными по вышеуказанным причинам. Имеется несколько исследований по влиянию различных примесей на работу ВПРБ [3-5], но их данные ограничено применимы для решения практических задач по ряду причин. Большая часть имеющихся данных о воздействии примесей была получена только методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной модельной ячейке с неподвижным электродом, тогда как на практике ВПРБ функционируют в условиях принудительной конвекции. В основном в литературе

исследовалась кинетика реакции $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, а кинетика реакции $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ не изучена для многих примесей. Кроме того, в одном из самых подробных исследований влияния большого количества примесей [6] использовались хлоридные соли, но воздействие хлорид-ионов на электролит может быть значительным.

В настоящей работе использовался метод ВДЭ (вращающийся дисковый электрод) для изучения токов обмена как реакции $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, так и реакции $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ в присутствии примеси ионов железа (III) в виде сульфата в концентрации 10, 20 и 30 мМ, так как в неочищенном ванадиевом сырье крупных поставщиков по соединениям железа наблюдается наиболее существенное превышение.

Исследование влияния добавок железа на кинетику редокс-переходов ванадия модельных электролитах проводилось на поверхности стеклоуглеродного ВДЭ (предварительно подготовленного электрохимически) тремя методами: циклической вольтамперометрией в неподвижном растворе, стационарной вольтамперометрией для серии скоростей вращения электрода и методом спектроскопии электрохимического импеданса. Для обеих редокс пар ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ и $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) все три метода реализованы в электролитах с высоким «рабочим» общим содержанием ванадия 1.6 М при эквивалентном соотношении окисленной и восстановленной форм.

Стационарные вольтамперограммы на стеклоуглеродном ВДЭ измерялись в диапазоне скоростей вращения электрода от 1000 до 6000 об/мин. Полученные стационарные вольтамперограммы обработаны с целью устранения вклада диффузионных ограничений для определения характеристик стадии переноса заряда. Величина поляризационного сопротивления при потенциале разомкнутой цепи определена также из годографов импеданса стеклоуглеродного электрода. Таким образом, усредняя полученные несколькими методами величины стандартной константы скорости электронного переноса для редокс-пар положительного ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) и отрицательного ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) электрода, получили, что в отсутствие железа электронный перенос на отрицательном электроде в 2.2 раза медленнее такового на положительном ($1.8 \cdot 10^{-4}$ и $8.3 \cdot 10^{-5}$ см/с). Добавление сульфата железа (III) в количестве 30 мМ негативно сказывается на скорости обеих электродных реакций, замедляя электронный перенос $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ на 16, а $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ на 33% соответственно. Согласно этим данным, отрицательный электрод ВПРБ должен быть подвержен негативному влиянию примеси железа в два раза сильнее положительного.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-73-00157.

Литература

- [1] Y. Chung, C. Noh, Y. Kwon, Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery // J. Power Sources 2019. vol. 438, p. 227063.
- [2] M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, A. Mousa, Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery-A review // Chem.Sus.Chem 2016. vol.9, p. 1521–1543.
- [3] M. Ding, T. Liu, Y. Zhang, Z. Cai, Y. Yang, Y. Yuan, Effect of Fe (III) on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery // R. Soc. open sci. 2019 vol. 6, p. 181309.
- [4] M. Pahlevaninezhad, M. Pahlevani, E.P.Roberts, Effects of aluminum, iron, and manganese sulfate impurities on the vanadium redox flow battery // J. of Power Sources 2022. vol. 529, p. 231271.
- [5] H. Fei, Z. Qiang, L.U.O. Chunhui, W. Guixin, Y.A.N. Kangping, L.U.O. Dongmei, Influence of Cr 3 + concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries // Chin. Sci. Bull. 2012, vol. 57, p. 4237-4243.
- [6] J.H. Park, J.J. Park, H.J. Lee, B.S. Min, J.H. Yang, Influence of metal impurities or additives in the electrolyte of a vanadium redox flow battery // J. Electrochem. Soc. 2018. vol. 165, p. A1263–A1268.

Влияние толщины защитного никель-кобальтового покрытия на окисление стали Crofer 22 APU в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ

О.В.Пикалов, Н.В.Деменева, С.И.Бредихин

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

Effect of thickness a protective nickel-cobalt coating on the oxidation of Crofer 22 APU steel under the conditions of an SOFC cathode chamber

O.V.Pikalov, N.V.Demeneva, S.I.Bredikhin

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

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.47

В батареях твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), так же как и в батареях твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ), используются токовые коллекторы, выполняющие функции разделения газовых пространств, распределения газовых потоков и обеспечения электрического контакта 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, 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, несмотря на то, что эти стали были специально разработаны для батарей ТОТЭ/ТОЭЛЭ, они не используются без защитных покрытий, с пленки Cr₂O₃, образующейся на поверхности испаряются оксиды и гидроксиды хрома, которые вызывают отравление материал катода[2], что приводит к ухудшению характеристик батареи и последующему выходу ее из строя. Поэтому разработка защитных покрытий является актуальной задачей.

В данной работе рассмотрены никель-кобальтовые защитные покрытия с соотношением никеля и кобальта 1/1, нанесенные на подложку из стали Crofer 22 APU толщиной 1 мм. Получены значения удельного поверхностного сопротивления перехода «токовый коллектор - катод» в течении 6290 часов и 7900 часов для покрытий толщиной 26 мкм и 12 мкм, соответственно.

Нанесение проводилось в два этапа: 1) электрохимическое осаждение; 2) кратковременный диффузионный вакуумный отжиг. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа получены изображения поперечного сечения исследуемых переходов с элементным анализом вдоль линии.

На рисунке 1 представлены графики зависимости удельного поверхностного сопротивления (ASR) переходов «токовый коллектор - катод» для образцов токовых коллекторов с защитным никель-кобальтовым покрытием толщиной 12 и 26 мкм. Для образца с покрытием 12 мкм сопротивление перехода сначала увеличилось с 6 мОм·см²

до $23 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ в течении 2000 часов, затем уменьшалось до $15 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ в течении следующих 4000 часов и затем оставалось постоянным до окончания испытаний.

Для образца с покрытием толщиной 26 мкм в течении первых 2000 часов наблюдался рост сопротивления с $12 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ до $25 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, а затем в течении следующих 5000 часов увеличилось всего на $5 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$.

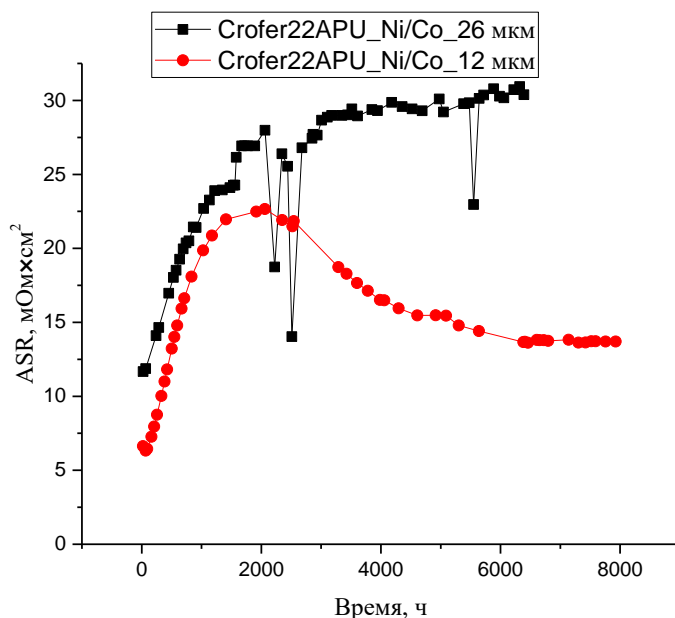


Рисунок 1. Эволюция ASR переходов «токовый коллектор - катод».

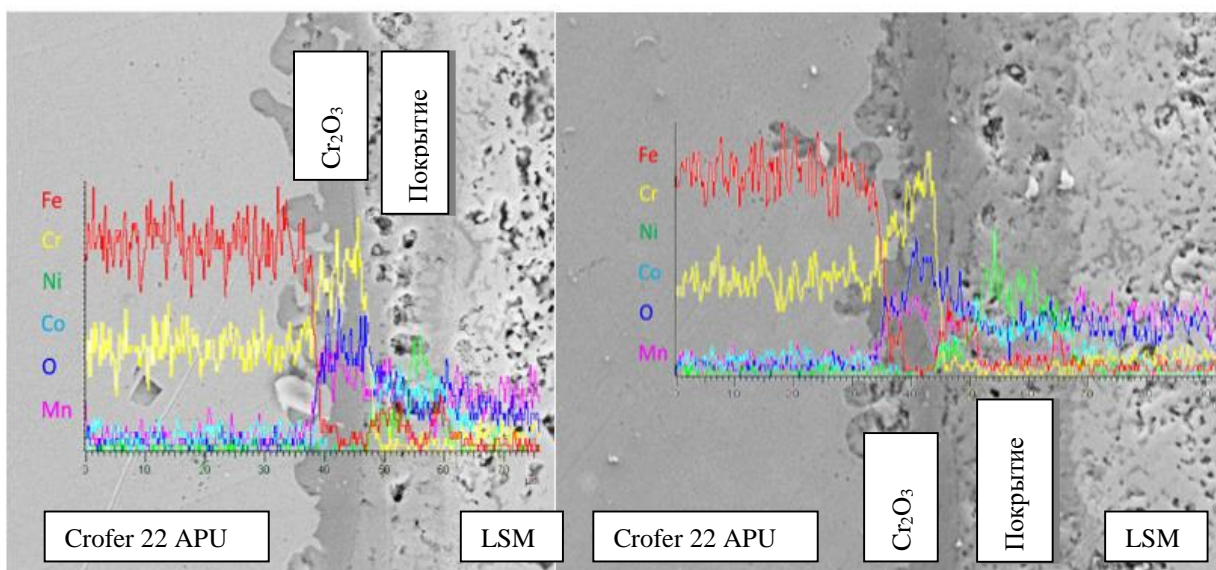


Рисунок 2. Микрофотография поперечного сечения образцов с защитным покрытием после испытаний: а) 12 мкм, б) 24 мкм.

На рисунке 2 представлены микрофотографии поперечного сечения образцов после выдержки на воздухе при 850°C в течение 7900 и 6290 часов. Как видно из рисунка, на переходе покрытие/катод – хром отсутствует, т.е. защитное покрытие выполнило свои функции. На обоих образцах за время выдержки под покрытием сформировался слой оксида хрома толщиной $\sim 9 \text{ мкм}$.

За счет взаимной диффузии компонентов покрытия и подложки, активированной кратковременным вакуумным отжигом, в процессе работы на воздухе состав покрытия

изменился с металлического Ni, Co сплава, на смесь оксидов Ni, Co, Fe, Mn. Как было показано выше такие покрытия поддерживают ASR на достаточно низком уровне и блокируют диффузию хрома к поверхности, что говорит об эффективной работе покрытия. Оптимальная толщина никель-кобальтового покрытия 12 мкм обеспечивает достаточно низкие значения сопротивления в течение 7900 часов в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ и подходит для защиты токовых коллекторов от окисления.

Литература

- [1] Crofer 22 APU – *Material Data Sheet* No. 4046. ThyssenKrupp VDM, 2010.
- [2] Kazuhiro Yamamura, Toshihiro Uehara, Shigenori Tanaka, and Nobutaka Yasuda, Oxidation Behavior of Fe-Cr Ferritic Alloy for SOFC Interconnects ZMG232G10 in Air and H₂/H₂O, *ECS Trans.*, 2013, vol. 57 (1), p. 2177.

Исследование теплофизических характеристик протонообменных мембран на основе ацетата целлюлозы с добавлением диоксида титана

A.A.Пonomareva^{1,3}, И.А.Белoусов¹, R.Ghonim², В.Е.Ситникова¹, М.В.Успенская¹

¹*Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49*

²*Advanced Technology and New Materials Research Institute (ATNMRI), City of Scientific Research and Technological Applications (SRTA-City), Universities and Researches District, New Borg El-Arab City, Alexandria, Egypt*

³*ДВФУ, 690922, Приморский край, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10*

A study of thermal and physical characteristics of proton-exchange membranes based on acetate cellulose with adding of titanium dioxide

A.A.Ponomareva¹, I.A.Belousov¹, R.Ghonim², V.E.Sitnikova¹, M.V.Uspenskaya¹

¹*ITMO university, 197101, Saint-Petersburg, Kronverkskiy av., 49*

²*Advanced Technology and New Materials Research Institute (ATNMRI), City of Scientific Research and Technological Applications (SRTA-City), Universities and Researches District, New Borg El-Arab City, Alexandria, Egypt*

³*FEFU, 690922, Primorsky Territory, Vladivostok, i. Russian, Ajax-10
e-mail: alina.a.ponomareva@gmail.com*

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.48

Топливные элементы с полимерным электролитом являются одними из наиболее перспективных типов топливных элементов, благодаря их высокой эффективности и экологической безопасности. Протонообменные мембраны представляют собой один из ключевых компонентов данного устройства. Исследования в области протонных обменных мембран для топливных элементов являются актуальными в связи с необходимостью разработки более эффективных устройств для преобразования энергии. Существующие методы получения протонообменных мембран все еще имеют определенные ограничения, такие как недостаточная устойчивость к термическому разложению и химической коррозии, а также низкая производительность. В связи с этим, синтез мембран с использованием новых материалов и модификаций является важной задачей современной науки.

В настоящее время изучается несколько разных типов протонообменных мембран с добавлением различного количества модификаторов:

- композитные мембраны из ацетата целлюлозы с добавлением диоксида титана [1];
- композитные мембраны из сульфированного ацетата целлюлозы [2].

Первый тип является наиболее перспективным, так как диоксид титана улучшает механические свойства мембран, которые необходимы для практического использования топливных элементов в условиях тряски и повышенных температур.

В этой работе исследованы полимерные мембраны, полученные по растворяющей технологии с применением ацетата целлюлозы (АЦ). Диоксид титана использовался в качестве допанта. Для получения растворов был использован ацетон в качестве растворителя. Синтез проводился по двухступенчатой технологии с последующим термостатированием разлитых мембран при температуре 50°C в течение 24 часов. В таблице 1 представлены соотношения реагентов, толщина полученных пленок и результаты визуальной оценки полученных образцов. Данные приведены по результатам трёх измерений.

Все полученных образцы обладали прозрачностью, прочностью, эластичностью и держали форму на протяжении длительного времени. Типичный вид полученных мембран представлен на рисунке 1.

Таблица 1. Характеристики полученных полимерных мембран на основе ацетата целлюлозы.

№ п/п	Масса TiO_2 , мг	10 мас% раствора АЦ, мл	Средняя толщина, мм	Внешний вид
Образец 1	-	24	0,150±0,005	Однородная, прозрачная
Образец 2	0,6	24	0,163±0,008	Однородная, прозрачная
Образец 3	1,2	24	0,164±0,008	Однородная, прозрачная

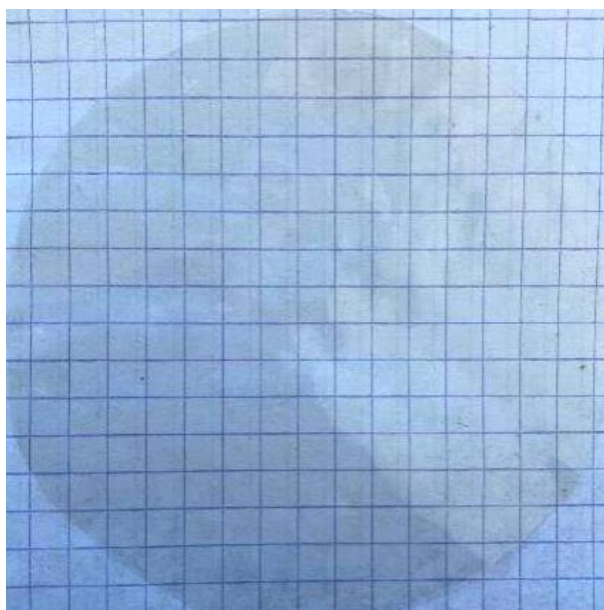


Рисунок 1. Мембрана, полученная в соответствии с составом образца №3.

В ходе работы проведен термомеханический и термогравиметрический анализ, а также инфракрасная (ИК) спектроскопия. Выполнены расчеты и определены характеристические параметры такие как: температура испарения и энергия активации летучих компонентов, температура и энергия активации неизотермического разложения, параметры поведения вязкоупругого материала по модели Бюргерса; по ИК-спектроскопии выявлено, что частицы диоксида титана не оказывают влияния на химические свойства мембран.

Расчет энергии активации неизотермического распада мембраны с использованием термогравиметрического анализа проводился с применением трех моделей, используя уравнение первого порядка, уравнение Рогинского–Шульца–Тодеса–Мампела и уравнение Праута–Томкинса. При этом последнее из перечисленных показало наилучший коэффициент детерминации для результатов расчёта, поэтому именно это уравнение применялось для оценки энергии активации всех образцов. Обнаружено, что при большей концентрации диоксида титана энергия активации неизотермического разложения выше, что говорит о лучшей термостойкости.

По данным термомеханического анализа определено, что в вязкоупругих мембранах из ацетата целлюлозы преобладает мгновенный модуль упругости над модулем вязкости. При этом относительная деформация тем меньше, чем больше диоксида титана.

Литература

- [1] R.E. Khalifa, A.M. Omer, M.H. Abd Elmageed, “Titanium Dioxide/Phosphorous-Functionalized Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes for DMFC Applications: Enhancing Properties and Performance”, *ACS Omega*, 6 (27), 17194–17202 (2021).
- [2] M.S. Mohy Eldin, M.H. Abd Elmageed, A.M. Omer, T.M. Tamer, M.E. Yossuf, and R.E. Khalifa, “Novel proton exchange membranes based on sulfonated cellulose acetate for fuel cell applications: Preparation and characterization,” *Int J Electrochem Sci*, 11 (12), 10150–10171 (2016).

Катализаторы конверсии углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках

Д.И.Потемкин, А.Б.Шигаров, В.Н.Рогожников, В.А.Собянин, П.В.Снытников

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

Catalysts for hydrocarbon conversion into syngas for energy-related applications

D.I.Potemkin, A.B.Shigarov, V.N.Rogozhnikov, V.A.Sobyanin, P.V.Snytnikov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Ac. Lavrentieva, 5

e-mail: potema@catalysis.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.49

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).

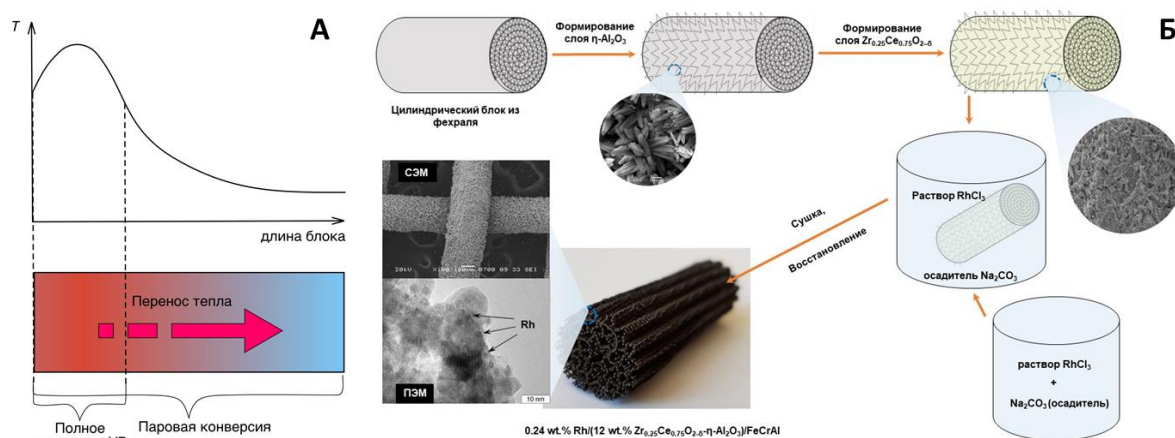


Рисунок 1. Типичный температурный профиль в слое катализатора для реакций частичного окисления и автотермической конверсии УВ (А). Схема приготовления композитного Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl катализатора конверсии УВ (Б).

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 - Al_2O_3 и затем по методу Байера наносили покрытие η - Al_2O_3 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]. Показаны высокая активность, стабильность работы и устойчивость к зауглероживанию композитных катализаторов в условиях реакций. Предложены математические модели реакций с учетом процессов тепло- и массопереноса [3]. 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.

Исследована кинетика реакций превращения УВ на Pt- и Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - η -Al₂O₃/FeCrAl катализаторах. Предложены математические модели процессов и проведено моделирование эффективности работы блоков различной формы в конверсии дизельного топлива и природного газа. Показано, что основной проблемой с которой необходимо «бороться» является температура горячей точки в начальной части каталитического блока, которая может быть снижена путем выбора оптимальной геометрии блока, увеличения теплопроводности катализатора и увеличением активности в паровой конверсии УВ. Наиболее эффективно применять блоки «блинообразной» формы малой длины и большой ширины, которые наиболее эффективны в адиабатических условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 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] Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2020 V. 45. P. 26197-26205.
- [3] Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2020. V. 150. P. 107876.

Структурированные катализаторы конверсии батнола-1 в синтез-газ для питания твердооксидных топливных элементов

В.Н.Рогожников, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Проспект академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск 630090, Россия*

Structured catalysts for the conversion of batnol-1 into synthesis gas for powering solid oxide fuel cells

V.N.Rogozhnikov, P.V.Snytnikov, D.I.Potemkin

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090, Russia

rvn@catalysis.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.50

Возрастающее потребление человечеством электроэнергии приводит к развитию электроэнергетики, что, в первую очередь, связано с повышением КПД энергоустановок, и это стало причиной разработки и создания электрогенераторов на основе топливных элементов, которые, в зависимости от вида элемента, используют в качестве топлива водород или синтез-газ. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [1–5] интересны с практической точки зрения, так как обладают высоким КПД и допускают применение в качестве топлива не только чистый водород, как в случае полимерных топливных элементов (ПОМТЭ) водород, так и синтез-газ (или по-другому водородсодержащий газ), получение которого возможно из различных органических источников, таких как углеводороды или кислородсодержащие органические соединения (к примеру, спирты) путем паровой, автотермической или воздушной конверсии (парциальное окисление). В последнее время, использование возобновляемых топливных ресурсов, таких как биоэтанол, в состав которого входят этанола, изопропанол, бутанол и ацетон, привлекает все большее внимание в качестве перспективного источника водорода, в частности, для питания топливных элементов.

Водородсодержащий газ получают путем проведения соответствующих процессов в специальных устройствах – риформерах, ключевым элементом которых являются катализаторы. Катализатор обеспечивает ряд параметров процесса конверсии исходного топлива, в том числе эффективность, степень превращения исходного топлива, состав продуктов реакции и срок службы устройства. Способы конверсии исходного топлива можно разделить на три типа: эндотермический (паровая и углекислотная конверсии), термонейтральный (автотермическая конверсия) и экзотермический (парциальное окисление). Ключевой особенностью проведения конверсии является необходимость обеспечить тепло и массоперенос по слою катализатора. Для достижения этих целей хорошо подходят структурированные катализаторы на основе теплопроводящих подложек [6,7] с нанесенным носителем активного компонента и активным компонентом в роли которого выступают металлы платиновой группы.

В данной работе проведено исследование структурированных катализаторов Rh, Ru, Pt, Pd, Ni, Co – содержащих, нанесенных на структурированную подложку из фехралевого сетки с $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-x}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ в процессе парового и автотермического риформинга бутанола-1, как одного из компонентов возобновляемого растительного сырья.

Проведены сравнительные испытания катализаторов, выбраны наиболее активные составы катализаторов и проведены ресурсные испытания катализаторов в процессах парового и автотермического риформинга бутанола-1 в синтез-газ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-00208.

Литература

- [1] Geng J. et al. Enhanced stability of co-reforming diesel and methanol into hydrogen-enriched gases for solid oxide fuel cell application // J. Power Sources. Elsevier, 2023. Vol. 564. P. 232830.
- [2] Zainon A.N. et al. Challenges in using perovskite-based anode materials for solid oxide fuel cells with various fuels: a review // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2023.
- [3] Erilin I.S. et al. Aerosol deposition of anode functional layer for metal-supported solid oxide fuel cells // Mater. Lett. North-Holland, 2022. Vol. 306. P. 130924.
- [4] Subotić V. et al. Applicability of the SOFC technology for coupling with biomass-gasifier systems: Short- and long-term experimental study on SOFC performance and degradation behaviour // Appl. Energy. 2019. Vol. 256. P. 113904.
- [5] Agarkova E.A. et al. Processing of manganite-based contact layers for stacking of planar solid oxide fuel cells // Mater. Lett. North-Holland, 2022. Vol. 309. P. 131462.
- [6] Pauletto G. et al. FeCrAl as a Catalytic Support // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120. P. 7516–7550.
- [7] Shoynkhorova T.B. et al. Composite Rh/Zr_{0.25}Ce_{0.75}O₂- Δ - η -Al₂O₃/Fecralloy wire mesh honeycomb module for natural gas, LPG and diesel catalytic conversion to syngas // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 20. P. 9941–9948.

Структура и протонная проводимость частиц типа ядро-оболочка на основе полисурьмяной кислоты

Е.Д.Рубцова, Ф.А.Ярошенко, Ю.А.Лупицкая, М.А.Корниенко, В.А.Бурмистров

ФГБОУ ВО, 454001, Челябинск, Челябинская обл., ул. Братьев Кашириных, д.129

Structure and proton conductivity of core-shell particles based on polyantimony acid

E.D.Rubtsova, F.A.Yaroshenko, Yu.A.Lupitskaya, M.A.Kornienko, V.A.Burmistrov

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Chelyabinsk State University" (FSBEI HE "CSU"), 454001, Chelyabinsk, Chelyabinsk region, Bratev Kashirinych, 129

e-mail: fyaroshenko@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.51

Перфторированные мембраны типа Нафийон (отечественный аналог МФ-4СК) используемые в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ) имеют ряд достоинств (хорошие химическая стойкость, протонная проводимость и др.), однако присутствуют и недостатки (падение проводимости при низкой влажности и высокой температуре). Одним из способов устранения имеющихся недостатков, создание органико-неорганических композиционных мембран модифицированных гетерополикислотами (фосфорно-вольфрамовой и др.) [1] или гидратированными оксидами (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , а также наноалмазами [2]) и повысить рабочую температуру НТЭ до 120°C .

При этом наилучшие значения протонной проводимости композиционных мембран наблюдаются при модифицировании гетерополикислотами [3], которые в процессе работы НТЭ вымываются, в связи с их хорошей растворимостью в воде, что приводит к падению протонной проводимости композиционных мембран и снижению характеристик мембранно-электродного блока НТЭ в целом. Перспективным является поиск твердых гетерополи- или поликислот с низкой растворимостью в воде. К таким кислотам относится полисурьмяная кислота (ПСК), достаточно хорошо исследованная на сегодняшний день, показано, что введение ПСК в полимерную матрицу (поливиниловый спирт и МФ-4СК) приводит к росту протонной проводимости композиционных мембран). Однако при нагревании композиционных мембран на основе ПСК выше 60°C наблюдается небольшое снижение протонной проводимости, связанное с процессами дегидратации ПСК. Модификация поверхности частиц ПСК диоксидом кремния позволила бы повысить температурный интервал начала дегидратации ПСК. В связи этим была поставлена цель получить частицы типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO_2 .

Синтез частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO_2 проводили путем приливания равных объемов суспензии ПСК и 5% раствора силиката натрия. Суспензию ПСК получали по известной методике, путем гидролиза в избытке воды предварительно окисленной азотной кислотой треххлористой сурьмы. Водородную форму частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и SiO_2 получали путем выдержки полученных ранее частиц в концентрированной соляной кислоте в течение 3 суток. Затем отмывали полученную суспензию от хлорид ионов до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили при температуре 110°C в течение часа. Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance в интервале 2θ от 10 до

80. Электронно-микроскопические изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Исследование внутренней структуры полученных образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JEM-2100. Исследования протонной проводимости проводили на импедансметре Elins Z-1500J в стеклянной ячейке с графитовыми электродами в интервале температур 100 – 200⁰С.

Фазовый анализ полученных частиц показал, что после отмывания в концентрированной соляной кислоте образец представляет собой водородную форму ПСК (рис. 1).

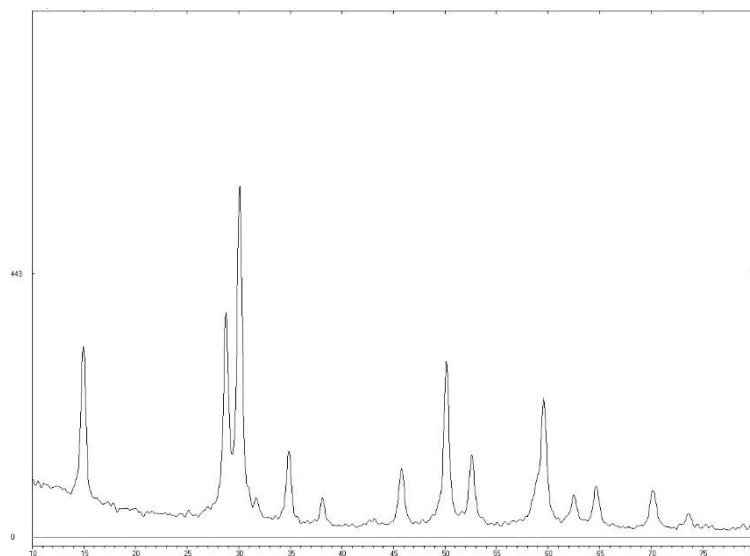


Рисунок 1. Рентгенограмма частиц типа «ядро-оболочка» на основе ПСК и SiO₂.

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 2), что образец состоит из сферических частиц, размер которых варьируется в интервале от 20 до 200 нм с четкой контрастной границей между частицами. Энергодисперсионный анализ показал равномерное распределение ионов сурьмы, кремния и кислорода по поверхности образца.

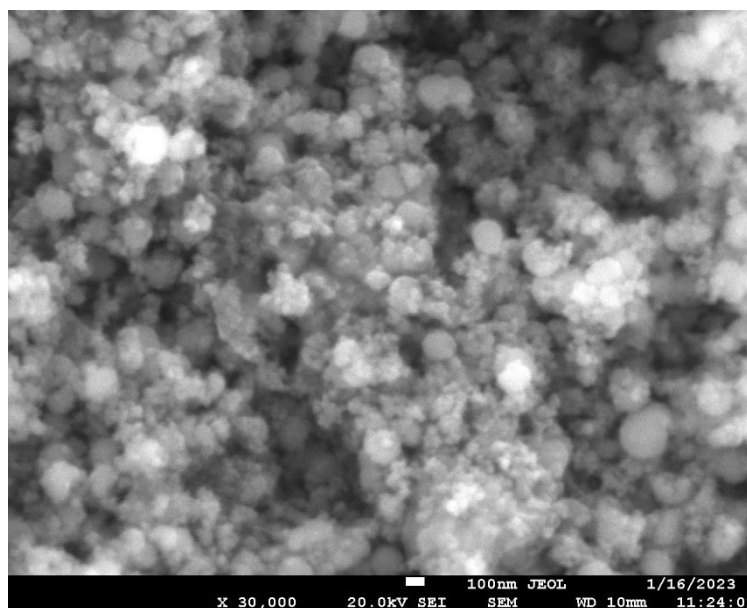


Рисунок 2. РЭМ-изображения частиц типа «ядро-оболочка» на основе ПСК и SiO₂.

На снимках, полученных с просвечивающего микроскопа, виден фазовый контраст (рис. 3), области темного контраста представляют собой частицу ПСК, размером 60 – 80 нм, состоящую из нескольких сросшихся монокристаллов, об этом свидетельствует наличие линий (атомных плоскостей) параллельных друг другу. В областях светлого контраста отсутствуют линии атомных плоскостей, что указывает на присутствие аморфной фазы поликремниевой кислоты на поверхности частиц ПСК, так называемой оболочки, толщина которой до 20 нм.

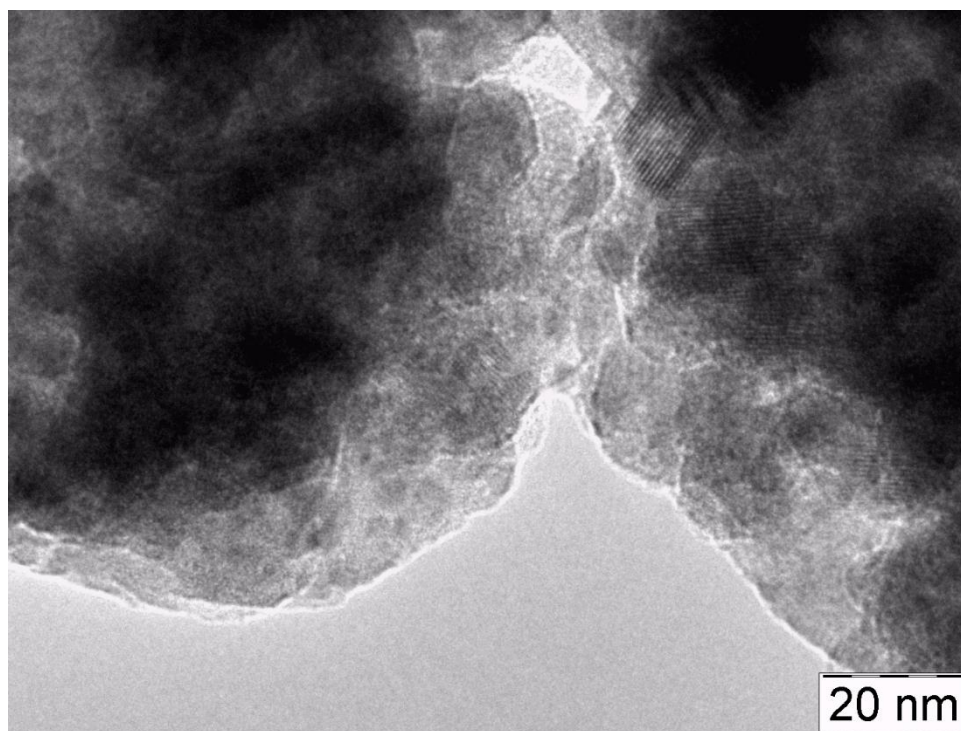


Рисунок 3. ПЭМ-изображения частиц типа «ядро-оболочка» на основе ПСК и SiO₂.

Годографы импеданса представляют собой дугу полуокружности в области высоких частот, переходящую в диффузионную шпору в области низких частот. Радиус полуокружности с увеличением температуры уменьшается. Эквивалентная схема замещения, состоящая из параллельного соединения сопротивления и емкости шунтированные элементом СРЕ, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

В докладе приводится сравнение величин протонной проводимости ПСК и частиц типа «ядро-оболочка» на основе ПСК и SiO₂ (в натриевой и водородной форме).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00140.

Литература

- [1] А.К. Осипов, И.А. Прихно, А.Б. Ярославцев «Ионный перенос в гибридных мембранах на основе перфторсульфополимеров», Мембраны и мембранные технологии, Т. 8, № 6, 406 – 410, (2018).
- [2] Ю.В. Кульвеллис, О.Н. Примаченко, И.В. Гофман, А.С. Одинокоев, А.В. Швидченко, Е.Б. Юдина, Е.А. Мариненко, В.Т. Лебедев, А.Я. Вуль «Модификация механизма протонной проводимости перфторированного мембранного сополимера при помощи наноалмазов», Известия академии наук, серия химическая, № 9, 1713 – 1717, (2021).
- [3] I.A. Stenina, A.V. Yaroslavtsev “Ionic mobility in ion-exchange membranes”, Membranes, vol. 11, N 3, 198, (2021).

Электрофоретическое формирование электролитных мембран ТОТЭ на основе $\text{CeO}_2/\text{BaCeO}_3$ с добавками Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 на никель-керметных анодах

Д.С.Русакова¹, И.А.Павлова¹, Л.В.Ермакова², Е.Ю.Пикалова^{1,3}, Е.Г.Калинина¹

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

²*ИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91*

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

Electrophoretic Formation of $\text{CeO}_2/\text{BaCeO}_3$ SOFC Electrolyte Membranes with Co_3O_4 , TiO_2 and Al_2O_3 Additives on Nickel-Cermet Anodes

D.S.Rusakova¹, I.A.Pavlova¹, L.V.Ermakova², E.Yu.Pikalova^{1,3}, E.G.Kalinina¹

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

²*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620108, Yekaterinburg, Pervomaiskaya, 91*

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

e-mail: rusakova@iep.uran.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.52

Актуальным направлением развития водородной энергетики является разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Главной задачей является повышение эффективности работы ячеек ТОТЭ, что возможно достичь путем применения материалов, работающих в диапазоне температур от 600 до 750°C. В этом отношении перспективным электролитом является диоксид церия, допированный самарием $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) [1]. Эффективным и недорогим методом формирования тонкопленочных покрытий является электрофоретическое осаждение (ЭФО), которое позволяет использовать порошки различных составов и дисперсности, обладает высокой скоростью осаждения и не требует применения высокотехнологичного оборудования [2]. Одной из особенностей данного метода является проведение высокотемпературного спекания для формирования газоплотной мембраны электролита. Известно применение спекающих добавок оксидов металлов для электролита SDC, что позволяет снизить температуру спекания [3]. В настоящей работе проведено исследование формирования пленок электролита на основе SDC, модифицированного Al_2O_3 , TiO_2 и Co_3O_4 , методом ЭФО на несущих анодных подложках $\text{NiO-BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$ (NiO-BCS), изучено влияния модифицирующих добавок оксидов металлов на морфологию спеченных покрытий и электрохимические характеристики ячеек ТОТЭ.

Пористые анодные подложки NiO-BCS получали прессованием коммерческого порошка NiO (Вектон, Россия, 98.4 вес.%) и BCS, синтезированного цитратно-нитратным методом, в равном весовом соотношении с добавлением 20 вес.% крахмала в качестве порообразователя с последующим предварительным спеканием при температуре 1200 °C, 4 ч. Пористость подложек составила 47%. Для приготовления суспензий использовали базовый порошок SDC_micro ($S_{\text{БЭТ}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный цитратно-нитратным методом. По данным электронной микроскопии, порошок SDC_micro состоял из нерегулярных агрегатов размером ~ 2-4 мкм. Порошок SDC_nano ($S_{\text{БЭТ}} = 83 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный методом лазерного испарения с последующей конденсацией, использовали в качестве добавки для стабилизации суспензий. В качестве модифицирующих спекающих добавок использовали нанопорошок Al_2O_3

($S_{БЭТ} = 42 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный электрическим взрывом Al-проволоки, и коммерческий нанопорошок TiO_2 (Evonik, Германия, 99.5 вес.%) ($S_{БЭТ} = 45 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы SDC_nano, Al_2O_3 и TiO_2 имели форму, близкую к сферической. Внесение добавки Co_3O_4 проводили путем гомогенизации порошка SDC_micro в агатовой ступке с применением раствора нитрата кобальта. После чего проводили отжиг полученного порошка при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты РФА порошков SDC_micro, SDC_nano, Al_2O_3 и TiO_2 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты РФА порошков SDC_micro, SDC_nano, Al_2O_3 и TiO_2

Порошок	Тип решетки, пространственная группа, содержание фазы	Параметры решетки
SDC_micro	Кубическая, Fm-3m (225)	$a = 5.431(1) \text{ \AA}$
SDC_nano	Кубическая, Fm-3m (225)	$a = 5.439(3) \text{ \AA}$
Al_2O_3	Кубическая, Fd-3m ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) – 15 вес.%	$a = 7.919(8) \text{ \AA}$
	Орторомбическая, P222 ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) – 85 вес.%	$a = 7.934(8) \text{ \AA}$, $b = 7.956(8) \text{ \AA}$, $c = 11.711(8) \text{ \AA}$
TiO_2	Тетрагональная (рутил), P42/mnm (136) – 12 вес.%	$a = 4.594(4) \text{ \AA}$, $c = 2.959(2) \text{ \AA}$
	Тетрагональная (анатаз), I41/amd (141) – 88 вес.%	$a = 3.786(2) \text{ \AA}$, $c = 9.507(5) \text{ \AA}$

Суспензии на основе электролитного материала SDC_micro, модифицированного 2 мол.% Co_3O_4 , 2 мол.% TiO_2 и 5 мол.% Al_2O_3 , готовили в смешанной дисперсионной среде изопропиловый спирт/ацетилацетон (70/30 об.%) с последующей ультразвуковой обработкой в течение 125 мин (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия). Были проведены исследования электрокинетического дзета-потенциала суспензий методом электроакустического анализа (DT-300, Dispersion Technology, США). Суспензии на основе базового порошка SDC_micro, модифицированного Co_3O_4 и TiO_2 , характеризовались низким значением дзета-потенциала, который составил +3 мВ. Введение 10 вес.% SDC_nano позволило увеличить дзета-потенциал до +18 мВ. Для суспензии SDC_micro с добавкой Al_2O_3 путем внесения наночастиц SDC_nano удалось повысить дзета-потенциал с +16 до +22 мВ. Были проведены эксперименты по ЭФО из модифицированных суспензий на модельный электрод (Ni-фольга). Установлено, что осаждение из базовой суспензии SDC_micro с добавкой Co_3O_4 не происходило (рисунок 1 а). Введение 10 вес.% SDC_nano способствовало формированию покрытия SDC- Co_3O_4 (рисунок 1 б). В случае осаждения из суспензий SDC_micro с добавками TiO_2 и Al_2O_3 покрытия характеризовались возникновением неоднородностей, тогда как при внесении в суспензии SDC_nano удалось сформировать сплошной слой SDC- Al_2O_3 (рисунок 1 в, г). Вероятно, механизм стабилизации суспензий на основе порошка SDC_micro с помощью наночастиц SDC_nano заключается в образовании слоя высокозаряженных наночастиц вокруг микрочастиц SDC_micro, что способствует формированию эффективного заряда на частицах и оказывает влияние на стабильность суспензии.



Рисунок 1. Фото ЭФО-покрытий, полученных из суспензий на основе SDC_micro: (а) - Co_3O_4 без SDC_nano; (б) - Co_3O_4 с SDC_nano; (в) - Al_2O_3 без SDC_nano; (г) - Al_2O_3 с SDC_nano.

Формирование мембран SDC-Co₃O₄, SDC-TiO₂ и SDC-Al₂O₃ толщиной до 30 мкм на анодных подложках NiO-BCS проводили методом ЭФО из модифицированных суспензий с последующим спеканием при температуре 1450 °С, 5 ч. По данным электронной микроскопии, в результате спекания во всех случаях образовались газоплотные мембраны с размером зерен до 10 мкм (рисунок 2). По данным EDX-анализа, в мембранах SDC-Co₃O₄, SDC-TiO₂ и SDC-Al₂O₃ был обнаружен барий, что, вероятно, обусловлено диффузией бария из анодной подложки NiO-BCS в покрытие SDC с образованием композитной мембраны SDC-BCS на основе фаз допированного диоксида церия и церата бария.

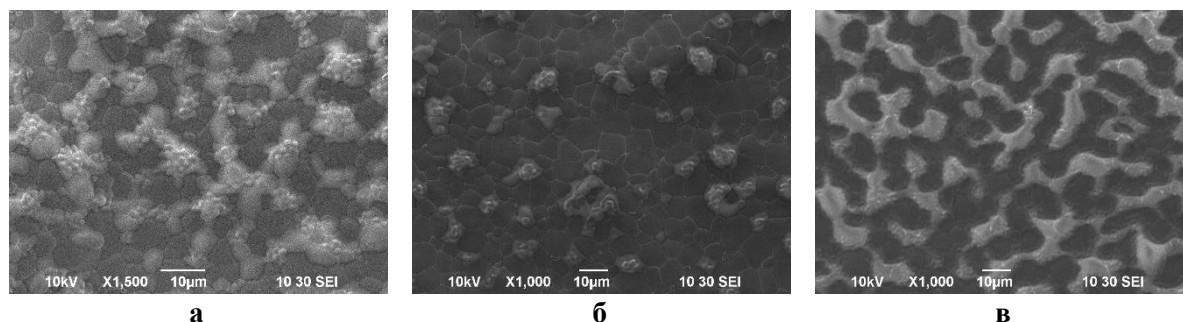


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности электролитной мембраны (1450 °С, 5 ч): (а) SDC-Co₃O₄; (б) SDC-TiO₂; (в) SDC-Al₂O₃.

Для проведения электрохимических измерений на катодную сторону ячеек ТОТЭ Pt/SDC-Co₃O₄/NiO-BCS, Pt/SDC-TiO₂/NiO-BCS и Pt/SDC-Al₂O₃/NiO-BCS был нанесен Pt электрод. Показано, что энергия активации мембраны SDC-Co₃O₄ и SDC-Al₂O₃ составляла 0.62 и 0.67 эВ, соответственно, и была близка к энергии активации электролита SDC. Для мембраны SDC-TiO₂ энергия активации была ниже и составляла 0.42 эВ, что соответствовало энергии активации электролита на основе BCS. Были получены температурные зависимости напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и максимальной удельной мощности. Установлено, что значение НРЦ для ячеек ТОТЭ Pt/SDC-Co₃O₄/NiO-BCS, Pt/SDC-Al₂O₃/NiO-BCS и Pt/SDC-TiO₂/NiO-BCS достигает 1.06–0.92 В при температурах 650–750 °С, что связано с эффектом блокирования тока утечки за счет образований композитной мембраны SDC-BCS. Значения удельной мощности для ячеек ТОТЭ Pt/SDC-Co₃O₄/NiO-BCS, Pt/SDC-TiO₂/NiO-BCS и Pt/SDC-Al₂O₃/NiO-BCS составили 101 мВт/см², 122 мВт/см² и 125 мВт/см² при температуре 750 °С, соответственно.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда № 22-23-00066, <https://rscf.ru/project/22-23-00066/>.

Литература

- [1] E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, V.I. Maragou, A.K. Demin, V.N. Strekalovsky, P.E. Tsiakaras «CeO₂ based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.36, N10, 6175–6183, (2011).
- [2] E.G. Kalinina, E.Yu. Pikalova «New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology: theoretical approaches, experimental solutions and development prospects», *Russian Chemical Reviews*, vol.88, 1179, (2019).
- [3] J. Zolhafizi, M. Azham Azmi, H.A. Rahman, H. Zakaria, S. Hassan, S. Mahzan, A. Ismail, A.M.T. Ariffin, M.F. Tukimon, U.A. Yusof, N.A. Baharuddin «Samarium Doped Ceria (SDC) Electrolyte Modification by Sintering Aids Addition to Reducing Sintering Temperature: A Review», *Jurnal Kejuruteraan*, vol.35, N1, 65–76, (2023).

Структура и физические свойства керамик, изготовленных методом одноосного прессования порошков из плавленных твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$

**М.А.Борик¹, Е.М.Бузаева², А.В.Кулебякин¹, В.М.Кяшкин², Н.А.Ларина²,
Е.Е.Ломонова¹, Ф.О.Милович^{3,4}, В.А.Мызина¹, А.В.Нежданов⁵, П.А.Рябочкина²,
Н.Ю.Табачкова^{1,3}, Е.И.Чернов⁶**

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

²Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68

³НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, пр. Ленина, 4

⁴Московский политехнический университет, 107023, г. Москва, ул. Большая
Семеновская, 38

⁵Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

⁶Научно-производственное предприятие АО «ЭКОН», 249037, г. Обнинск, ул. Лесная, 9

Structure and physical properties of ceramics produced by uniaxial compaction
of powders of fused $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ and $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$ solid solutions

**M.A.Borik¹, E.M.Buzaeva², A.V.Kulebyakin¹, V.M.Kyashkin², N.A.Larina²,
E.E.Lomonova¹, F.O.Milovich^{3,4}, V.A.Myzina¹, A.V.Nezhdanov⁵, P.A.Ryabochkina²,
N.Yu.Tabachkova^{1,3}, E.I.Chernov⁶,**

¹Prokhorov General Physics Institute of RAS, 11999, Moscow, Vavilova st., 38

²National Research Ogarev Mordovia State University, 430005, Saransk, Bolshevistskaya st.,
68

³National University of Science and Technology «MISIS», 119049, Moscow, Leninskiy ave., 4

⁴Moscow Polytechnic University, 107023, Moscow, Bolshaya Semyonovskaya str., 38

⁵National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950, Nizhny
Novgorod, Gagarin ave., 23

⁶Research and Production Enterprise JSC «ECON», 249037, Obninsk, Lesnaya st., 9

e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.53

Твердые растворы на основе стабилизированного диоксида циркония в настоящее время являются востребованными для практического применения в качестве материалов твердых электролитов для различных электрохимических устройств [1-3]. Это обусловлено их высокой кислородно-ионной проводимостью при повышенных температурах.

Чаще всего твердые электролиты изготавливаются в виде мембран с использованием различных керамических технологий [4-6]. Выбор метода синтеза и условий процесса изготовления имеет большое значение для получения керамических материалов с заданными структурными, физико-механическими и электропроводящими свойствами, поскольку они оказывают существенное влияние на микроструктуру материала.

В настоящей работе был реализован метод изготовления образцов керамик $(ZrO_2)_{0,909}(Y_2O_3)_{0,09}(Eu_2O_3)_{0,001}$, $(ZrO_2)_{0,909}(Sc_2O_3)_{0,09}(Eu_2O_3)_{0,001}$ и $(ZrO_2)_{0,899}(Sc_2O_3)_{0,10}(Eu_2O_3)_{0,001}$ из порошков, полученных при размоле плавленных твердых растворов аналогичного состава, полученных направленной кристаллизацией расплава в холодном

контейнере. Формование образцов осуществлялось методом одноосного прессования с последующим спеканием в атмосфере воздуха в течение двух часов при температуре 1680 °С. Выбор составов был обусловлен результатами наших предыдущих исследований [7, 8], в которых была изучена зависимость ионной проводимости монокристаллов твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 от концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 и Sc_2O_3 соответственно.

Проведен сравнительный анализ структуры, фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик полученных керамических образцов.

Результаты исследования фазового состава, полученные методом рентгеновской дифракции, позволяют утверждать, что все образцы являются однофазными и обладают кубической структурой типа флюорита. Для керамики $(ZrO_2)_{0,909}(Y_2O_3)_{0,09}(Eu_2O_3)_{0,001}$ параметр кристаллической решетки a составляет 5,1381(3) Å, а для керамик $(ZrO_2)_{0,909}(Sc_2O_3)_{0,09}(Eu_2O_3)_{0,001}$ и $(ZrO_2)_{0,899}(Sc_2O_3)_{0,10}(Eu_2O_3)_{0,001}$ порядка 5,087 Å соответственно. Стоит отметить, что фазовый состав исходных порошков $(ZrO_2)_{0,899}(Sc_2O_3)_{0,10}(Eu_2O_3)_{0,001}$ отличался многофазностью.

Спектрально-люминесцентные свойства полученных керамик были изучены методом оптической спектроскопии. Сравнительный анализ спектров люминесценции ионов Eu^{3+} в твердых растворах керамических и монокристаллических образцов одинакового состава не выявил существенных различий, что свидетельствует об идентичности их локальной структуры.

Следует отметить, что анализ спектров люминесценции всех образцов керамик выявил наличие неконтролируемой примеси в виде твердого раствора Cr_2O_3 - Al_2O_3 , появление которой связано с технологическими условиями их синтеза. Показано, что данная примесь имеет неравномерное распределение и локализуется на поверхности керамик в виде отдельных включений.

Для всех образцов керамик проведены измерения ионной проводимости.

Литература

- [1] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 72. – P.141-337.
- [2] Y. Mansilla, M. Arce, C. Gonzalez Oliver, H. Troiani, A. Serquis. Synthesis and characterization of ZrO_2 and YSZ thin films // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 14. – P. 92-95.
- [3] J.W. Fergus. Electrolytes for solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 162. – P. 30-40.
- [4] J. Dou, H. Li, L. Xu, L. Zhang, G. Wang. Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties // *Rare Metals*. – 2009. – V. 28. – P. 372-377. doi: 10.1007/s12598-009-0074-7
- [5] M. Shukla, S. Ghosh, N. Dandapat, A.K. Mandal, V.K. Balla. Comparative Study on Conventional Sintering with Microwave Sintering and Vacuum Sintering of Y_2O_3 - Al_2O_3 - ZrO_2 Ceramics // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – P. 71-78.
- [6] B.S. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica, O.R. Vasile, L. Curechiu, R. Scurtu, E. Vasile, R. Trusca, L. Pall, V. Aldica. Microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 2535-2543.
- [7] M.A. Borik, D.M. Zaharov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, N.A. Larina, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Y. Tabachkova, N.V. Andreev, A.S. Chislov. Single crystal solid state electrolytes based on yttria, ytterbia and gadolinia doped zirconia // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 277. – P. 12549.
- [8] A.V. Kulebyakin, M.A. Borik, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, E.A. Skryleva, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. Structural characteristics of melt-grown $(ZrO_2)_{0,99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0,01}$ solid solution crystals and their effect on ionic conductivity // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. – V. 547. – P. 125808.

Энергетическая установка на основе водородных топливных элементов для маневрового локомотива

Андрей Алимович Савчук

*АО «Инжиниринговый центр железнодорожного транспорта»,
121205, г. Москва, Большой бульвар, д. 5, ИЦ Сколково*

Fuel Cell Power Plant for Shunting Locomotive

Andrey Savchuk

*JSC "Engineering Center of Railway Transport", 121205, Moscow, Bolshoi Boulevard, 5,
Skolkovo Innovation Center*

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.54

Энергетическая установка (ЭУ) на основе водородных топливных элементов предназначена для обеспечения электроэнергией тягового и вспомогательного электрооборудования маневрового локомотива, предназначенного для маневровых и горочных работ на станциях и подъездных путях, а также для выполнения вывозной работы между станциями с выездом на магистральные линии общего пользования в европейской части РФ.

Параметры ЭУ определяются особенностями её применения на железнодорожном транспортном средстве, спецификой и полигоном эксплуатации. Основными требованиями к ЭУ являются: способность работы в широком диапазоне температур внешней окружающей среды (от минус 40 °С до плюс 40 °С); способность работы в условиях высоких ударно-вибрационных нагрузок (способность выдерживать одиночные удары до 10g); безопасность эксплуатации, включая пожаро- и взрывобезопасность, а также санитарно-гигиеническую безопасность; способность работы в широком диапазоне нагрузок (десятикратное превышение кратковременными пиковыми нагрузками номинальных значений нагрузок); длительные интервалы работы на холостом ходу; длительные сроки службы и интервалы межремонтных пробегов; ограниченная частота и длительность экипировки транспортного средства.

Исходя из упомянутых требований была определена гибридная архитектура ЭУ – модуль электрохимических генераторов (ЭХГ), работающих совместно с накопителем энергии (НЭ) на литий-ионных аккумуляторах. Такая архитектура благодаря энергии, запасенной в НЭ, позволяет кратковременно реализовывать мощности, многократно превышающие мощность ЭХГ, а в течение интервалов работы на холостом ходу сохранять оптимальный режим работы ЭХГ, путем утилизации энергии на заряд аккумуляторов, избегая выключения ЭХГ. Управление потоками энергии от разных источников осуществляется с помощью статического полупроводникового преобразователя, конструктивно оформленного в виде модуля, устанавливаемого на главную раму локомотива. Запас водорода, необходимого для работы в период между ежедневными экипировками, хранится на борту локомотива в двух модулях системы хранения водорода (СХВ).

В качестве ЭХГ были выбраны электрохимических генераторов с водород-воздушными топливными элементами с твердополимерными протонообменными мембранами, позволяющие в качестве катода использовать кислород воздуха. Модуль состоит из двух ЭХГ с интегрированными DC/DC-преобразователями, работающими параллельно. В качестве первичного топлива предусматривается использование сжатого газообразного водорода с чистотой тип I (сорт D) по ГОСТ Р 55466/ISO/TS 14687-2:2008,

либо газообразного технического водорода марки А по ГОСТ 3022, полученного электролизом воды. Номинальная мощность модуля ЭХГ составляет 360 кВт при к.п.д. не менее 40 %. Стабилизированное напряжение на выходах интегрированных DC\DC-преобразователей – 600 В. Габариты 2300×1900×2650 мм. Масса не более 3,5 т.

В качестве накопителя энергии планируется использование батареи литий-титанатных (ЛТО) аккумуляторов энергетической ёмкостью 490 кВт×ч и мощностью разряда/заряда 1200 кВт с реализацией пиковых токов разряда/заряда до 4С. Выбор ЛТО-аккумуляторов обусловлен высоким уровнем цикличности, широким диапазоном рабочих температур, высокой скоростью заряда/разряда, стойкостью к глубоким разрядам, пожарной безопасностью, устойчивостью к к.з., отсутствием токсичных химических соединений.

Система хранения водорода состоит из двух модулей по 12 баллонов высокого давления (водород в баллонах находится под давлением 350 бар). Масса запаса водорода составляет 239 кг, суммарный объем водорода локомотива – 10 000 нл.

Согласующий преобразователь выполняется на SiC-транзисторах. Такая технология позволяет достичь высоких показателей удельной мощности минимизируя массо-габаритные характеристики преобразователя.

Управление ЭУ осуществляется микропроцессорной системой управления и диагностики.

Конструктивно ЭУ имеет блочно-модульное исполнение – компоненты ЭУ выполнены в виде модулей, устанавливаемых на главную раму локомотива. НЭ выполняется в виде четырех подкузовных ящиков.

Стеклополимерные композиты с высокой степенью наполнения для коммутации твёрдооксидных топливных элементов трубчатой конструкции

**Н.С.Саева^{1,2}, И.В.Толстобров¹, Е.С.Широкова¹, А.И.Вепрева¹,
Д.Ю.Дубовцев¹, А.В.Кузьмин^{1,2}**

¹ВятГУ, 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

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

Highly-filled polymer composites for tubular solid oxide fuel cells

**N.S.Saetova^{1,2}, I.V.Tolstobrov¹, E.S.Shirokova¹, A.I.Vepreva¹, D.Yu.Dubovtsev¹,
A.V.Kuzmin^{1,2}**

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

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

e-mail: n.saetova@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.55

Несмотря на большой интерес к исследованиям в области коммутации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), множество проблем, включая разработку подходов к сочленению ТОТЭ сложной геометрии, остаются нерешенными. Для герметизации ТОТЭ планарной конструкции широко используются подходы, позволяющие получить, либо ленту (tape casting) из стеклополимерной композиции, либо нанести герметик непосредственно на единичный элемент ТОТЭ (robocasting). Однако, использование таких методов при коммутации ТОТЭ трубчатой геометрии не является оптимальным, поскольку конструкция является трёхмерной и требует применения герметиков соответствующей сложной формы.

Одним из наиболее простых, но в то же время производительных, методов получения герметиков для ТОТЭ трубчатой конструкции является 3D-печать путём послойного наплавления (FDM). Однако, для реализации этого подхода требуется предварительное создание филаментов – стеклополимерных композиций с высокой степенью наполнения. Подбор состава полимерной составляющей, позволяющей ввести высокое количество наполнителя, является первоочередной задачей. В настоящее время на базе ВятГУ ведётся активная разработка и апробация стеклополимерных композиций с высоким содержанием наполнителя. На рисунке 1 представлены фрагмент филамента, содержащего 63 мас. % наполнителя (а), и напечатанного методом FDM изделия (б).

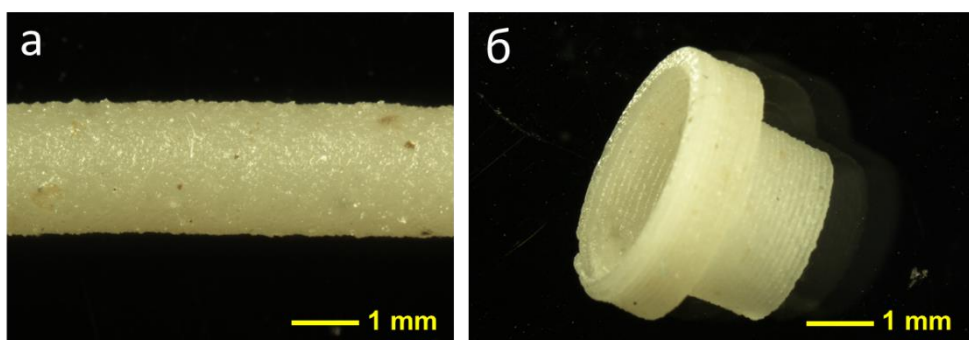


Рисунок 1. Фрагмент филамента, содержащего 63 мас. % наполнителя (а) и полученное с использованием данного филамента изделие (б).

Очевидно, что отработки методики получения филаментов и печати изделий из них недостаточно для создания газоплотной долговечной коммутации: необходимы работы по подбору оптимального режима склейки, включающего в себя стадию выгорания полимера. Проблема заключается в том, что даже при содержании наполнителя 63 мас. %, доля полимера достаточно высока, что приводит к образованию пор и изменению геометрических размеров самого изделия в ходе нагрева. На рисунке 2 приведена микроструктура стеклогерметика после выгорания полимера на примере образца YSZ|стеклогерметик|Crofer22APU.

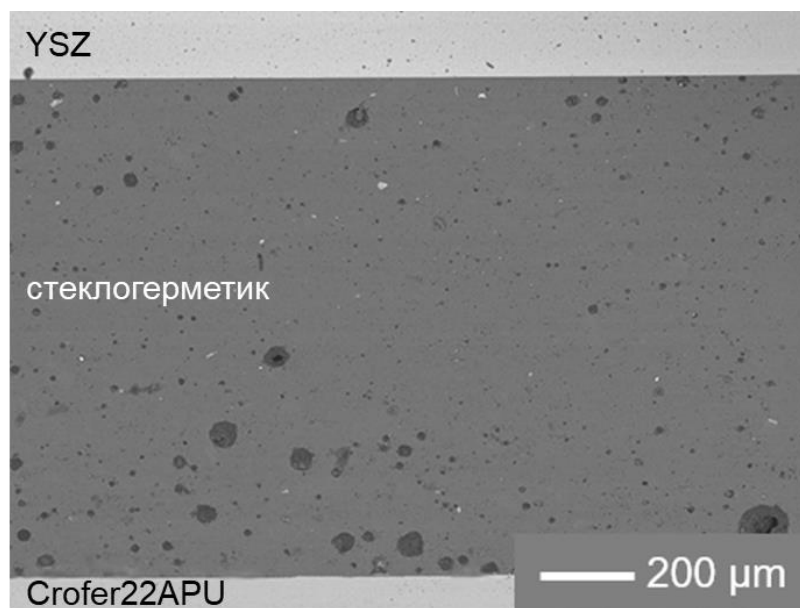


Рисунок 2. Микрофотография (режим обратно-рассеянных электронов) сечения образца YSZ|стеклогерметик|Crofer22APU после термообработки по режиму склейки.

Как видно из Рисунка 2, в объёме герметика содержится значительное количество пор, которое превышает наблюдаемое нами ранее [1] при склейке с использованием плёнок, полученных из сложной полимерной смеси. Поэтому требуется проведение дальнейших работ не только по увеличению объёма наполнителя в стеклополимерной композиции, но по изучению влияния режима термообработки на микроструктуру герметика после склейки с целью выявления оптимальных условий.

В целом, предложенный способ формования стеклогерметиков, позволяет реализовать простую, надёжную и производительную технологию сборки батарей трубчатых ТОТЭ.

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

Литература

- [1] D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, V.A. Eremin, M.V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens, “Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition”, *Ceram. Int.* vol. 46, N4, pp. 5193–5200 (2020)

Разработка стенда для испытаний батарей ТОЭЛЭ

**А.В.Самойлов, Ю.С.Федотов, Д.В.Матвеев, Д.А.Агарков, Н.Ф.Вершинин,
С.В.Кузнецов, С.И.Бредихин**

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

Development of the setup for SOEC stacks testing

A.V.Samoilov, Yu.S.Fedotov, D.V.Matveev, D.A.Agarkov, N.F.Vershinin, S.I.Bredikhin

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

e-mail: samoilov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.56

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 протонобменных 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 [2].

В ИФТТ РАН ведутся исследования в области высокотемпературного электролиза. В ходе проведенных исследований батарея из 34 твердооксидных электролизных

элементов была получена производительность по водороду $0,42 \text{ м}^3/\text{ч}$ при подаваемом токе в 30 А. Напряжение при этом составило 39 В, что составило 1,15 В на элемент, что близко к области «термонейтральности», когда за счёт Джоулева нагрева удаётся скомпенсировать эндотермический эффект реакции. Удельные энергозатраты на производство водорода находятся в диапазоне $2,8\text{-}3,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. При этом малоразмерная сборка из 4 твердооксидных электролизных элементов проработала 144 часа без существенного ухудшения характеристик.

Вольт-амперные характеристики батареи и сборки представлены на рисунке 1. Загиб для ВАХ батареи может быть объяснён недостаточным количеством водяного пара подаваемого в систему.

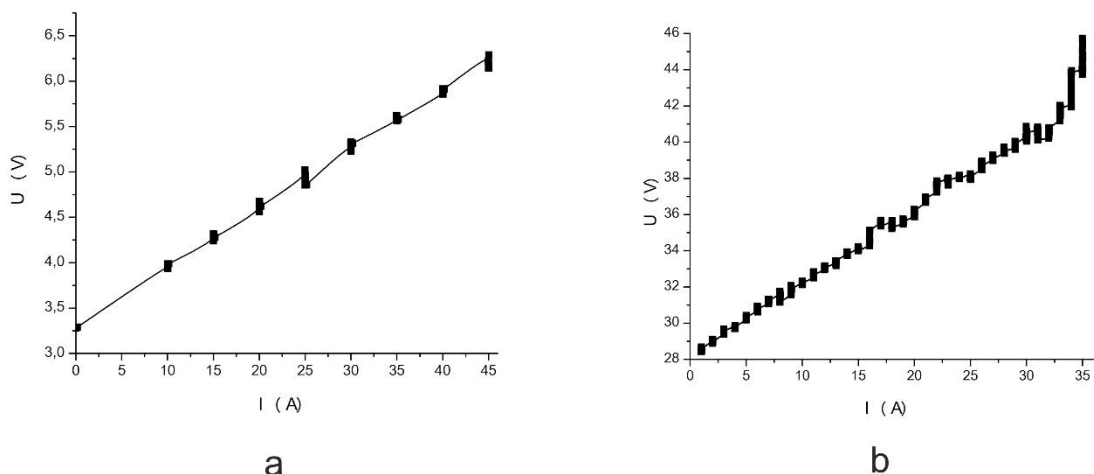


Рисунок 1. Вольтамперная характеристика малоразмерной сборки из 4 ТОЭЛЭ (а) и батареи из 34 ТОЭЛЭ (б).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 17-79-30071 П.

Литература

- [1] R. Singh, S. Dutta, “A review on H_2 production through photocatalytic reactions using $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -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.

Обоснование рациональных параметров энергетической установки на базе топливного элемента для городского колесного пассажирского транспорта

М.А.Соловьев

*МГТУ им. Н.Э.Баумана, 105005, г. Москва, вн. Тер. Г. Муниципальный округ
Басманный, ул. 2-я Бауманская, д.5, с. 1*

Justification of rational parameters of a fuel cell-based power plant for urban wheeled passenger transport

M.A.Solovyev

*BMSTU, 105005, Moscow, ext. Ter. Basmany Municipal District, 2nd Baumanskaya str., 5,
p.1*

e-mail: solovyevma@bmstu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.57

В мире уже сложилась тенденция перехода на никзкоуглеродную экономику, частью которой является использование водорода на транспорте, как энергоносителя. Одним из векторов развития водородных технологий в транспорте является использование водородных топливных элементов в качестве силовой установк. [1]

Использование силовых установок на базе водородных топливных элементов в транспорте имеет особое преимущество из-за их высокой удельной энергии, которая может достигать 550 Вт · ч/кг. Для литий-ионных батарей этот показатель в настоящее время у ведущих производителей составляет 200 Вт · ч/кг с учетом всех элементов крепления[2]. Это позволяет либо повысить запас хода, либо грузоподъемность городского электротранспорта, что в сочетании с коротким временем заправки дает существенное преимущество перед электробусами. [3]

В текущий момент большинство конструкций ТС с энергетической установкой на базе ТЭ являются гибридными, так как имеют в своем составе батареи, необходимые для хранения части энергии, используемой в условиях высокой нагрузки. Ключевым вопросом при проектировании таких ТС является повышение их энергоэффективности.

На энергоэффективность водородных ТС влияют многие аспекты: степень гибридации между блоком топливных элементов и батареями, масса системы хранения водорода, конструкция вспомогательных систем, стратегия управления транспортным средством и т.д. [4]

Для выбора параметров силовой установки водородного ТС предлагается использовать имитационную модель движения с учетом работы топливного элемента и батарей. На данном этапе создана математическая модель работы ТЭ для городского автобуса. Выходное напряжение ТЭ $V(i)$ описывается выражениями (1) – (6):

$$V(i) = V_{\text{обр}} - V_{\text{необр}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{обр}}$ и $V_{\text{необр}}$ – обратимый и необратимый потенциалы.

$$V_{\text{обр}} = E_{\text{Нернст}} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3}(T - 298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5}T[\ln(p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2}\ln(p_{\text{O}_2})], \quad (2)$$

где T – рабочая температура ТЭ, p_{H_2} и p_{O_2} – парциальные давления водорода и кислорода.

$$V_{\text{необр}} = V_{\text{акт}} + V_{\text{ом}} + V_{\text{конц}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{акт}}$, $V_{\text{ом}}$, $V_{\text{конц}}$ – напряжения активации, омическое и концентрационное.

$$V_{\text{акт}} = \frac{RT}{2\alpha F} \log\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (4)$$

где α – коэффициент переноса, i – плотность тока ТЭ, i_0 – номинальная плотность тока переноса.

$$V_{\text{ом}} = \frac{i \cdot h}{\sigma}, \quad (5)$$

где h – толщина протонообменной мембраны, σ – электропроводность.

$$V_{\text{конц}} = \alpha_1 \cdot i^k \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right), \quad (6)$$

где α_1 – постоянная усиления, k – постоянная переноса массы, i_{lim} – предельная плотность тока. [5]

Результаты моделирования и испытаний водородного автобуса приведены на рисунке 1.

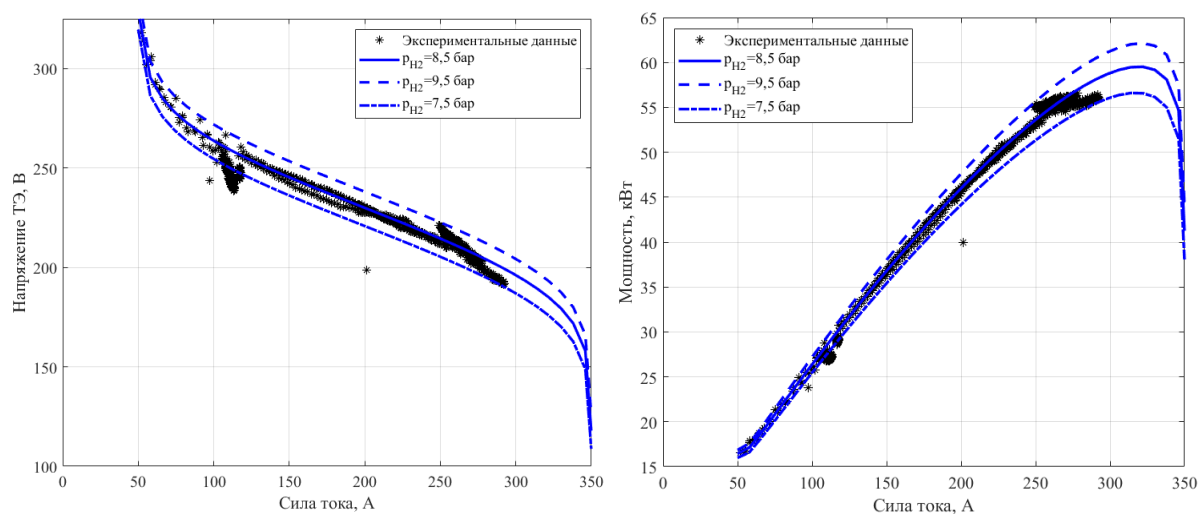


Рисунок 1. Результаты моделирования работы ТЭ и испытаний водородного автобуса.

В результате моделирования были получены зависимости напряжения и мощности от силы тока для ТЭ мощностью 60 кВт при номинальном давлении водорода $p_{\text{H}_2} = 9,5$ бар. Данная математическая модель работы ТЭ может быть интегрирована в имитационную модель движения водородного автобуса с целью выбора параметров силовой установки. Такой подход позволяет предоставлять обоснованные технические требования производителям топливных элементов на этапе проектирования.

Литература

- [1] W. Zhang, X. Fang, C. Sun «The alternative path for fossil oil: Electric vehicles or hydrogen fuel cell vehicles», Journal of Environmental Management, vol.341, (2023).
- [2] C. E. (Sandy) Thomas «Fuel cell and battery electric vehicles compared», H2Gen Innovations, (2009).
- [3] A. Ajanovic, A. Glatt, R. Haas «Prospects and impediments for hydrogen fuel cell buses», Energy, vol.235, (2021).
- [4] P. Ahmadi, A. Khoshnevisan «Dynamic simulation and lifecycle assessment of hydrogen fuel cell electric vehicles considering various hydrogen production methods», International Journal of Hydrogen Energy, vol.47, issue 62, 26758-26769, (2022).
- [5] J. Larminie, A. Dicks «Fuel Cell Systems Explained. Second Edition», John Wiley and sons Ltd, (2003).

Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства индивидуальных фаз, образующихся в системе Pr-Co-Ni-O

Е.Е.Соломахина, В.А.Черепанов, А.С.Урусова

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

Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and physicochemical properties of individual phases formed in the Pr-Co-Ni-O system

E.E.Solomakhina, V.A.Cherepanov, A.S.Urusova

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

e-mail: e.e.solomakhina@urfu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.58

В ходе изучения фазовых равновесий в системе Pr-Co-Ni-O при 1100 °C на воздухе было установлено, что в изучаемой системе образуется два типа твёрдых растворов: на основе кобальтита празеодима $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ и на основе никелата празеодима $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$.

Поскольку сведения о кристаллической структуре, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойствах в литературе представлены весьма ограничено, целью настоящей работы стало определение области гомогенности твёрдых растворов $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-d}$, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств данных типов твёрдых растворов.

Синтез образцов проводился по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для получения образцов были использованы оксид празеодима Pr_6O_{11} , металлический кобальт Co и ацетат никеля четырехводный $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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. Металлический кобальт получали путем восстановления оксида кобальта в потоке водорода при 600 °C.

Рентгенофазовый анализ применяли для определения фазового состава полученных образцов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD – 7000 (CuK_α -излучение, $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг 0.02°). Также в ходе исследования было установлено, полученные однофазные образцы состава $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$), кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbmm*). Образцы состава $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.5$) были проиндексированы в рамках моноклинной ячейки (пр. гр. *P12₁/C₁*).

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке H_2 в ТГ-установке. Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа.

Температурные зависимости относительного линейного расширения сложных оксидов были измерены в интервале температур 25–1100 °C на воздухе. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР). Электротранспортные свойства были изучены 4-контактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °C.

Газопроницаемость твердооксидных топливных элементов, ее влияние на поведение катодов, и методы диагностики

С.И.Сомов

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

Gas-permeability of solid oxide fuel cells: the effect at behaviour of cathodes, and methods of diagnostics

S.I.Somov

InEnergy LLC, 115201, Moscow, 2nd Kotlyakovskiy per, 18

e-mail: s.somov@inenergy.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.59

Одна из главных тенденций в области разработки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – это использование несущего анода с нанесенным на него тонкослойным твердым электролитом, и снижение толщины твердоэлектролитного слоя. Применение элементов с тонкослойным электролитом способствует повышению удельных характеристик и снижению стоимости изготовления топливного элемента. При этом возрастают трудности в обеспечении газоплотности электрохимических элементов. Следствием нарушения газоплотности является снижение характеристик ТОТЭ и ускорение его деградации.

Наиболее пагубно газопроницаемость сказывается на поведении катодов ТОТЭ. Проникновение топливных газов на катод через пористый твердый электролит вызывает целый ряд негативных эффектов. В области катода, находящегося вблизи от места нарушения газоплотности электролита, происходит локальное понижение электродного потенциала, локальный разогрев, обеднение по кислороду, и ускоренная деградация катодов в результате воздействия диоксида углерода и паров воды, образующихся в результате окисления топливных газов.

Обеспечение газоплотности тонкого слоя твердого электролита, находящегося на поверхности несущего анода, является трудной задачей, и требует привлечения специальных технологий формирования твердоэлектролитных слоев, а в процессе разработки технологий и изготовления элементов необходимо использовать высокочувствительные методы диагностики газопроницаемости твердого электролита. Целесообразно использовать метод обнаружения газопроницаемости, работающие *in-situ* в ходе самих испытаний. Наиболее удобно использовать для этого измерение э.д.с. элемента при разомкнутой внешней цепи. Газопроницаемость топливного элемента приводит к заметному снижению величины э.д.с. в сравнении с термодинамическим значением. Этот эффект связан с тем, что газовые смеси в анодном и катодном пространствах оказываются химически неравновесными, и на электродах формируется некоторый стационарный потенциал. На аноде топливного элемента преимущественно имеет место процесс каталитического окисления горючего газа проникающим кислородом, и изменение электродного потенциала не очень велико. На оксидном катоде проникающие горючие газы окисляются преимущественно электрохимически; при отсутствии внешнего тока на катоде одновременно идут сопряженные реакции электрохимического окисления и восстановления – катодная реакция восстановления кислорода и анодная реакция окисления горючего газа (например, водорода). В этом

случае стационарный потенциал, его также называют «смешанный потенциал», весьма значительно отличается от равновесного значения в отсутствие горючих газов [1].

Таким образом, заметное отклонение э.д.с. элемента от его термодинамического значения при проникновении горючих газов на катод дает очень удобный и эффективный инструмент для диагностики газопроницаемости элементов, работающий *in-situ*. Поскольку отклонение стационарного потенциала от равновесного значения очень сильно зависит от таких параметров, как температура элемента и концентрация кислорода в катодном пространстве, то эффект может быть существенно увеличен за счет оптимизации режима испытаний. Так, для таких традиционных катодных материалов, как LSM или LSFC предел обнаружения водорода или оксида углерода в контакте с катодом может составлять сотые доли ppm.

Литература

[1] Norij Miura, Tomoaki Sato, Sri Ayu Anggraini, Hiroshi Ikeda, Serge Zhuiykov. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors.//Ionics, vol. 20, pp. 901-925, (2014).

Электрокатализаторы состава Pt/SnO₂/ВОГ с улучшенными свойствами

**Д.Д.Спасов^{1,2}, Н.А.Иванова¹, Р.М.Меншарапов¹, М.В.Синяков^{1,3}, А.А.Засыпкина¹,
В.Н.Фатеев¹**

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

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

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

Study of composite Pt/SnO₂/RGO electrocatalysts

**D.D.Spaso^{1,2}, N.A.Ivanova¹, R.M.Mensharapov¹, M.V.Sinyakov^{1,3}, A.A.Zasypkina¹,
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

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya Square, 9

e-mail: spasovdd@outlook.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.60

Одним из направлений исследований является получение новых носителей электрокатализаторов с повышенной активностью и стабильностью для топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Наиболее распространённым носителем является сажа, имеющая развитую поверхность, высокую электропроводность и низкую стоимость. В качестве носителей используют углеродные нанотрубки (УНТ), нановолока (УНВ), восстановленный оксид графена (ВОГ). Однако при работе ТЭ происходит постепенная коррозия углеродного носителя, и в данном случае сажа уступает по своим свойствам другим носителям.

ВОГ является перспективным материалом для электрохимической энергетики из-за большой удельной поверхности, высокой стабильности и электропроводности [1]. Структура ВОГ аналогична структуре оксида графена (ОГ), однако она не является полностью гомогенной, как графен, из-за наличия оставшихся функциональных групп. В работах [2–5] авторы подробно изучили электрохимические свойства катализатора на ВОГ, который показал высокую электрохимическую активную поверхность (ЭАП), стабильность в ускоренном стресс-тестировании (УСТ).

Одним из перспективных направлений является использование многокомпонентных электрокатализаторов, например, модификация сложной углеродной структуры оксидами металлов (например SnO₂). Композиты оксид олова-углерод демонстрируют высокую химическую и электрохимическую стабильность, наряду с сильным взаимодействием с металлическими наночастицами [6]. Высокая стабильность катализаторов на основе Pt-SnO₂ объясняется сильным взаимодействием металл-носитель, которое препятствует миграции и агломерации наночастиц на поверхности носителя. Ранее нами показано, что электрокатализатор модифицированный диоксидом олова (10 масс.%) демонстрирует повышенную стойкость в ходе УСТ за счет высокой стабильности SnO₂ и его взаимодействия с Pt [7].

Основной целью представленного исследования является изучение сложных многокомпонентных электрокатализаторов состава Pt/ВОГ и Pt/SnO₂/ВОГ для ПОМТЭ.

В работе исследовалось два вида ВОГ, полученного химическим (ВОГ_{хим}) или термическим (ВОГ_{терм}) восстановлением из окиси графита C₂O, а затем модифицированных SnO₂.

На рисунке 1 представлены изображения сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (С/ПЭМ), соответствующие двум исследуемым образцам (Pt²⁰SnO₂¹⁰/ВОГ_{хим} и Pt²⁰SnO₂¹⁰/ВОГ_{терм}).

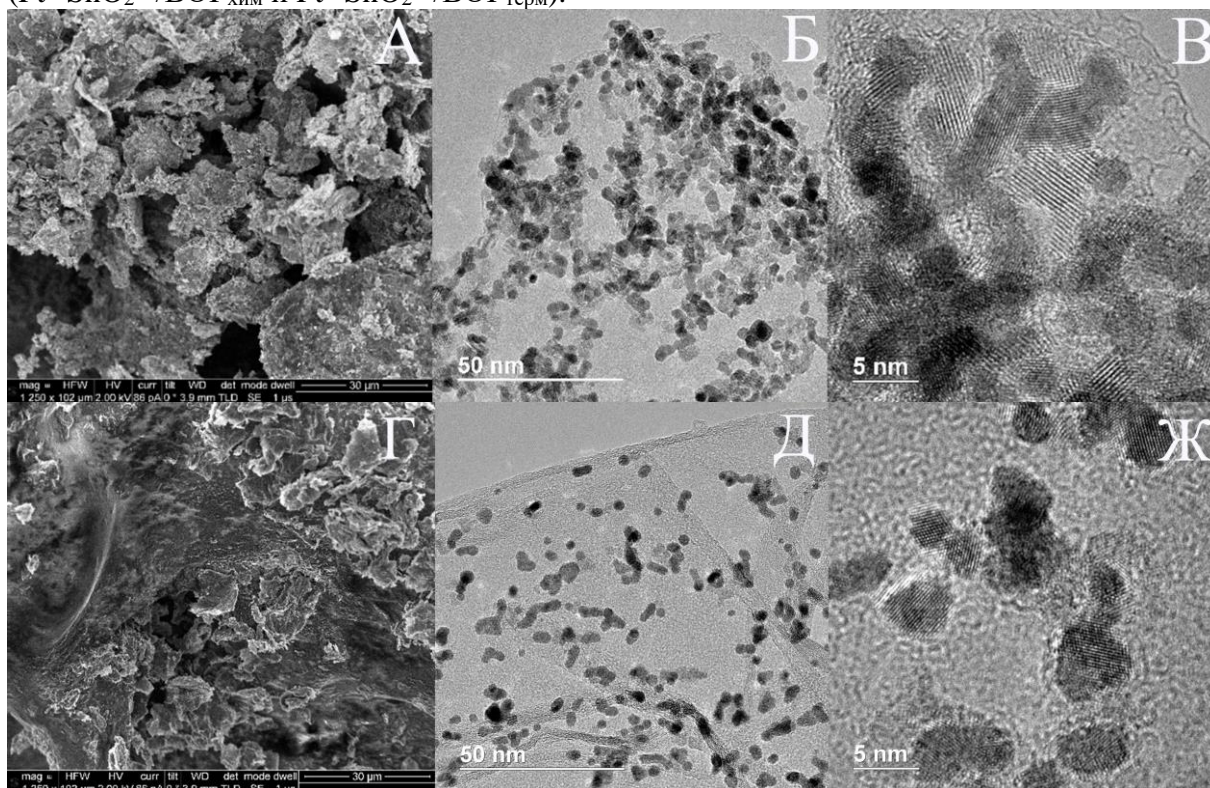


Рисунок 1. Микрофотографии исследуемых образцов. Pt²⁰SnO₂¹⁰/ВОГ_{хим} (А – 50 мкм, Б – 50 нм, В – 5 нм) и Pt²⁰SnO₂¹⁰/ВОГ_{терм} (Г – 50 мкм, Д – 50 нм, Ж – 5 нм).

На рисунке 2 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) исследуемых образцов.

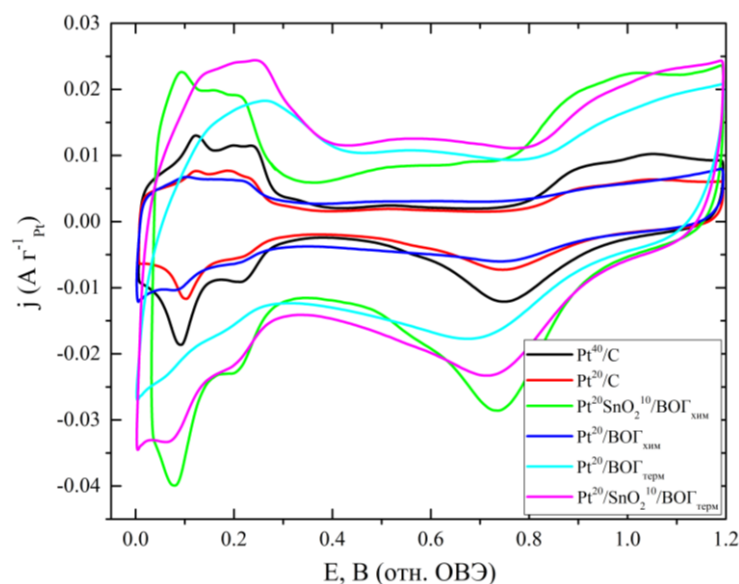


Рисунок 2. ЦВА исследуемых образцов электрокатализаторов. ЦВА зарегистрированы в насыщенном азотом 0.5 М растворе H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Плотность тока двойнослойной области характеризует углеродный носитель.

Значения ЭАП для исследуемых образцов составляют: Pt⁴⁰/C – 49 м²/г, Pt²⁰/C – 62 м²/г, Pt²⁰SnO₂¹⁰/VOГ_{хим} – 85 м²/г, Pt²⁰/VOГ_{хим} – 21 м²/г, Pt²⁰/VOГ_{терм} – 30 м²/г, Pt²⁰SnO₂¹⁰/VOГ_{терм} – 72 м²/г. На кривых ЦВА для катализаторов наблюдается выраженное различие между величиной плотности тока двойнослойной области, что характеризует различные типы носителя. Для образца на основе VOГ_{терм} плотность тока максимальна в данной области, что свидетельствует о более развитой поверхности данного носителя ввиду наличия большого количества дефектов.

Так как синтез платиновых частиц осуществлялся в одинаковых условиях, то отличия между значениями ЭАП для электрокатализаторов с одинаковым содержанием платины связаны с особенностями как носителя, так и присутствия в составе частиц SnO₂.

В результате работы синтезирован и исследован ряд электрокатализаторов (Pt⁴⁰/C, Pt²⁰/C, Pt²⁰SnO₂¹⁰/VOГ_{хим}, Pt²⁰/VOГ_{хим}, Pt²⁰/VOГ_{терм} и Pt²⁰SnO₂¹⁰/VOГ_{терм}) различными методами, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ (РФА) и электрохимические методы (циклическая вольтамперометрия, ускоренное стресс-тестирование в трехэлектродной ячейке) в сравнении с Pt/C. Показано увеличение ЭАП при использовании в качестве носителя VOГ, в том числе модифицированного. Наибольшей стабильностью в УСТ обладают электрокатализаторы состава Pt²⁰/VOГ_{хим} и Pt²⁰SnO₂¹⁰/VOГ_{хим}. Потеря ЭАП для данных электрокатализаторов составила 30% против 60% для Pt²⁰/C в течение 3000 циклов УСТ.

Благодарность: Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №89 от 20.01.2023 по пункту 3п.2.5. «Разработка новых электрокаталитических материалов с улучшенными свойствами для электрохимических устройств с ТПЭ».

Литература

- [1] Liu, J., Takeshi, D., Sasaki, K., & Lyth, S. M. «Defective graphene foam: a platinum catalyst support for PEMFCs», *J. Electrochem. Soc.*, vol.161, p.838. (2014).
- [2] Pushkareva, I. V., Pushkarev, A. S., Kalinichenko, V. N., Chumakov, R. G., Soloviev, M. A., Liang, Y., Grigoriev, S. A. «Reduced graphene oxide-supported Pt-based catalysts for PEM fuel cells with enhanced activity and stability», *Catalysts*, vol.11(2), p.256. (2021).
- [3] Seselj, N., Engelbrekt, C., & Zhang, J. «Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells». *Science bulletin*, vol.60, p.864-876. (2015).
- [4] Yadav, R.; Subhash, A.; Chemmenchery, N.; Kandasubramanian, B. «Graphene and graphene oxide for fuel cell technology», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.57, p.9333–9350. (2018).
- [5] Marinoiu, A.; Carcadea, E.; Sacca, A.; Carbone, A.; Sisu, C.; Dogaru, A.; Raceanu, M.; Varlam, M. «One-step synthesis of graphene supported platinum nanoparticles as electrocatalyst for PEM fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.45. (2020).
- [6] Nakazato, Y.; Kawachino, D.; Noda, Z.; Matsuda, J.; Lyth, S.M.; Hayashi, A.; Sasaki, K. «PEFC Electrocatalysts Supported on Nb-SnO₂ for MEAs with High Activity and Durability: Part I. Application of Different Carbon Fillers», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, p.1154–F1163. (2018).
- [7] Spasov, D. D., Ivanova, N. A., Pushkarev, A. S., Pushkareva, I. V., Presnyakova, N. N., Chumakov, R. G., Fateev, V. N. «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, p. 803. (2019).

Поляризационное сопротивление композиционных катодных материалов на основе слоистых кобальтитов со структурой перовскита и мисфита

М.В.Юрченко,^{1,2} Е.П.Антонова,^{2,3} Е.С.Тропин,⁴ А.Ю.Сунцов¹

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

²*УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, 19*

³*ИБТЭ УрО РАН, 620066 Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, 20*

⁴*ИХТТМ СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18*

Polarization resistance of composite cathode materials based on layered cobaltites with perovskite and misfite structure

M.V.Yurchenko,^{1,2} E.P.Antonova,^{2,3} E.S.Tropin,⁴ A.Yu.Suntsov¹

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

²*Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, 19 Mira*

³*INTE UB RAS, 620066 Yekaterinburg, Sverdlovsk region., 20 Academicheskaya*

⁴*ISSCM SB RAS, 630090, Novosibirsk, 18 Kutateladze*

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.61

Сложные оксиды переходных металлов, включающие щелочноземельные элементы в настоящее время являются наиболее популярным классом оксидных соединений, которые предлагается использовать для создания электродных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров. В частности кобальтиты, сочетающие высокие значения электронного и кислород-ионного транспорта великолепно проявляют себя как катодные материалы, обладающие минимальными поляризационными потерями и повышенной активностью при взаимодействии с кислородом воздуха. Среди основных соединений, рассматриваемых в литературе, выделяются перовскитоподобные оксиды $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO) [1] и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9\pm\delta}$ (CCO) [2] с мисфитоподобной структурой. Данные кобальтиты объединяет слоистое строение, обеспечивающее устойчивую анизотропию электронного и ионного транспорта, а также широкая область гомогенности по кислороду, открывающая возможность для образования кислородных вакансий и сосуществования ионов кобальта в нескольких зарядовых состояниях. Тем не менее, существуют некоторые недостатки перечисленных материалов, которые ограничивают их применение в топливных элементах. Перовскитоподобные кобальтиты, например, обладают высокими значениями коэффициента температурного расширения, что приводит к затруднениям при формировании интерфейса твердый электролит – катод. Данная проблема частично решается либо путем допирования оксидов, либо создания стабильных композиционных систем с добавлением материала электролита. Такой подход позволяет улучшить адгезию катодного слоя, однако снижает его функциональные характеристики. Проблемой мисфитоподобного оксида является относительно невысокая проводимость на уровне 50 См/см и низкая стабильность в условиях припекания катодного слоя, что требует привлечения дополнительных технологических приёмов.

В рамках настоящей работы для совокупного решения перечисленных выше проблем были созданы композитные системы на основе оксидов PBCO и CCO с различным соотношением компонентов. Синтез индивидуальных фаз проводили путем

сжигания металл-органических прекурсоров, подготовленных водных нитратных растворов исходных компонентов и глицерина. Далее оксиды РВСО и ССО смешивались в весовых соотношениях от 90:10 до 10:90 с шагом в 20%. Длительный отжиг композиционного состава 50:50 при 900°C в течение 12 часов показал отсутствие примесных фаз и сохранение исходного фазового соотношения. Для изготовления композитных катодов были подготовлены вязкие суспензии, которые наносили на подложку из $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) толщиной 300 мкм, просушивали и отжигали при температуре 900°C в течение 5 часов. Эксперименты по измерению поляризационного сопротивления на симметричных ячейках проводили с помощью прецизионного потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия) при постоянных температурах в интервале 600–800°C. После экспериментов единичные ячейки были расколоты поперек слоя катодного покрытия и проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа и встроенного модуля энергодисперсионного анализа. Установлено, что оксиды ССО и РВСО имеют различную морфологию и содержат частицы неправильной формы, причем ССО обладая характерной формой частиц, гомогенно распределяется по объему катодного слоя, обеспечивая единое соотношение компонентов как вблизи электролитного слоя, так и на поверхности материала. Показано, что наименьшими значениями поляризационного сопротивления 0,025 Ом·см² при 800°C обладает композиционный состав РВСО/ССО – 70/30. Следует подчеркнуть, что в сравнении с близкими по катионному составу композитами РВСО + SDC [3] полученные катоды характеризуются меньшими поляризационными потерями, что вызвано более высокой активностью фазы ССО по сравнению с SDC, а также более развитой микроструктурой, вызванной неправильной формой частиц. При этом значения коэффициента термического расширения являются довольно близкими к таковым для электролита SDC, что способствует появлению качественного интерфейса и минимизации поляризационных потерь на границе электрод/электролит, что подтверждается результатами анализа соответствующих спектров электрохимического импеданса методом распределения времен релаксации (DRT).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №22-19-00129.

Литература

- [1] Y. Zhang, L. Shen, Y. Wang, Z. Du, B. Zhang, F. Ciucci, H. Zhao, Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{O}_{2-\delta}$ coherent interface, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 3495 (2022).
- [2] A.J. Samson, M. Sogaard, N.V. Nong, N. Pryds, Bonanos, Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Power Sources* 196, 10606–10610, (2011).
- [3] A. Idrees, X. Jiang, L. Jiang, Q.Zhang, Properties of composite cathodes composed of Pr^{3+} -deficient perovskite oxide and ionic conductor $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, *J. Ceramics International*, 46, 17532–17539, (2020).

Технико-экономические оценки использования твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа

Д.А.Агарков¹, А.Б.Тарасенко², С.В.Киселева³

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

²ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13с2

³НИЛ ВИЭ МГУ, 119991, ГСП-1 Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 19

SOFC application for digester gas utilization – technical and economical issues

D.A.Agarkov¹, A.B.Tarasenko², S.V.Kiseleva³

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

²*RAS JIHT, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13, bldg 2*

³*MSU, 119991, GSP-1 Moscow, Leninskiye Gory, 1, bldg 19*

e-mail: tarasenkoab@inbox.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.62

Оценки валового потенциала газообразных высококалорийных отходов в различных отраслях хозяйства РФ показали, что свалочный газ является наиболее доступным и распространенным из них. Полигоны твердых коммунальных отходов (ТКО) и поля аэрации широко используются за рубежом в качестве источников свалочного газа, образующегося при гниении отходов. С энергетической точки зрения полигоны ТКО примерно через 8-10 лет после начала эксплуатации [1] представляют собой весьма специфический источник возобновляемого углеводородного топлива, зачастую расположенный вблизи мегаполисов. Поэтому задача применения различных энергетических технологий для использования этого источника активно обсуждается за рубежом. С недавних пор проблема утилизации как самих отходов, так и свалочных газов, приобрела огромную актуальность в Московской области и ряде других крупных городских агломераций нашей страны [2].

Анализ научных публикаций [3] показывает, что калорийные газы, в том числе свалочный газ, могут быть либо подмешаны к трубопроводному природному газу, либо использованы для производства тепловой и электрической энергии на месте их выработки. Если тепловую энергию получают с использованием котельно-топочного оборудования, то для производства электрической энергии в основном рассматриваются 4 технологии:

- газопоршневые установки (ГПУ);
- газотурбинные установки (ГТУ), включая микротурбины;
- расплав-карбонатные топливные элементы (РКТЭ);
- твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

В данной работе основное внимание уделено работе топливных элементов на свалочном газе. Топливные элементы имеют повышенную эффективность относительно тепловых машин, что позволяет повысить выработку электрической энергии и снизить выбросы углекислого газа в расчете на произведенный кВтч. Это обстоятельство вызывает повышенное внимание к технологиям топливных элементов [4]. Однако ресурс и стоимость этих систем в настоящее время мешают их широкому распространению [5]. В то же время именно газопоршневые машины в настоящее время весьма широко применяются в нише утилизации свалочного газа [3]. Газовые микротурбины (МГТ)

разрабатываются и производятся рядом компаний и являются дорогостоящей, но малообслуживаемой альтернативой ГПУ. Энергетическая эффективность микротурбин также ниже, чем у ГПУ [5].

Для сравнения экономических характеристик технологий используется приведенная стоимость выработанной до горизонта расчета электрической энергии. Алгоритм оценки энергетического выхода различных технологий предполагает учет энергетических затрат на очистку свалочного газа от водорастворимых примесей для топливных элементов и тепловых машин, оценку эмиссии CO₂ и его балластирующих объемов в составе свалочного газа и оценку эмиссии NO_x. Для экономических оценок были учтены капитальные, операционные затраты (за 20 лет эксплуатации), включая замены компонентов по мере выработки ресурса, и затраты на очистку свалочных газов. Верификация расчетной методики проводилась на примере подмосковного полигона ТКО «Царево». Сравнительный анализ технического потенциала использования сбросных (свалочного) газов был проведен в разрезе технологий, себестоимости энергии, содержания метана в газовой смеси и субъектов Российской Федерации. Применительно к ТОТЭ энергетические характеристики для расчетов были определены экспериментально на модельных газовых смесях в ИФТТ РАН [6].

Основной экологический эффект достигается за счет утилизации метана в составе свалочных газов. Удельные выбросы CO₂ составляют: ГПУ – 1,53 кг CO₂/кВтч, МГТ – 2,31; РКТЭ – 1,19; ТОТЭ – 0,91. При этом для коммерчески доступных электрохимических генераторов с РКТЭ предусмотрена возможность улавливания CO₂.

Оценки показали, что ГПУ на данном этапе развития технологии обеспечивает наилучшие технико-экономические показатели (приведенная стоимость электроэнергии за 10 лет – 0,04 \$/кВтч). Основные проблемы технологии связаны с низким КПД и выбросами оксидов азота. Последние нивелируются при использовании топливных элементов, которые, однако имеют низкий ресурс (для РКТЭ – 3 года, для ТОТЭ (оценки ИФТТ РАН) – 7000 часов, тепловые машины – 5 лет); это определяет кратное увеличение стоимости энергии ТОТЭ (6,59 \$/кВтч) и РКТЭ (0,38 \$/кВтч). Общие издержки оказались наименьшими для микрогазотурбинных установок (наименьшие затраты на обслуживание), но в связи с более низким КПД себестоимость энергии выше, чем у ГПУ (0,06 \$/кВтч).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00478 от 03.06.2020 г.).

Литература

- [1] Web-сайт компании «Синапс», статья «Европейский опыт утилизации сбросного энергетического потенциала промышленных газов», [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cogeneration.com.ua/ru/analytics/special-gas/hydrogen-utilization/>;
- [2] Территориальная схема обращения с отходами, в том числе с твердыми коммунальными отходами Московской области [Электронный ресурс]: Приложение к постановлению Правительства Московской области от 22.12.2017 №984/47, Красногорск, 2018 г. – С. 14 – 17;
- [3] Zappini G, Cocco P, Rossi D. “Performance analysis of energy recovery in an Italian municipal solid waste landfill”, Energy 35: 5063–9 (2010)
- [4] Papurello D, Lanzini A. “SOFC single cells fed by biogas: Experimental tests with trace contaminants”, Waste Management; 72: 306–12 (2018);
- [5] Basrawi F, Ibrahim T K, Habib K, Yamada T, Mohamad D, Idris N D. “Techno-economic performance of biogas-fueled microgas turbine cogeneration systems in sewage treatment plants: Effect of prime mover generation capacity”, Energy; 124: 238–48 (2017);
- [6] D. A. Agarkov, S. I. Bredikhin, S. V. Kiseleva, D. V. Matveev, A. V. Samoylov, A. B. Tarasenko, Yu. S. Fedotov, and E. V. Tsypis, “Solid Oxide Fuel Cells’ Prospects for Landfill Gas Utilization in Russia”, Thermal Engineering, Vol. 70, No. 1, pp. 72–78 (2023).

Послойная химическая сборка наноматериалов для топливных ячеек и электролизеров. Обзор результатов

В.П.Толстой, И.В.Мурин

ИХ СПбГУ, 198504, Ст. Петергоф, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

Layer-by-layer chemical assembly of nanomaterials for fuel cells and electrolyzers. Review of results

V.P.Tolstoy, I.V.Murin

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

e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.63

Как известно, послойная химическая сборка (ПХС) тонкослойных структур на поверхности различных носителей основана на проведении в соответствии с заданной программой на их поверхности актов последовательной и многократной адсорбции (или адагуляции) широкого круга низкоразмерных соединений и среди них катионов и анионов из состава растворов солей, комплексных соединений, коллоидных частиц, макромолекул полиэлектролитов, атомов и молекул в газообразном состоянии и др. В зависимости от типа используемых реагентов подобные синтезы выполняют методами Молекулярного (МН), Ионного (ИН), Коллоидного (КН) или Ионно-Коллоидного (ИКН) Наслаивания. В англо-язычной литературе в большинстве работ данные методы характеризуют как Atomic Layer Deposition (ALD) и Layer-by-Layer (LbL) synthesis. Такой подход при синтезе оказался востребованным при создании широкого круга наноматериалов включая применяемые в составе различного типа топливных ячеек и электролизеров. Так, согласно базе данных SciFinder, к настоящему времени по тематике синтеза именно последних материалов опубликовано уже более 800 статей и получено более 200 патентов.

Целью настоящего доклада является сравнительная характеристика основных результатов в этой области и их оценка с точки зрения возможности применения на практике. Отмечается, что отличительной чертой подобных подходов при синтезе является возможность прецизионного задания морфологических характеристик в рядах синтезируемых соединений прогнозируемого состава и после изучения практически значимых свойств возможность их своеобразной оптимизации. Среди полученных к настоящему времени результатов обращают на себя внимание результаты по синтезу новых катализаторов для реакций окисления водорода, спиртов, восстановления кислорода, выделения водорода и кислорода при электролизе воды, а также по созданию новых композитных мембран как для низкотемпературных топливных ячеек, так и ТОТЭ. Так, были найдены условия ПХС наноразмерных частиц благородных металлов, включая Pt(0), Pd(0) и Ir(0), наночастиц и нанослоёв сложных оксидов Ce(III,IV), Mn(II,IV), Fe(II,III), Co(II,III), Zr(IV) и др., мультислоёв полиэлектролитов и углеродных наноматериалов, в том числе нанотрубок и графена, широкого круга нанокомпозитов на основе подобных соединений и т.д.

Отмечается, что использование при синтезе методологии ПХС позволяет для ряда составов полимерных и твердооксидных мембран повысить их селективность, стабильность и ионную проводимость, а для некоторых катализаторов на основе

благородных металлов снизить их содержание на поверхности электродов. В качестве примера такого высокоэффективного электрода для реакции выделения кислорода в кислой области приводится электрод на основе титана с нанослоем IrO_2 , синтезированным методом ИН.

Анализ условий синтеза сложных оксидов Ce(III,IV) и Mn(III,IV) выполнен в соответствии с программой работ по гранту РНФ № 23-19-00566.

Разработка металлических биполярных пластин для низкотемпературных ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.А.Фаддеев, Н.В.Смирнова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.
Платова, 346428, Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д.132*

Development of metal bipolar plates for low temperature fuel cells

N.A.Faddeev, 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.2023/FC.64

Системы энергопитания на основе низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) 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 НТЭ, 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 батареи НТЭ с открытым катодом, рассеивается в окружающую атмосферу посредством принудительной конвекции воздуха по каналам охлаждения в биполярных пластинах. Беспилотные летательные аппараты (БПЛА) 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. Наиболее важным компонентом БПЛА является система энергоснабжения, характеристики и особенности которой (удельная энергия и удельная мощность) в значительной степени определяют грузоподъемность БПЛА; продолжительность, скорость и высоту полета. Сегодня для энергопитания БПЛА используют 2 два вида систем энергоснабжения, основанных либо на двигателе внутреннего сгорания, либо на электродвигателе в комплекте с литиевыми аккумуляторами. Оба вида имеют ряд ограничительных недостатков, что обуславливает ограниченную применимость аппаратов на их основе. Альтернативой является использование систем энергопитания на НТЭ, которые имеют ряд преимуществ перед «классическими» решениями.

Одним из основных и многофункциональных компонентов НТЭ являются биполярные пластины (БП), которые составляют до 80% веса и около 30% его стоимости [3]. БП обеспечивает раздельное снабжение каждого мембранно электродного блока (МЭБ) топливом и окислителем, предотвращая их смешивание, отводит образующуюся в результате электрохимической реакции воду, и в тоже время обеспечивает подвод воды для поддержания высокого уровня влажности, необходимого для работы мембраны. Материал БП должен быть достаточно прочным и жестким для создания необходимого электрического контакта и герметизации давления, не терять механических характеристик при нагреве до рабочих температур НТЭ и обладать достаточно малым коэффициентом теплового расширения для предотвращения разрушения батареи НТЭ

при термоциклировании (в процессе запуска, нагрева, остановки, охлаждения). К тому же геометрическая точность изготовления БП должна быть достаточно высока для обеспечения надежного электрического контакта с газодиффузионными слоями.

Разработка БП проводилась с применением системы автоматизированного проектирования SolidWorks. Анализ конструкции, а именно анализ напряжения, потери устойчивости, оптимизации, а также частотный и термический анализ, производился с применением системы анализа - SolidWorks Simulation. Для решения вычислений гидродинамики и моделирования эффектов потока, теплообмена и гидродинамических сил использовалась система SolidWorks Flow Simulation. Параметрическое исследование проводилось следующим образом: создавалась трехмерная модель БП с предполагаемой конфигурацией геометрии, после чего проводился прочностной расчет и продувка батареи НТЭ, состоящего из набора БП в едином корпусе с вентиляторами.

Методом конечных элементов был проведен анализ прочности и устойчивости различных конфигураций геометрии БП. В результате проведенных расчетов были получены термогазодинамические характеристики батареи НТЭ при различных геометрических параметрах БП. На основе проведенных исследований, была разработана конструкция биполярной пластины, состоящей из анодной и катодной частей. Катодная часть представляет собой гофрированную металлическую пластину с газоподводящими каналами прямоугольного поперечного сечения (конфигурация $2 \times 2 \times 2$ мм), через которые осуществляется подача окислителя/охлаждающего агента (воздуха). Анодная часть выполнена плоской. Соединение поверхностей анодной и катодной частей экспериментального образца БП осуществляется по контуру с помощью контактной сварки в точках их соприкосновения. Герметизация единичного топливного элемента осуществляется между МЭБ и анодной стороной БП. Подача водорода осуществляется через технологические отверстия. Отверстие на катодной стороне БП выполнено с большим диаметром. Это необходимо для установки герметизирующего кольца, исключающего смешения водорода и кислорода (воздуха).

Разработанная конструкция БП обеспечивает отдельное снабжение каждого МЭБ достаточным количеством топлива и окислителя и обладает достаточным запасом прочности и жесткости для создания необходимого электрического контакта и герметизации анодного пространства НТЭ. И может быть использована при проектировании и изготовлении систем энергопитания на НТЭ с открытым катодом, для мобильных приложений: транспорта, робототехника, беспилотных летательных аппаратов.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ (НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература

- [1] C. 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).
- [3] Y. Li, J. Yang, J. Song, «Structure models and nano energy system design for proton exchange membrane fuel cells in electric energy vehicles», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 160-172 (2017).

Экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты для поиска новых водород-аккумулирующих материалов на основе магния

П.В.Фурсиков, О.П.Чаркин, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, А.А.Арбузов, Б.П.Тарасов

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

Experimental studies and DFT modeling for the research of advanced Mg-based hydrogen storage materials

P.V.Fursikov, O.P.Charkin, V.N.Fokin, E.E.Fokina, A.A.Arbutov, B.P.Tarasov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, prospekt akademika Semenova, 1

e-mail: fpv@icp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.65

Аккумуляция водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов, сплавов и интерметаллидов является одним из вариантов решения основной проблемы водородной энергетики: компактное и безопасное хранение и транспортировка водорода. Металлогидридный способ наиболее перспективен по сравнению с другими способами обратимого хранения водорода в случае систем водородной энергетики малого и среднего масштабов [1].

Среди материалов, обратимо взаимодействующих с водородом, большое внимание в мире по-прежнему привлечено к магнию, что показывает многолетний неуклонный рост количества публикаций, включающих как обзорные, так и оригинальные работы по данной теме. Основным преимуществом магния является, прежде всего, высокое массовое содержание водорода в дигидриде MgH_2 (7.6 %) [2,3]. Однако у него имеется и ряд недостатков, среди которых одним из основных является медленная кинетика процессов сорбции-десорбции водорода, что обусловлено высоким энергетическим барьером (~1 эВ) диссоциации молекулы H_2 на поверхности металла и медленной диффузией водорода в фазе MgH_2 [4].

Эффективным способом решения данной проблемы является создание новых материалов на основе магния, в которых улучшение водород-сорбционных характеристик достигается за счет введения каталитических добавок (переходные $3d$ -металлы) и изменения микроструктуры, приводящего к уменьшению зерен фазы магния до субмикро- или наномасштаба, с одновременным увеличением протяженности межфазных границ [4]. Для целенаправленного поиска новых водород-аккумулирующих магниевых наноматериалов ценную информацию могут давать квантово-химические расчеты, особенно поскольку экспериментальные исследования субнано- и наноразмерных магниевых частиц нередко сталкиваются с техническими и принципиальными трудностями [5,6].

В докладе обсуждаются результаты текущих работ Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в которых используются современные подходы к получению и исследованию новых водород-аккумулирующих материалов на основе магния [3–11]. Данные подходы призваны преодолеть вышеупомянутые недостатки системы магний-водород, препятствующие ее использованию на практике для обратимого хранения водорода. Их оригинальность заключается в сочетании экспериментальных исследований и квантово-химических

расчетов, объектами которых, соответственно, являются наноструктурированные сплавы и композиты и субнаноразмерные кластеры магния, а также поиск «точек корреляции» между результатами экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов.

Для создания новых материалов с улучшенными водородсорбционными свойствами были использованы порошковые композиты на основе сплавов Mg–Ni состава $Mg_{89}Ni_{11}$ (эвтектическая смесь фаз гпу-Mg и интерметаллида Mg_2Ni со структурным типом $NiMg_2$), в том числе содержащие добавки (10 мас.%) графеноподобного материала (ГПМ) с высокой удельной поверхностью ~ 600 м²/г. Композиты были получены механохимическим синтезом (высокоэнергетический помол в шаровой мельнице под давлением H_2 30 атм). При этом происходит формирование субмикро- и наноструктурированных гидридообразующих фаз в композитах и увеличена протяженность межфазных границ. Эволюция микроструктуры и фазового состава композитов в ходе циклов сорбции-десорбции 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 процессов сорбции и десорбции водорода при различных температурах и давлениях изучали на установке типа Сивертса. При математической обработке кинетических кривых данных процессов использовалось уравнение Авраами-Ерофеева. В результате работы была выяснена роль интерметаллических фаз и ГПМ добавок в процессах сорбции и десорбции водорода. Фаза Mg_2Ni катализирует расщепление молекул H_2 и обеспечивает каналы для транспорта атомов H через границу раздела Mg_2Ni/Mg . ГПМ позволяют стабилизировать наноструктурированное состояние в процессах сорбции/десорбции водорода и может улучшить теплоперенос в композитах.

Квантово-химические расчеты взаимодействия водорода с наноразмерными кластерами магния Mg_{18} , в том числе допированными 3d-металлами ($Mg_{17}L$), проводились в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием программы GAUSSIAN-09 в приближении BP86 с базисом 6-31G* [5–7]. Определялись геометрические, колебательные, энергетические и электронные характеристики интермедиатов и переходных состояний вдоль минимальных энергетических путей этих реакций, проводилась оценка активационных барьеров и изменений энергии на их ключевых стадиях, а также анализ влияния природы допанта на поведение этих характеристик при изменении $L(3d)$ вдоль периода. Сравнение результатов DFT расчетов и качественных выводов для систем с небольшим числом атомов магния с таковыми для семейств более крупных кластеров [11] 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 водород-сорбционных характеристик композитов на основе магния.

Полученные результаты позволили выявить особенности взаимодействия водорода с изучаемыми материалами, найти в ряде случаев корреляцию между экспериментальными исследованиями и квантово-химическими расчетами, что дает возможность проводить целенаправленный поиск новых водород-аккумулирующих материалов, а также создавать на их основе устройства с улучшенными водород-сорбционными характеристиками. Так, запатентованный на основе результатов

экспериментальных работ по наноструктурированным композитам на основе эвтектических сплавов Mg–Ni способ улучшения водород-сорбционных характеристик порошковой засыпки для металлгидридных аккумуляторов водорода был в 2023 году отобран Федеральной Службой по интеллектуальной собственности РФ (Роспатент) в число 100 лучших изобретений России за первое полугодие 2021 года, а полученные результаты квантово-химических расчетов допированных Ni магниевых кластеров включены в число 24 наиболее важных в мире работ по поиску корреляции между экспериментом и теорией при изучении металлических кластеров по данным спецвыпуска The Journal of Physical Chemistry A, вышедшего в 2023 году.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № АААА-А19-119061890019-5 и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ 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, 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] А.П. Мальцев, О.П. Чаркин «Теоретическое моделирование реакций экзо- и эндоэндриального гидрирования допированного магниевого кластера Mg₁₇Ni», *Журн. неорг. химии*, Т. 66, № 12, 1739–1747 (2021).
- [8] 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).
- [9] П.В. Фурсиков, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, С.А. Можжухин, А.А. Арбузов, А.Н. Лапшин, И.И. Ходос, Б.П. Тарасов «Микроструктура водород-сорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем», *Журн. прикл. химии*, Т. 95, № 8. 1006–1010 (2022).
- [10] В.Н. Фокин, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов «Гидрирование магния в присутствии интерметаллического соединения Mg₂Ni», *Неорганические материалы*, Т. 58, № 11, 1163–1169 (2022).
- [11] O.P. Charkin «DFT-моделирование изомерии допированных кластеров Mg₂₄L₂ с допантами L на поверхности и во внутренней полости магниевого каркаса», *Журн. неорг. химии*, Т. 68, № 4, 499–508 (2023).

Нестационарный электролиз как метод синтеза покрытий для интерконнекторов ТОТЭ

А.В.Храменкова, К.Р.Южакова, П.В.Лаптий, В.В.Мощенко

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

Non-stationary Electrolysis as a Method for Synthesizing of Coatings for SOFC Interconnects

A.V.Khramenkova, K.R.Yuzhakova, P.V.Laptii, V.V.Moshchenko

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novochoerkassk, Rostov region, Prosveshcheniya St, 132

e-mail: anna.vl7@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.66

Разработка материалов и покрытий с заданными функциональными свойствами для электрохимической энергетики, а также поиск новых энергоэффективных подходов к их синтезу является одним из актуальных и приоритетных направлений развития современных электрохимических технологий [1, 2].

Новые возможности в данной области исследований открывает применение нестационарных режимов электролиза, основанных на использовании либо пульсирующих, либо периодически меняющих направление токов [3].

К настоящему моменту выполнено большое число прикладных работ [4], доказывающих эффективность использования метода нестационарного электролиза при разработке новых материалов, при этом показано, что неоспоримым преимуществом переменноточковых режимов является возможность более гибкого регулирования состава материалов и покрытий и управления их свойствами по сравнению с электролизом на постоянном токе.

В данной работе представлены результаты по получению с использованием метода нестационарного электролиза защитных покрытий на основе Co-Mn шпинели для интерконнекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Известно, что интерконнекторы являются одними из ключевых составляющих ТОТЭ, влияющими на срок их службы. Для изготовления интерконнекторов используют ферритные нержавеющие стали, негативным последствием эксплуатации которых является образование при высоких температурах летучих соединений хрома, что может привести к отравлению катодных материалов [5].

Получение покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности образцов из нержавеющей стали марки AISI 430 размером 30x20x0,2 мм под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты (50 Гц), представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер, осаждение проводили при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Соотношение амплитуд средних за период катодного и анодного тока $I_K:I_A$ равно 1:1,25. Температура электролиза 40 °С, время электролиза – 60 мин. В качестве противоеlectродов использовали никелевые пластины. В состав электролита входили следующие компоненты: нитрат кобальта

($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), борная кислота (H_3BO_3), сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

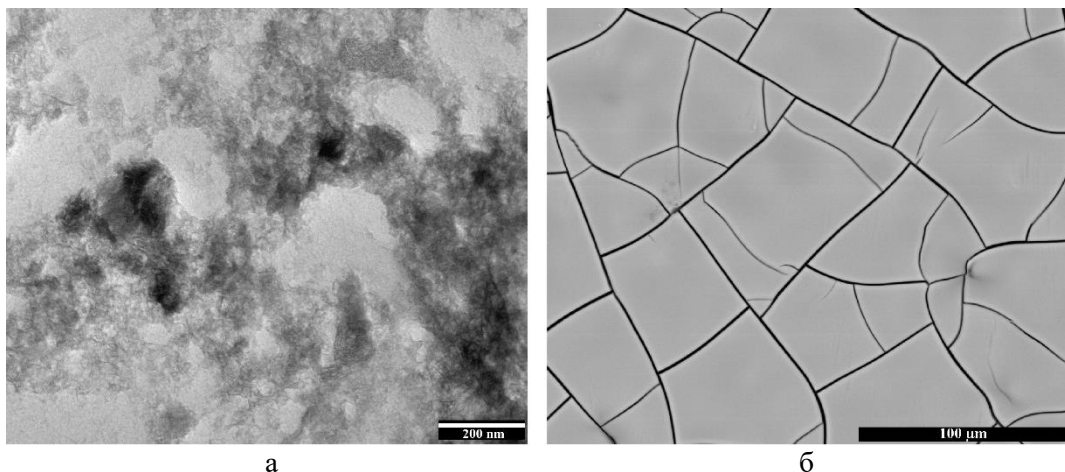


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности покрытия, полученные с помощью сканирующего (а) и просвечивающего микроскопа (б).

Как видно из рисунка 1, морфология покрытий достаточно неоднородна и носит мозаичную структуру. Электронная дифракция показала, что основной фазой полученного покрытия является шпинель смешанного типа $(\text{Mn}, \text{Co}) \cdot (\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$, которую можно рассматривать как смесь MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 .

Таким образом, с использованием метода нестационарного электролиза за счет цикличности поляризующего напряжения удалось получить покрытие на основе Co-Mn шпинели на поверхности ферритной нержавеющей стали в одну стадию, минуя традиционную для твердофазного синтеза шпинелей стадию термообработки.

Литература

- [1] Tabbi Wilberforce, O. Ijaodola, Emmanuel Ogungbemi, F.N. Khatib, T. Leslie, Zaki El-Hassan, J. Thomposon, A.G. Olabi «Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – A review of the effects of bipolar plates coating», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.113, 109286, (2019).
- [2] Dan, A., Bijalwan, P.K., Pathak, A.S. *et al.* «A review on physical vapor deposition-based metallic coatings on steel as an alternative to conventional galvanized coatings», *J Coat Technol Res*, vol. 19, 403–438, (2022).
- [3] S. Yu. Kireev «Intensification of Processes of Electrodeposition of Metals by Use of Various Modes of Pulse Electrolysis», *Inorganic Materials: Applied Research*, vol. 8, N. 2, 203–210, (2017).
- [4] Zh. I. Bepalova, A. V. Khramenkova «The use of transient electrolysis in the technology of oxide composite nanostructured materials: review», *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*, vol. 7, N. 3, 433–450, (2016).
- [5] Jiatao Zhou, Xiaowu Hu, Jialing Li, Xiongxin Jiang «Cu doped Ni–Co spinel protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects application», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, 33580–33593, (2021).

Разработка датчика кислорода для автомобильного двигателя

Е.И.Чернов, М.Е.Чернов, М.Ю.Рассадин

АО «ЭКОН», 249037, Россия, Калужская обл., г. Обнинск, ул. Лесная 9

Development of Oxygen Sensor for Vehicle Engines

E.I.Chernov, M.E.Chernov, M.Yu.Rassadin

ECON Co, 9, Lesnaya St., Obninsk, Kaluga Reg., 249037, Russia

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.67

Датчик кислорода (ДК) – измерительный элемент системы регулирования состава топливо-воздушной смеси в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) с электронной системой распределённого впрыска топлива.

Количество токсичных веществ, таких как окись углерода (CO), несгоревшие углеводороды (CH) и окислы азота (NOx), выбрасываемых в окружающую среду с отработавшими газами (ОГ) ДВС зависит от состава топливно-воздушной смеси и от степени конверсии в нейтрализаторе ОГ. Состав топливно-воздушной смеси (коэффициент избытка воздуха λ) определяется как соотношение между количеством поступившего в двигатель воздуха и теоретическим количеством воздуха, необходимого для полного сгорания поступившего топлива. В случае λ равной 1 такое соотношение называется стехиометрическим. Наибольшая степень конверсии токсичных компонентов достигается при поддержании на всех, по возможности, режимах работы ДВС стехиометрического состава смеси. Для этого в электронной системе управления двигателем (ЭСУД) должна быть возможность измерения состава смеси для организации обратной связи в определении количества топлива, которое должно быть подано при текущих режимных условиях. Такую возможность предоставляет ДК на основе диоксида циркония, имеющий «релейную» характеристику в области стехиометрического состава смеси. На границе перехода в области стехиометрии напряжение датчика скачкообразно меняется от 800 до 100 мВ. Таким образом, поместив датчик кислорода в ОГ и обеспечив его рабочую температуру с помощью встроенного нагревателя мы можем с высокой точностью поддерживать состав смеси около стехиометрического для обеспечения наилучшей конверсии токсичных веществ в широком диапазоне режимов двигателя.

Основными производителями ДК в мире являются компании Bosch (ФРГ), NTK (Япония) и Delphi (США). Эти компании производят датчики с нагревом чувствительного элемента планарного и пробирочного типа, датчики для «обеднённой» смеси и универсальные (широкополосные) датчики для точного измерения состава смеси во всем диапазоне рабочих режимов бензиновых и дизельных двигателей и другие модификации.

В настоящее время в России нет полного цикла серийного производства ДК. Создание собственной конструкции и технологии производства отечественного ДК с характеристиками, соответствующими мировым стандартам, будет иметь важное экономическое значение.

НПП АО «ЭКОН» разработаны конструкции и изготовлены опытные образцы ДК с трёхслойным чувствительным элементом на основе стабилизированной двуокиси циркония. На рисунке 1 представлены и основные комплектующие элементы и общий вид в сборе, без защитного колпачка б.

Проведены испытания ДК ЭКОН в сравнении с датчиками DELPHI и KESENS (аналог BOSCH, Китай). Сопротивление нагревателя ДК ЭКОН ниже, чем у аналогов, соответственно мощность его выше. Однако, при экспериментальном определении

номинального напряжения нагревателя по зависимости собственного сопротивления чувствительного элемента R_{sens} от напряжения на нагревателе (рисунок 2) была выявлена недостаточная эффективность нагревателя датчика ЭКОН.



Рисунок 1. Комплектация ДК ЭКОН

1. Планарный сенсор, совмещённый с нагревателем и токовыми выводами.
- 2, 3. Керамические дистанционаторы.
4. Корпус сенсора.
5. Обойма.
6. Защитный колпачок.
7. Уплотнительный вкладыш.
8. Корпус.
9. ДК в сборе/ ДК с герметично установленным сенсором и контактными проводами.

Для датчиков KESENS и DELPHI номинальное напряжение известно из их технических условий и составляет 13,5 В, что соответствует точке перехода на гладкую ветвь характеристики сопротивления R_{sens} , когда при увеличении нагрева сопротивление мало изменяется. Для датчика ЭКОН экспериментально определенное номинальное напряжение составило 15-16 В, что, при более мощном нагревателе, свидетельствует о его недостаточной эффективности.

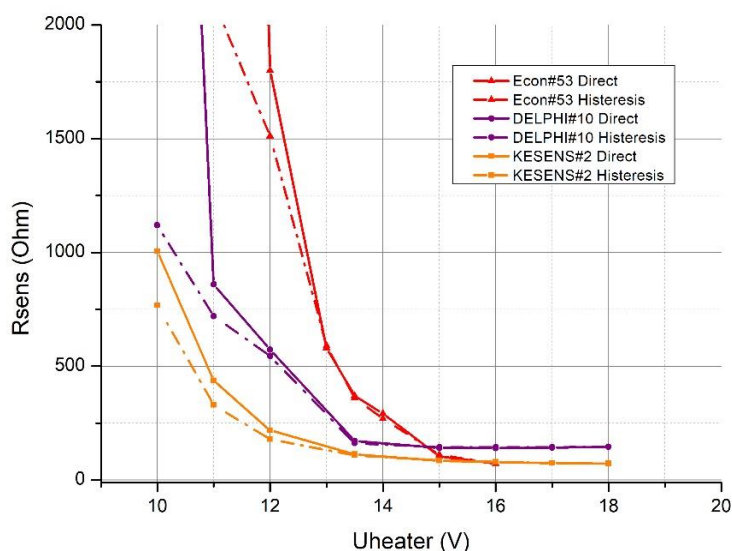


Рисунок 2. Зависимость собственного сопротивления R_{sens} от напряжения на нагревателе.

Тем не менее, для определения зависимости выходного напряжения ДК ЭКОН от состава смеси было выбрано напряжение на нагревателе 13,5 В, поскольку при этом

напряжении нагревателя собственное сопротивление чувствительного элемента датчика ЭКОН уже достаточно низкое. Испытания проводились на моторном стенде с установленным на нем бензиновом двигателе. Режим работы двигателя был выбран так, чтобы температура ОГ составила 450 ± 10 °С. На рисунке 3 представлены зависимости напряжения от состава смеси для датчиков ЭКОН, DELPHI и KESENS.

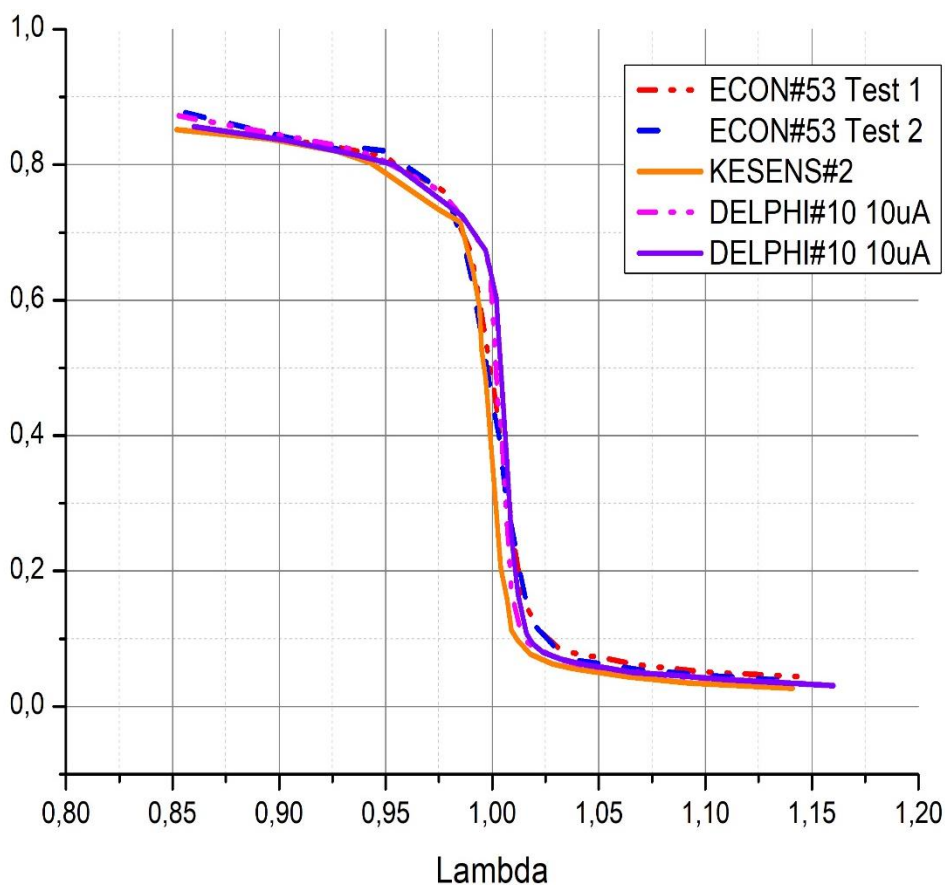


Рисунок 3. Зависимость напряжения ДК от коэффициента избытка воздуха.

Как видно, наблюдается очень хорошее соответствие уровней напряжения и характера протекания характеристики датчика ЭКОН современным, серийно выпускаемым зарубежным образцам DELPHI и KESENS. Следует отметить хорошую воспроизводимость характеристики.

Таким образом, по результатам проведенных испытаний, экспериментальный образец датчика кислорода производства АО «ЭКОН», г. Обнинск представляет собой работоспособную конструкцию. Необходимо провести дальнейшие исследования для улучшения характеристик нагревателя, изучения технологичности производства и надёжности конструкции.

0-мерная математическая модель ТЭ для моделирования систем

А.У.Шарафутдинов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин

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

0D analytical model of FC for system modeling

A.U.Sharafutdinov, Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: shazat@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.68

Для моделирования систем, использующих ТЭ, зачастую необходимы 0-модели ТЭ (нульмерные), не требующие больших вычислительных ресурсов и интеграции со сторонними приложениями, но в то же время позволяющие с приемлемой точностью воспроизводить интегральные характеристики ТЭ. Для этих целей нами была разработана аналитическая 0-модель ТЭ, основанная на одномерной модели ТЭ.

Модель была применена для симуляции блоков ТОТЭ, изготавливаемых в ИФТТ РАН, работающих на топливе различного состава: водород, сингаз, свалочный газ, шахтный газ, рециркулируемый анодный газ. Модель использовалась для реализации модели ЭУ в программном пакете ChemCAD с помощью инструмента сопряжения с Excel-таблицами.

Модель позволяет наглядно в виде диаграммы в координатах локальный КУТ/напряжение показать вклад различных видов потерь в КПД ТЭ (см рисунок 1). Было реализовано приложение Wolfram Mathematica для получения математических выражений модели в удобной для импорта форме и диаграммы потерь для различных составов газа.

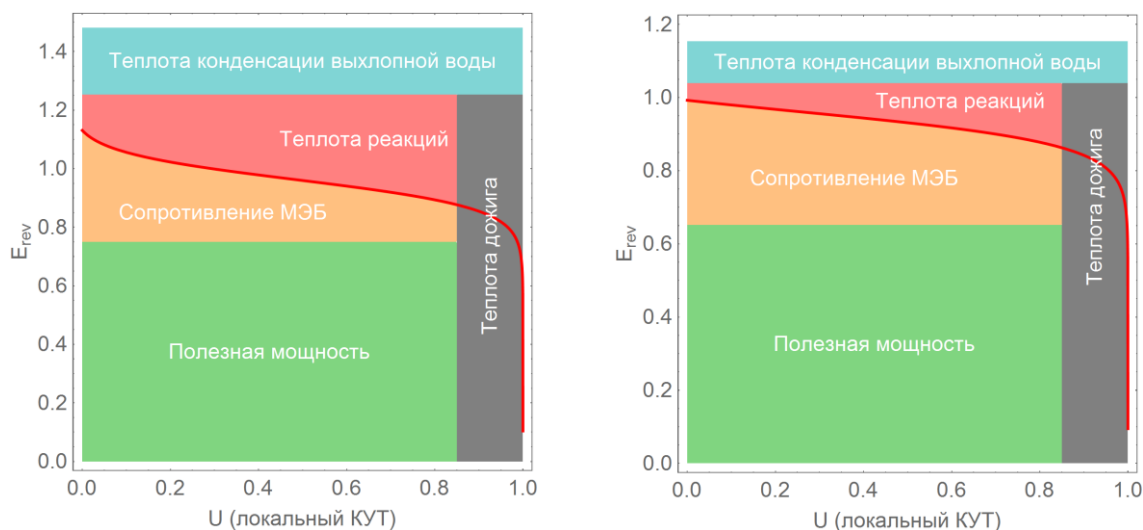


Рисунок 1. Диаграмма потерь в координатах локальный КУТ/напряжение. Красная кривая – зависимость потенциала Нернста от локального КУТ. Слева топливо – водород с 3% пара, справа – риформат метана при $O/C = 3$.

Исследования эволюции структуры внутреннего сопротивления сборки твердооксидных электролизных элементов

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

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

Evolution of the structure of solid oxide electrolysis cell's resistance

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

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

e-mail: demon_ii@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.69

Использование технологии электролиза воды может стать ключом к решению проблем, связанных с истощением природных энергоресурсов и чрезмерными выбросами углеродсодержащих веществ в атмосферу. Использование технологии электролиза воды для накопления энергии имеет ряд преимуществ. Во-первых, в сочетании с ветряной и солнечной электрогенерацией, она является экологически чистой, так как не требует использования ископаемых источников энергии, таких как уголь, природный газ или нефть. Во-вторых, получаемый в результате электролиза чистый водород – экологически чистое топливо, которое может стать потенциальной альтернативой батареям, метану и другим источникам энергии.

Твердооксидные электролизные элементы превосходят по энергоэффективности производства водорода другие типы электролизных систем. Однако, их широкая коммерциализация ограничивается высокой скоростью деградации электрохимических характеристик, по причине повышения внутреннего сопротивления при работе с высокими плотностями тока. Данная работа посвящена исследованию эволюции внутреннего сопротивления твердооксидного электролизного элемента в процессе его длительной работы в режиме генерации водорода.

В работе объектом исследования была сборка из двух единичных образцов ТОЭЛЭ размером 50x50 мм. Электроды образцов электролит-поддерживаемой конструкции (толщина электролита 150 мкм, АО «НЭВЗ-Керамикс», Россия [1]) изготавливались методом трафаретной печати с последующим обжигом при 1200°C. На основе приготовленных МЭБ изготавливалась экспериментальная сборка из двух ТОЭЛЭ, электрохимические характеристики которой исследовались с помощью потенциостата/гальваностата Gamry Instruments. Проводились измерения вольт-амперных и хронопотенциометрических характеристик, а также импедансных спектров как сборки в целом, так и отдельных ТОЭЛЭ.

Как видно из рисунка 1, выдержка ТОЭЛЭ в электролизной поляризации в течение 420 часов привела к снижению производительности сборки по водороду при напряжении термонеutrальности примерно в 2 раза. Дифференциальное сопротивление, вычисленное при НРЦ, для образцов 1 и 2 увеличилось при этом с 1,01 до 1,65 и с 1,02 до 1,8 Ом*см² соответственно. Для определения причин ухудшения электрохимических характеристик исследуемых ТОЭЛЭ проводились периодические измерения импедансных спектров образцов (Рисунок 2).

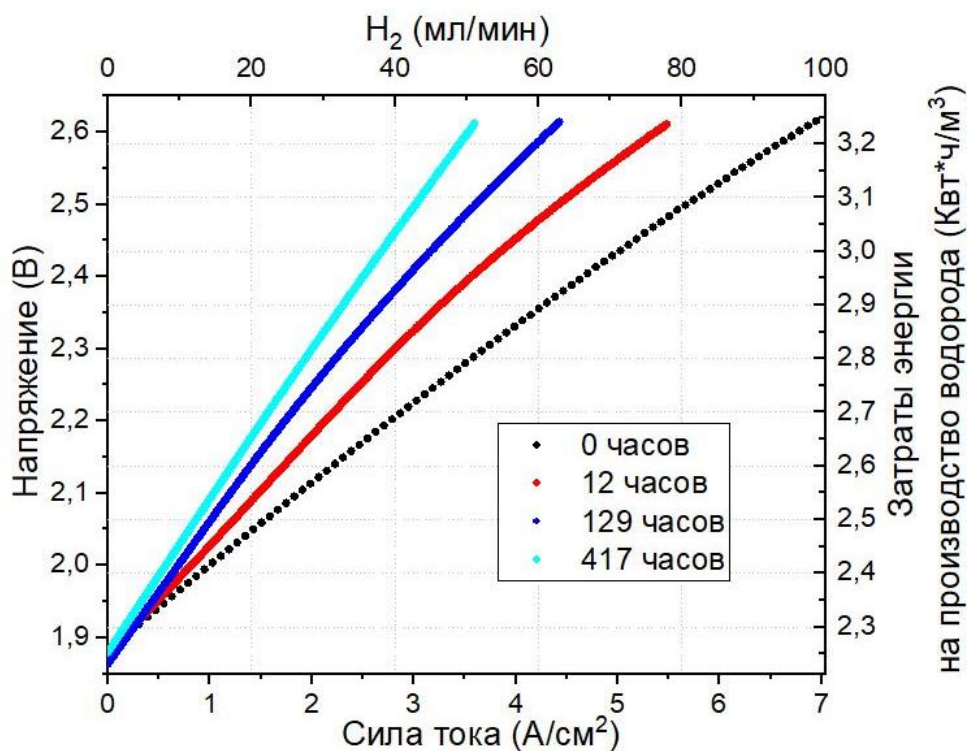


Рисунок 1. Эволюция вольтамперных характеристик сборки из 2-х ТОЭЛЭ во время ресурсных испытаний в режиме генерации водорода: до начала ресурсных испытаний (черная), а также через 12 (красная), 129 (синяя) и 417 (голубая) часов от начала испытаний.

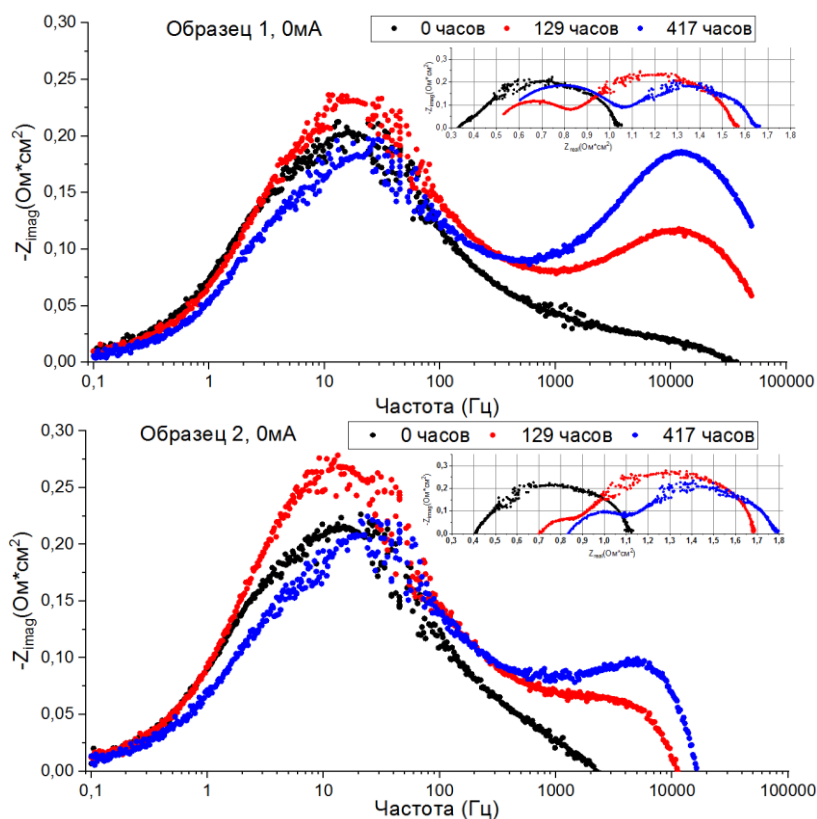


Рисунок 2. Зависимости мнимой части импеданса от частоты для образца 1 (сверху) и образца 2 (снизу), измеренные перед ресурсными испытаниями (черный), а также через 129 (красная) и 417 (синяя) часов от начала ресурсных испытаний. Годографы соответствующих импедансных спектров приводятся на вставках.

Наиболее значительные изменения внутреннего сопротивления наблюдаются в высокочастотной области (1-300 кГц) импедансного спектра для обоих образцов, а именно, появление и дальнейший рост дополнительного вклада в полное сопротивление. Для выяснения природы возникновения дополнительного высокочастотного вклада проводился сравнительный анализ структуры внутреннего сопротивления образцов до и после ресурсных испытаний в ТОТЭ и ТОЭЛЭ режимах (Рисунок 3).

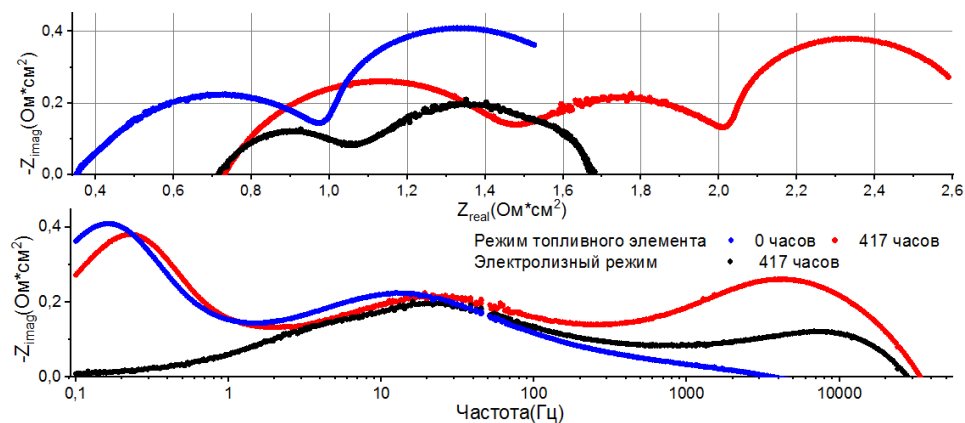


Рисунок 3. Годографы импеданса (сверху) и зависимости мнимой части импеданса (снизу) для сборки из двух образцов, измеренные в режиме ТОТЭ перед (синяя) и после (красная) ресурсных испытаний, а также в режиме ТОЭЛЭ после ресурсных испытаний (черная).

Из годографов импеданса видно, что низкочастотная (<1 Гц) и среднечастотная (1-100 Гц) часть не претерпели существенных изменений, в то время как, высокочастотная часть увеличила свою амплитуду при переходе от электролизного к топливному режиму. Таким образом можно сделать вывод, что деградация электрохимических характеристик связана с изменением фазового состава и/или микроструктуры топливного электрода ТОЭЛЭ. Дальнейшие работы будут посвящены модификации топливного электрода с целью повышения стабильности его характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-300 70 П).

Литература

[1] Е.А. Агаркова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, О.Ю. Задорожная, Д.В. Яловенко, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин, “Трехслойные мембраны анионного проводника производства АО “НЭВЗ-Керамикс” для планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение”, *Электрохимия, на рецензии* (2019).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Исследование физико-химических свойств анода и электролита среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе NiO и Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂, изготовленных с использованием аддитивных технологий

А.Д.Асмедьянова^{1,2}, А.С.Улихин¹, А.И.Титков¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Кутателадзе 18*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

An investigation of the physicochemical properties of medium-temperature Solid Oxide Fuel Cell components based on NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ fabricated by 3D technologies

A.D.Asmedianova^{1,2}, A.S.Ulihin¹, 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.2023/FC.70

В связи с растущей потребностью в чистой, низкоуглеродной энергии, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными кандидатами для энергетической инфраструктуры будущего. 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[1]. В частности, 3D печать является многообещающей альтернативой для изготовления компонентов ТОТЭ благодаря бесконтактному и контролируемому процессу печати, а также широкому выбору используемых для печати паст. Разработка гибридных аддитивных технологий позволяет дополнить преимущества каждого отдельного метода, тем самым создавая уникальные по свойствам изделия. В данной работе для изготовления компонентов ТОТЭ мы использовали уникальный 3D-принтер, сделанный по индивидуальному заказу, сочетающий в себе пневмоструйную печать с селективной лазерной обработкой слоёв [2].

Целью работы является разработка метода изготовления среднетемпературных ТОТЭ с использованием 3D печати и лазерной обработки, а также исследование влияния метода 3D печати и лазерной обработки на физико-химические свойства компонентов ТОТЭ.

Нами были разработаны новые композиции анодной пасты и электролитных чернил для 3D печати с использованием жидкого помола в планетарной мельнице с оптимальными для печати характеристиками (размер частиц и распределение по размерам, вязкость, стабильность).

Далее были изготовлены образцы анодных заготовок NiO/GDC и исследована их микроструктура (рис. 1) в зависимости от способа формирования (литье/3Д печать/ 3Д печать с лазерной обработкой).

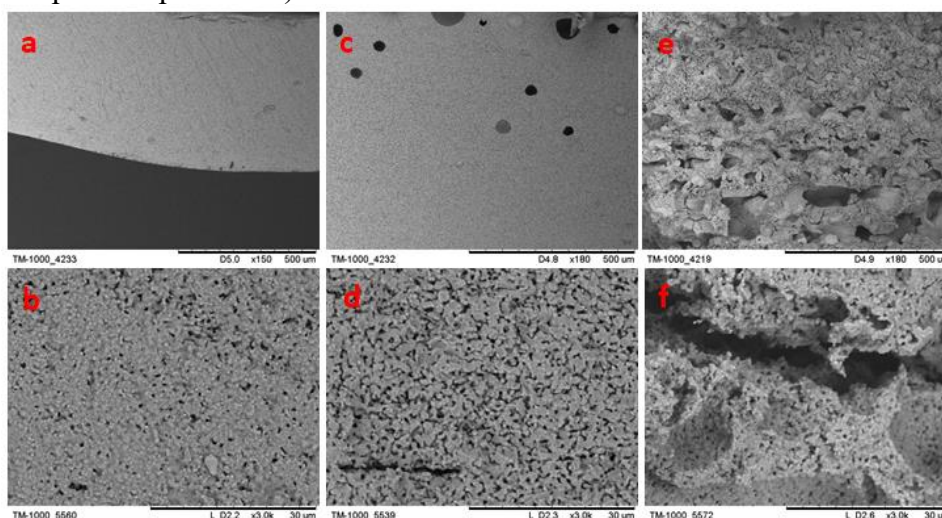


Рисунок 1. Микрофотографии анодных заготовок, полученных литьём (a, b), 3Д печатью (c, d) и 3Д печатью с лазерной обработкой (e, f) при двух увеличениях.

Установлено, что использование метода 3Д печати, в сравнении с традиционным методом изготовления (метод литья), позволяет увеличить пористость анодных заготовок; с наличием лазерной обработки на этапе формирования образца позволяет получить развитую поверхность с широким распределением пор по размерам.

Образцы анодных заготовок, полученных литьём и 3Д печатью с варьируемой экспозицией лазерного воздействия (от 0 до 46 Дж/см²) были восстановлены в токе водорода, определена пористость и электропроводность композитных анодов Ni/GDC (рис.2).

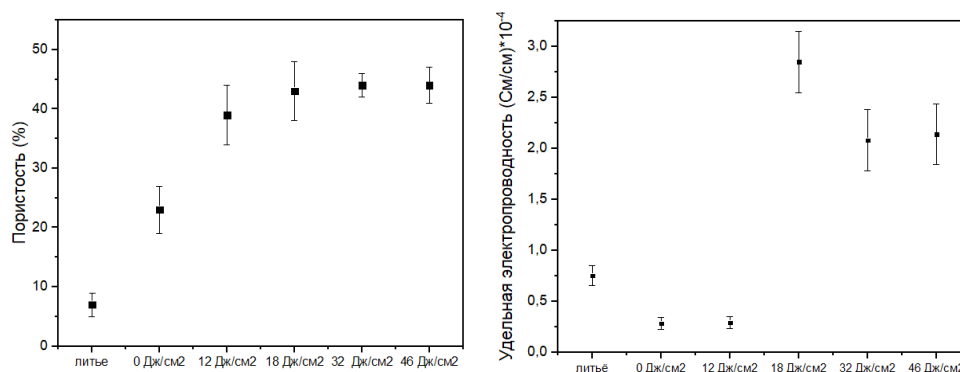


Рисунок 2. Зависимость пористости (слева) и электропроводности (справа) анодов Ni/GDC от способа формирования образца

Таким образом, пористость аналогичных образцов, полученных литьём и 3Д печатью, отличаются в три раза. При увеличении экспозиции лазерного воздействия до значения в 18 Дж/см² пористость возрастает, а при дальнейшем увеличении экспозиции выходит на стационар в 44%. Лазер является дополнительным источником формирования пористости за счёт in-situ удаления органических компонент в процессе печати, что помогает получать образцы с меньшим количеством органических компонент в процессе формирования, и, соответственно, более пористые образцы после термического спекания. Значения пористости анодов являются удовлетворительными для использования в ТОТЭ [3].

Также было установлено, что зависимость электропроводности от экспозиции лазерного воздействия имеет перколяционный вид. Можно предположить, что при

экспозиции в 18 Дж/см^2 происходит эффективное перераспределение частиц оксида никеля. При этом, электропроводность образца, полученного методом литья, в три раза больше, чем у аналогичного образца, полученного 3Д печатью без лазерной обработки. Так как образцы имеют одинаковый размер частиц и распределение пор по размерам, различие в электропроводности можно объяснить различиями на макроуровне: литьевой образец в три раза плотнее образца, полученного 3Д печатью.

Следующим этапом работы являлось изготовления индивидуального электролита ТОТЭ с использованием метода 3Д печати. Была проведена импедансная спектроскопия образца электролита (рис. 3).

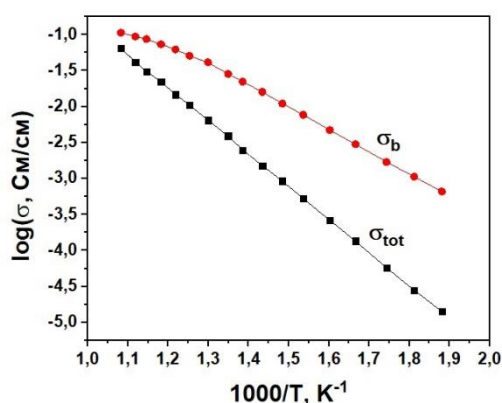


Рисунок 3. Импедансная спектроскопия электролита GDC, изготовленного 3Д печатью.

Рассчитанное значение энергии активации проводимости, а также значения удельной проводимости при двух температурах для электролита GDC приведено в Табл. 1; значения приведены в сравнении с данными для аналогичного образца электролита из литературы.

Таблица 1. значения проводимости и энергии активации проводимости для электролитов GDC.

Образец	E_a , (eV)	σ_{tot} 500 °C, $(\Omega \text{ cm})^{-1}$	σ_{tot} 600 °C, $(\Omega \text{ cm})^{-1}$
в данной работе	0.92 ± 0.02	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$
[4]	0.89	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$
[5]	0.87	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Литература

- [1] Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating fuel cell development with additive manufacturing technologies: state of the art, opportunities and challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 636.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Chiodelli, G., Malavasi, L., Massarotti, V., Mustarelli, P., & Quartarone, E. (2005). Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-y}$ polycrystalline and thin film materials. *Solid State Ionics*, 176(17-18), 1505–1512.
- [5] Anjaneya, K. C., Nayaka, Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) as solid electrolyte for IT SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol.578, p.56.

Влияние условий печати и типа порообразователя на микроструктуру анодов NiO/10YSZ, полученных с помощью гибридной 3D-струйной печати и лазерной обработки

А.С.Багисhev, И.А.Мальбахова, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков

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

The effect of the printing conditions and pore former nature on the microstructure of NiO/10YSZ anodes formed by 3D inkjet printing and laser layer-by-layer treatment

A.S.Bagishev, I.A.Malbakhova, A.M.Vorobyev, T.A.Borisenko, A.I.Titkov

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

e-mail: bagishev.ar@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.71

В настоящее время из-за ухудшения состояния окружающей среды и истощения запасов ископаемого топлива активно набирает популярность тренд на альтернативную низкоуглеродную энергетику. Одно из направлений альтернативной энергетики – водородная – может сыграть значительную роль в обезуглероживании энергетической системы, а уровень промышленного внедрения водородной энергетики в производственные и бытовые процессы значительно возрастает из года в год [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых энергия вырабатывается за счет окисления водородосодержащих топлив кислородом, также могут рассматриваться как возобновляемые источники энергии, использующие водород. ТОТЭ обладают рядом значительных преимуществ, таких как высокий КПД и низкий уровень загрязняющих 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].

Несмотря на все вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, их массовое распространение ограничено ввиду сложности в масштабировании производства. Наиболее распространенные методы изготовления ТОТЭ, такие как шликерное литье и dip-coating, просты и легки в масштабировании. Однако данные методы изготовления элементов ТОТЭ требуют большой расход дорогих оксидных материалов, что делает процесс их производства экономически невыгодным. Кроме того, микроструктура оказывает критическое влияние на функциональные свойства ТОТЭ, а точное воспроизводство микроструктуры функциональных слоев ТОТЭ методами литья крайне затруднительно [3]. Более прецизионные методы получения функциональных слоев ТОТЭ, такие как химическое осаждение из газовой фазы и магнетронное напыление, позволяют добиться контролируемой морфологии и толщины осаждаемого слоя, однако являются более дорогостоящими, сложны в масштабировании, и, кроме того, могут быть использованы в большинстве случаев только для получения тонких газонепроницаемых слоев. Таким образом, разработка новых подходов для изготовления ТОТЭ, обеспечивающих высокую степень контроля микроструктуры функциональных слоев твердооксидных топливных элементов, сокращение временных и финансовых затрат на изготовление единичных ТОТЭ и батарей на их основе, является актуальной задачей.

В данной работе было проведено послойное формирование несущего анода методом гибридной печати с последующей лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер. В настоящем исследовании был разработан состав пасты для печати ТОТЭ-анода на основе наноразмерных оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Использование кермета на основе никеля (который возникает во время эксплуатации ТОТЭ при восстановлении NiO) и 10YSZ позволяет достичь достаточной электронной проводимости для избегания электрических потерь. Кроме того, введение 10YSZ предотвращает спекания частиц Ni и позволяет выравнивать коэффициент теплового расширения между анодным и электролитным слоями [4]. Были определены параметры анодной пасты, такие как распределение частиц по размерам, вязкость, изучено влияние порообразователя на реологические свойства паст для печати несущих анодов. 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. Установлено влияние условий печати, таких как экспозиция лазера, на микроструктуру несущих анодов NiO/10YSZ. Полученные образцы были изучены комплексом физико-химических методов для определения морфологических и структурных характеристик.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 21-79-30051)

Литература

- [1] Parra, David, et al. «A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.101, 279-294, (2019).
- [2] Roland Peters, et al. «Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation», *Journal of Power Sources*, vol. 328, 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. Bucchieri, 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).

Кинетика редокс-реакции между хлорат-анионом и катионом ванадия (IV)
в сернокислом растворе

К.К.Батырев¹, Д.В.Конев^{1,2}, Д.О.Толстель¹, М.А.Воротынцев¹

¹ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

²ФИЦ ПХФ и МХ, 142432, Московская обл., Черноголовка, Пр-т. Академика Семёнова., 1

The kinetics of the redox reaction between the chlorate anion and the vanadium
(IV) cation in a sulfuric acid solution

K.K.Batyrev¹, D.V.Konev^{1,2}, D.O.Tolstel¹, M.A.Vorotyntsev¹

¹Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of
Sciences, Russia 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, building 4

²FRC PCP MC RAS, 142432, Moscow region, Chernogolovka, Ac. Semenov Avenue, 1

e-mail: k.batyrev@inbox.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.72

Одним из наиболее высокоемких среди перспективных генераторов тока с проточными электроактивными средами, прошедших стадию «proof of concept», служит водородно-галогенатный химический источник тока [1]. Использование галогенатов в качестве окислителей в источнике тока имеет следующие преимущества [2]: очень высокая растворимость в воде как этих реагентов (в виде солей лития, натрия, магния и кальция), так и продуктов их восстановления; возможность хранения растворов при нейтральных pH в течение неограниченного времени; отсутствие саморазряда источника тока.

Наиболее серьезным препятствием на пути применения водных растворов галогенатов в качестве окислителей проточных химических источников тока (ХИТ) является практически полное отсутствие способности к непосредственному взаимодействию с электродом (крайне низкая скорость прямого электровосстановления). В случае броматов данное препятствие удастся обойти в кислых средах: восстановление броматов становится возможным за счёт редокс-пары бром/бромид по автокаталитическому механизму [3]. В случае хлорат-аниона подобный механизм (через посредство пары хлор/хлорид) невозможен из-за низкой скорости взаимодействия хлорид-аниона с хлоратом.

В данной работе исследовалась возможность применения редокс-пары ванадат/ванадил для осуществления каталитического восстановления хлорат-аниона. Известно, что ток обмена этой редокс-пары на электроде достаточно высок для ее применения в проточном ХИТ, тогда как данные о скорости химического взаимодействия восстановленной формы с хлорат-анионом в литературе отсутствуют. Целью работы являлось определение константы скорости и формального кинетического порядка реакции восстановления хлорат-аниона (ClO_3^-) ванадил-катионом (VO^{2+}) в водном растворе при различном содержании серной кислоты.

Для приготовления реакционных смесей использовалась оригинальная установка, реализующая принцип «stopped flow». Ее схема представлена на рисунке 1.

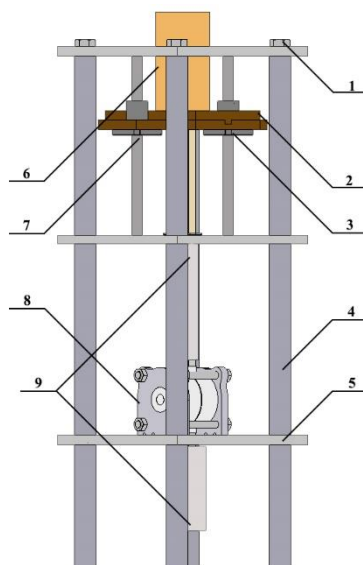


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для проведения спектрофотометрического исследования процесса восстановления хлорат-аниона различными восстановителями при различном pH. 1 – неподвижная рама; 2 – подвижные пластины; 3 – подшипник линейного перемещения; 4 – вертикальный каркас; 5 – неподвижная пластина; 6 – актуатор подвижной пластины; 7 – направляющая; 8 – проточная оптическая кювета; 9 – емкости для реактивов.

На рисунке 2 представлен пример эволюции спектра реакционной смеси, полученный с помощью разработанной установки. На данном рисунке видно, что исходный спектр сульфата ванадила, обусловленный поглощением ванадил-катиона, по мере окисления приобретает существенный вклад спектра промежуточного комплекса $V_2O_3^{3+}$ по реакции (1), а в конце реакции полностью преобразуется в спектр ванадат-катиона (VO_2^+):

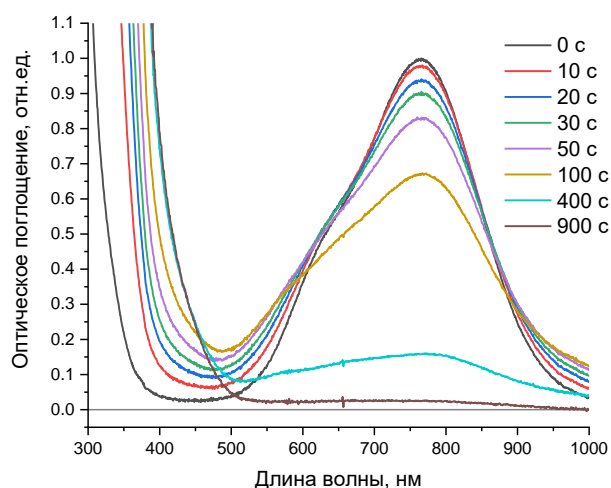


Рисунок 2. Оптические спектры поглощения реакционной смеси водных растворов 1 и 2: раствор 1 (1М VO_2SO_4 , 1М H_2SO_4); раствор 2 (0.4М $NaClO_3$, 1М H_2SO_4). Длина оптического пути – 1.2 мм, частота регистрации спектров 1 с.

Для обработки спектров, содержащих вклады поглощения исходного реагента, продукта реакции и промежуточного комплекса ванадил-катиона с ванадат-катионом, была применена процедура деконволюции. В ее результате получены зависимости концентраций VO^{2+} , $V_2O_3^{3+}$ и VO_2^+ от времени (рис. 3а-3в). По графику зависимости

концентрации продукта реакции (ванадат-катиона) от времени (рисунок 3в) определены углы наклона касательных к начальным участкам, т.е. скорости взаимодействия ванадила с хлорат-анионом в начальный момент времени, когда концентрации компонентов еще не успели измениться.

По полученным данным был рассчитан формальный кинетический порядок окисления ванадила хлоратом по серной кислоте, который оказался равен ~ 1.5 . Измеренная константа скорости реакции окисления ванадила хлоратом в предположении первого порядка по VO^{2+} и ClO_3^- составила $(1.21 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ (л/моль)}^{2.5} \cdot \text{с}^{-1}$.

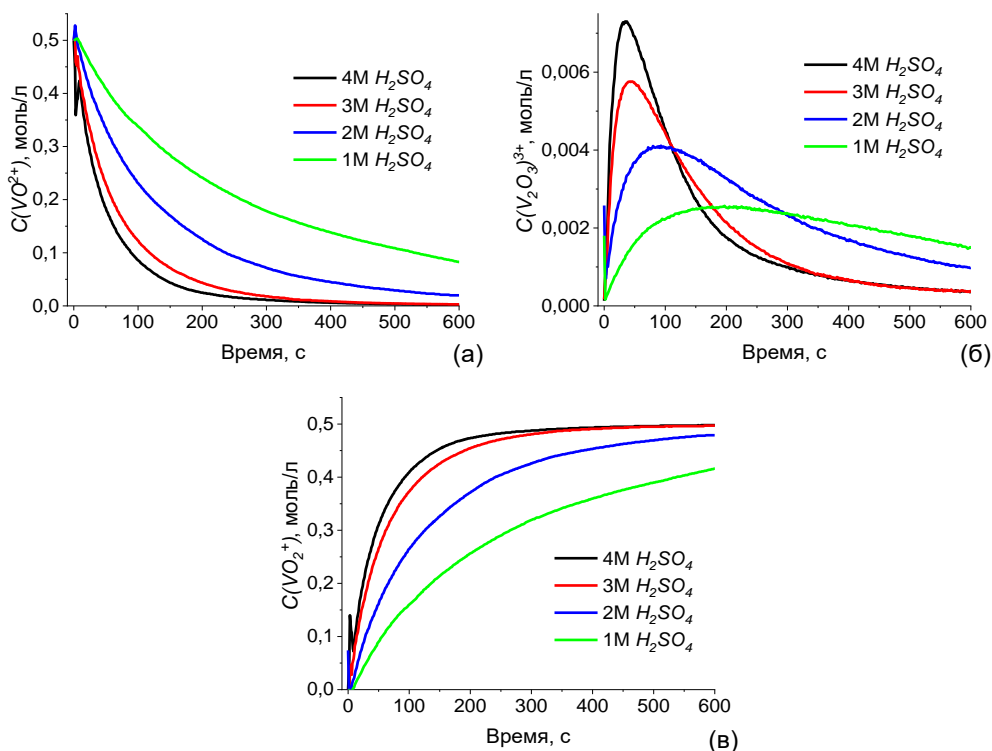


Рисунок 3. Зависимость концентраций соединений ванадия в реакционной смеси: VO^{2+} (а), VO_2^+ (б) и остаточного спектра $V_2O_3^{3+}$ (в) для серии из четырех экспериментов, полученные путем деконволюции спектров поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 23-13-00428.

Литература

- [1] Konev D. V. et al. Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 17. – С. 5638.
- [2] Tolmachev Y. V. Hydrogen-halogen electrochemical cells: A review of applications and technologies //Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Т. 50. – №. 4. – С. 301-316.
- [3] Modestov A. D. et al. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Т. 23. – С. 3075-3088.

Исследование мембран на основе феррита стронция, допированного лантаном и молибденом, применяемых в каталитических мембранных реакторах парциального окисления метана

О.А.Брагина, М.В.Арапова, Е.В.Шубникова, А.П.Немудрый

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

Study of membranes based on strontium ferrite doped with lanthanum and molybdenum used in catalytic membrane reactors for the partial oxidation of methane

O.A.Bragina, M.V.Arapova, E.V.Shubnikova, A.P.Nemudry

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

e-mail: bragina@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.73

В последние годы рост потребления водорода связан с его применением в качестве экологически чистого источника энергии [1]. Одним из перспективных способов получения водорода является парциальное окисление метана в каталитическом мембранном реакторе [2]. Нестехиометрические оксиды, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, являются перспективными материалами для создания мембран, применяемых в каталитических мембранных реакторах конверсии углеводородов.

Целью работы является получение $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM5) микротрубчатых мембран (МТ) с помощью метода фазовой инверсии и исследование кислородной проницаемости и каталитической активности в реакции парциального окисления метана.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа нестехиометрический LSFМ5 оксид, полученный керамическим методом, имеет ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$ с параметрами $a=5.520$ (1) Å, $c=13.461$ (1). Высокотемпературные дифракционные эксперименты показали, что при нагревании LSFМ5 в вакууме и на воздухе при $T=400^\circ\text{C}$ происходит превращение ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$ в высокотемпературную кубическую $\text{Pm}\bar{3}m$.

С помощью метода фазовой инверсии были изготовлены LSFМ5 МТ мембраны, которые имеют развитую микроструктуру, состоящую из газоплотного слоя толщиной 100-200 мкм, расположенного между пористыми слоями. Исследования кислородных потоков через LSFМ5 МТ мембраны проводились на специально разработанной установке при различных температурах и парциальных давлениях кислорода с питающей стороны мембраны. Из линеаризации полученных данных (рис. 1) были получены константы β , и определена эффективная энергия активации кислородных потоков ($E_a=130\pm 10$ кДж/моль).

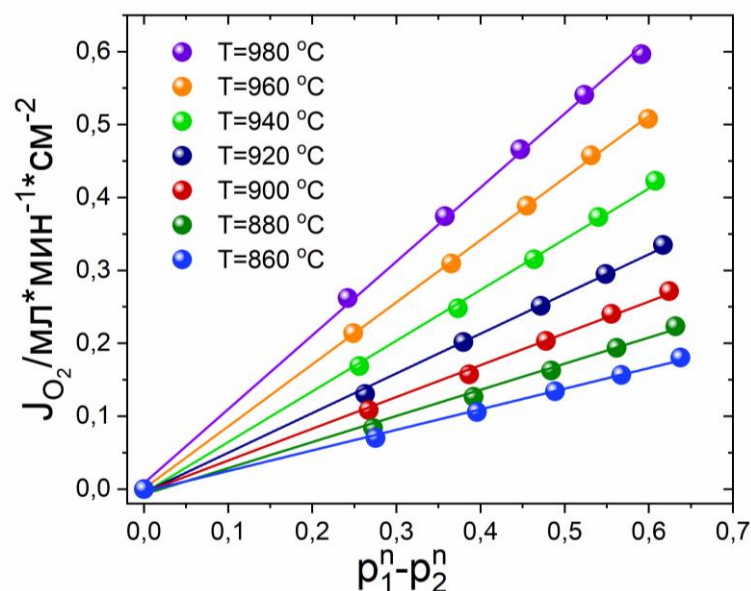


Рисунок 1. Зависимость кислородных потоков через МТ LSFМ5 мембрану от парциального давления кислорода.

Были проведены исследования конверсии метана, селективности продуктов парциального окисления метана в зависимости от температуры, скорости потока метана, а также от парциального давления метана в смеси, подаваемой на внутреннюю сторону мембраны.

Литература

- [1] S.N.A. Rahman, M.S. Masdar, M.I. Rosli, E.H. Majlan, T. Husaini, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, "Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology", *Renew. Sustain Energy Rev.*, vol.66, pp. 137–162 (2016).
- [2] U. Balachandran, J.T. Dusek, P.S. Maiya, B. Ma, R.L. Mieville, M.S. Kleefish, C.A. Udivich, "Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas", *Catal. Today*, vol.36, pp. 265-272 (1997).

Оценка стабильности платиносодержащих электрокатализаторов в различных условиях стресс-тестирования

И.А.Герасимова, С.В.Беленов, В.Е.Гутерман

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

Evaluation of the stability of platinum-containing electrocatalysts under various stress testing conditions

I.A.Gerasimova, S.V.Belenov, V.E.Guterman

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

e-mail: gerasimova_ira1996@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.74

Коррозионная стабильность платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной решающим образом влияет на срок службы всего устройства [1]. Разработка различных подходов к повышению стабильности катализаторов, равно как и методик экспресс-оценки их долговечности, являются необходимым условием для повышения срока службы топливных элементов [2]. Выбор углеродного носителя важен с точки зрения повышения стабильности катализаторов, поскольку одним из механизмов деградации катализаторов является окисление углеродного носителя [3]. Для оценки стабильности катализаторов используют ускоренные стресс-тесты, как правило в виде многократного повторения циклической развертки потенциала в различных диапазонах потенциалов.

Целью данной работы была оценка стабильности ряда Pt/C и PtM/C катализаторов в различных режимах стресс-тестирования при повышенной температуре.

На первом этапе исследования было изучено влияние условий стресс-тестирования на характеристики 2-х Pt/C образцов, полученных на различных углеродных носителях. Pt/C образцы были получены полиольным методом синтеза на двух типах углеродных носителей: с высокой степенью графитизации ECS-002402 (маркировка образца G1) и стандартном носителе Vulcan XC-72 (маркировка образца G2). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) материалы G1 и G2 показали близкий средний размер наночастиц - 3,7 и 4,2 нм соответственно. Коррозионную стабильность материалов оценивали по изменению величины ЭХАП и активности в РВК после 1000 циклов, при изменении верхних значений потенциала: 0,7; 1,0; 1,2; и 1,4 В при 60 °С. После ускоренного стресс-тестирования материал G1 показал наибольшую остаточную активность при потенциале 1,4 В - 165 А/г (Pt). Результаты ПЭМ для образцов после стресс-теста при потенциалах 0,4 и 1,4 В показали незначительное увеличение среднего размера НЧ для образца G1, что подтвердило его высокую стабильность. Повышенная стабильность материала G1 может быть связана с высокой степенью графитизации углеродного носителя, подтвержденной по данным РФА и Рамановской спектроскопии. Установлено, что среди стресс-тестов, применяемых в различных условиях, тест при потенциалах 0,4 и 1,4 В приводит к наибольшей деградации исследуемых материалов и данный режим был использован для дальнейшего сравнительного изучения катализаторов.

Исследование выполнено в Южном федеральном университете при финансовой поддержке Министерства образования в рамках проекта №Г3110/23-07-ХФ.

Литература

- [1] S. Belenov, A. Pavlets, K. Paperzh, D. Mauer, V. Menshikov, A. Alekseenko, I. Pankov, M. Tolstunov, V. Guterman, *Catalysts*, vol. 13, 243 (2023).
- [2] A. Alekseenko, A. Pavlets, E. Moguchikh, M. Tolstunov, E. Gribov, S. Belenov, V. Guterman, *Catalysts*, vol. 12, 414 (2022).
- [3] I. Gerasimova, S. Belenov, N. Lyanguzov, I. Pankov, M. Tolstunov, A. Pavlets, *Catalysts*, vol. 12, 1179 (2022).

Исследование комбинированного метода разуглероживания ТПТЭ для БПЛА

С.О.Грудинин, Н.В.Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Investigation of the combined method of decarburization of PEM for UAVs

S.O.Grudinin, N.V.Smirnova

*Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russia
e-mail: gs177@yandex.ru*

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.75

Водород в настоящее время является основным топливом для беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), работающих на сверхлегких топливных элементах ТПТЭ. В этих топливных элементах применяются катализаторы из платиновой группы в качестве электродов и это накладывает ограничение на чистоту водорода. Существенным недостатком этих катализаторов является отравление даже небольшими концентрациями СО, с последующим выходом топливного элемента из строя. Основную долю водорода в мире сейчас получают из природного газа [1] и для удаления остаточного содержания СО (около 1% после паровой конверсии СО) необходимо применять специальные методы. Доочистка водорода от СО системами КЦА, мембранной очистки сильно влияет на конечную стоимость водорода [2]. Таким образом для снижения стоимости эксплуатации ТПТЭ систем нужно либо искать более дешевые и экономичные способы очистки водорода от СО, либо разрабатывать методики обратимого восстановления катализаторов (разуглероживания), которые позволят применять недорогой водород с примесью СО.

В докладе рассматриваются основные известные методы разуглероживания применяемые в низкотемпературных водородных топливных элементах ТПТЭ [3]. Проведен анализ применимости данных методов к стекам малых классов, которые могут использоваться на беспилотных летательных аппаратах с учетом требований к габаритам и энергопотреблению. Проведены практические испытания на модельном водороде с примесью СО 5ppm и выработан новый комбинированный метод разуглероживания, позволяющий увеличить скорость регенерации катализатора анодной области, снизить негативное воздействие на мембрану стека и сохранить стабильность электрического потенциала стека на всем периоде эксплуатации [4].

Анализ полученных результатов позволяет говорить о разработке нового метода разуглероживания твердополимерных топливных элементов, который позволяет использовать водород с более низкими требованиями к чистоте по СО.

Литература

- [1] И.А. Макарян, И.В. Седов, А.В. Никитин, В.С. Арутюнов, Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья / Научный журнал российского газового общества.2020.С.50-68.
- [2] Р. В. Радченко, А. С. Мокрушин, В. В. Тюльпа, Водород в энергетике.2014.С.25-27.
- [3] Velia Fabiola Valdés-López, Tom Mason, Paul R. Shearing, Dan J.L. Brett, Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review / Progress in Energy and Combustion Science.№79.2020.
- [4] Zhiguang Hua, Zhixue Zheng, Elodie Pahon, A review on lifetime prediction of proton exchange membrane fuel cell system / Journal of Power Sources.№12.2022.

Oxygen exchange in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-d}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ oxides and comparison of their kinetic and thermodynamic characteristics

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

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 142432, Novosibirsk, Kutateladze, 18

e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.76

Oxides with mixed ion-electron conductivity (MIEC) have the feature of existing in a wide range of oxygen non-stoichiometry at wide temperature range and oxygen partial pressures. Such changes in stoichiometry are accompanied by a significant change in their physicochemical properties, including the kinetic parameters of oxygen exchange. Large deviations from stoichiometry and corresponding changes in the electronic structure, changes in the degrees of oxidation of cations lead to the fact that the thermodynamic formalism of ideal solutions can hardly be successfully applied to oxides.

The prospects of these materials are determined by the wide possibilities of their use as membrane materials, oxygen sensors, in catalytic conversion of methane into synthesis gas and electrodes for solid oxides fuel cells [1]. However, a wide range of stability, simplifying the applicability of MIEC in various conditions, is also a factor complicating the understanding of the oxygen exchange reactions mechanisms in oxides of this type [2]. Nowadays there is a large scatter of experimental data in the literature, which is probably due to the lack of a correct approach to obtaining and analyzing kinetic and thermodynamic data necessary to form ideas about the reaction mechanism.

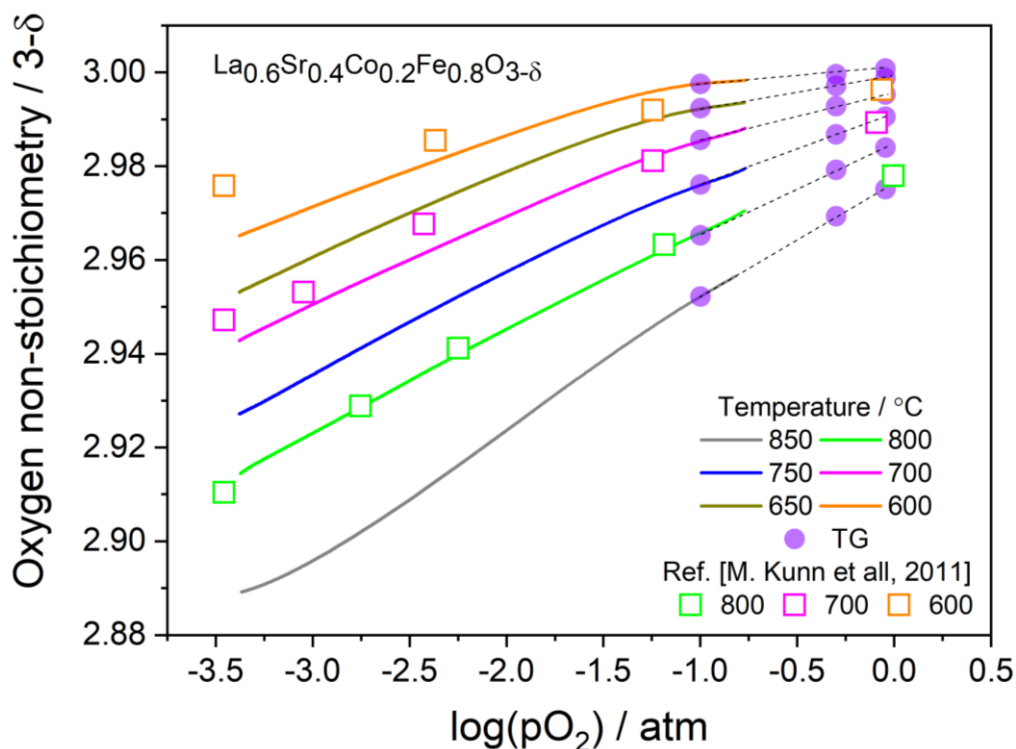


Figure 1. Experimental dependencies of $3-\delta$ on oxygen partial pressure obtained with QEOR method and thermogravimetric data of LSCF compound.

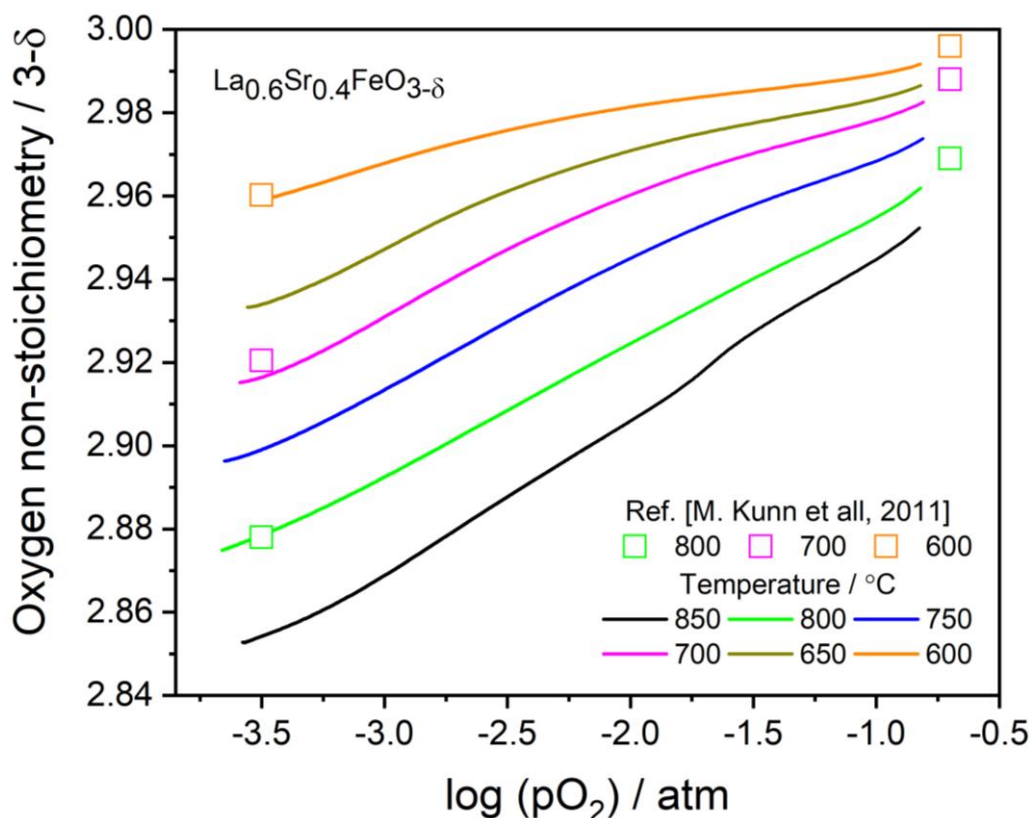


Figure 2. Experimental dependencies of $3-\delta$ on oxygen partial pressure obtained with QEOR method and thermogravimetric data of LSF compound.

Thus, this work is devoted to the study of thermodynamic, kinetic and equilibrium characteristics of oxygen exchange reactions. A new method such as quasi-equilibrium oxygen release (QEOR) and oxygen partial pressure relaxation (OPPR) as well as the new theoretical model, developed earlier, were used to study the effect of oxygen nonstoichiometry on oxygen transport through dense cylindrical shape samples of a given compositions [3] and obtain thermodynamic characteristics from nonstoichiometry dependencies on oxygen partial pressure [4]. Strontium lanthanum ferrites $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) were chosen as objects of research and comparison of their kinetic and thermodynamic characteristics.

The reported study was funded by Russian Science Foundation (Project № 22-73-10200).

References

- [1] H. H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, Partial oxidation of methane to syngas in a perovskite hollow fiber membrane reactor, *Catal. Commun.* // 2006. V.7. P. 907-912.
- [2] 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*. 2017. V.5. P. 8989–9002.
- [3] 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*. 2021. V.23. P. 1072–1081.
- [4] I. A. Starkov, S.F. Bychkov, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry, Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - $p\text{O}_2$ - T ” diagrams for MIEC oxides // *Physical Chemistry Chemical Physics Journal*. 2014. V.16. P. 5527–5535.

Исследование электрохимических характеристик планарных электролит- и анод-поддерживающих ТОТЭ с катодом на основе купрата празеодима

Ю.О.Добровольский¹, Н.В.Лысков², Г.В.Нечаев², В.Е.Пухова², Г.Н.Мазо¹

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

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

Investigation of the electrochemical characteristics of planar electrolyte- and anode-supporting SOFCs with a cathode based on praseodymium cuprate

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

¹Lomonosov Moscow State University, 119992, Moscow, Leninskie Gory, 1

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

e-mail: burstvine@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.77

В настоящее время твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) вызывают большой интерес в качестве альтернативных источников энергии. Главными достоинствами таких устройств считаются экологичность и высокая эффективность преобразования химической энергии в электрическую с коэффициентом полезного действия ~90%. Одним из недостатков ТОТЭ, который препятствует массовому производству, является высокая рабочая температура 800-1000°C. Эксплуатация ТОТЭ при высоких температурах приводит к высокой скорости деградации смежных компонентов и снижению ресурса устройства. Понижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала 600-800°C возможно при уменьшении толщины электролита и использовании новых катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами.

В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид Pr₂CuO₄ (PCO). Купрат празеодима обладает высокой электропроводностью (~100 См/см при 900°C) и термомеханической совместимостью (коэффициент термического расширения (КТР) = $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Для исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодами на основе PCO были приготовлены модельные ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающих конструкций состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Толщина мембраны твердого электролита YSZ составляла около 500 мкм для электролит-поддерживающих конструкций, а толщина анодных подложек – 400 мкм в случае анод-поддерживающих конструкций. Нанесение электродных слоев на мембрану твердого электролита или керметной подложки осуществляли методом трафаретной печати. Формирование тонкослойного электролита в случае анод-поддерживающих образцов осуществляли методом аэрозольного осаждения в вакууме. Для увеличения протяженности трехфазной границы в качестве катода использовали композитный состав PCO-GDC (60/40 масс.%). Обозначения и конфигурация тестовых ячеек приведены в таблице 1. 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 (H₂ : Ar = 1 : 1).

Таблица 1. Конфигурация и обозначение топливных ячеек

№ образца	Подложка	Конфигурация*
1	YSZ (480 мкм)	NiO-YSZ/YSZ/GDC/2xPCO
2	YSZ (450 мкм)	NiO-YSZ/YSZ/GDC/4xPCO-GDC (60/40)
3	NiO-YSZ (400 мкм)	NiO-YSZ/YSZ/GDC(Pr ₆ O ₁₁)/2xPCO

*цифрами указано количество нанесенных трафаретной печатью слоев

Анализ микроструктуры поперечного сечения полученных образцов показал хорошую адгезию электродных слоев к материалу электролита (рис. 1). Толщина буферного слоя для электролит-поддерживающих конструкций составила около 8 мкм. Толщина катодного слоя для образцов 1 и 3 составила около 20 мкм, а для образца 2 с увеличенным катодным слоем – около 45 мкм. Для уменьшения поляризационного сопротивления в барьерный подслой ячейки 3 методом инфильтрации раствора нитрата празеодима вводилась электрокаталитическая добавка Pr₆O₁₁. Толщина анодного слоя в случае электролит-поддерживающей конструкции составила ~ 20 мкм. Для анод-поддерживающей топливной ячейки 3 толщина слоя YSZ составила около 5 мкм.

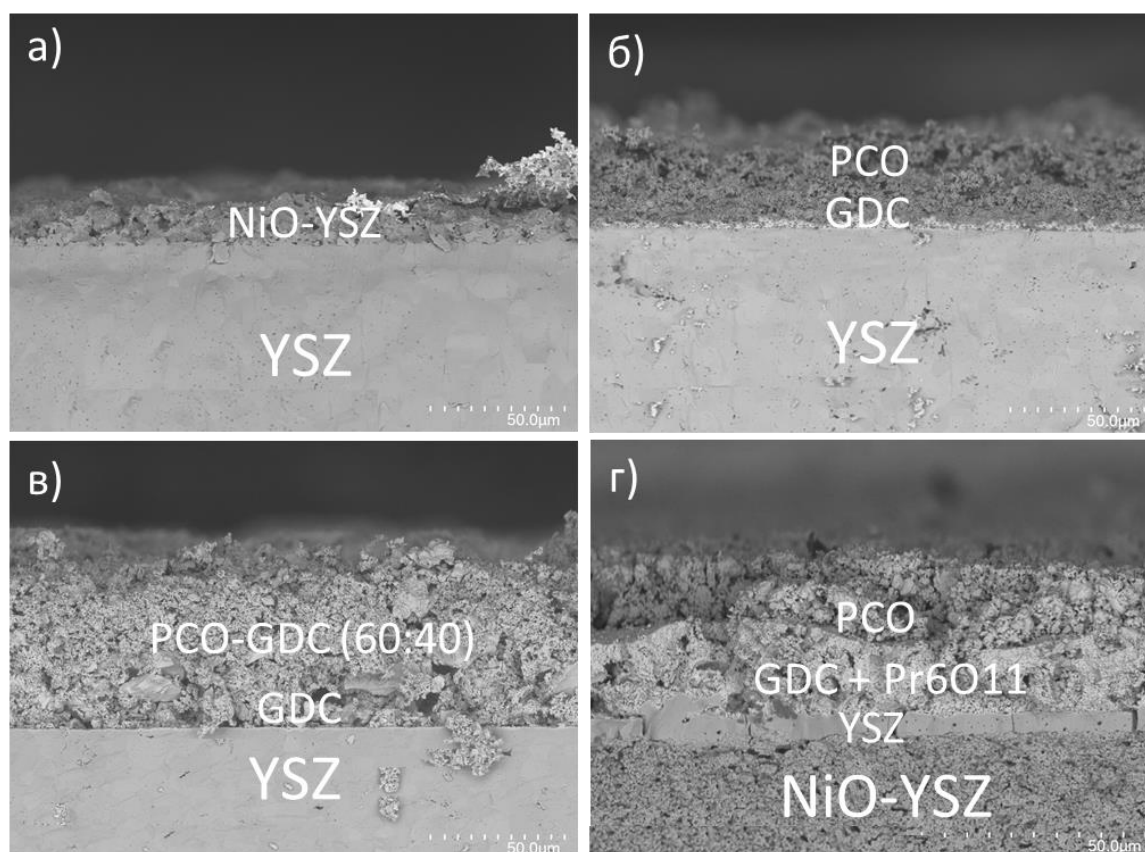


Рисунок 1. Микроструктура границы электрод/электролит (поперечное сечение) ячеек с катодом на основе PCO: а) анод NiO-YSZ; б) PCO; в) PCO-GDC; г) анод-поддерживающая ячейка с катодом PCO с инфильтрацией Pr₆O₁₁ в буферный слой GDC.

Вольтамперные и мощностные характеристики исследованных топливных ячеек представлены на рис. 2. Использование композитного состава и введение Pr₆O₁₁ в барьерный подслой улучшает мощностные характеристики, а уменьшение толщины электролита и переход к анод-поддерживающей конструкции значительно увеличивает мощность до ~180 мВт/см² при 850°C, что примерно в 6 раз выше, чем мощность образца 1 с чистым PCO.

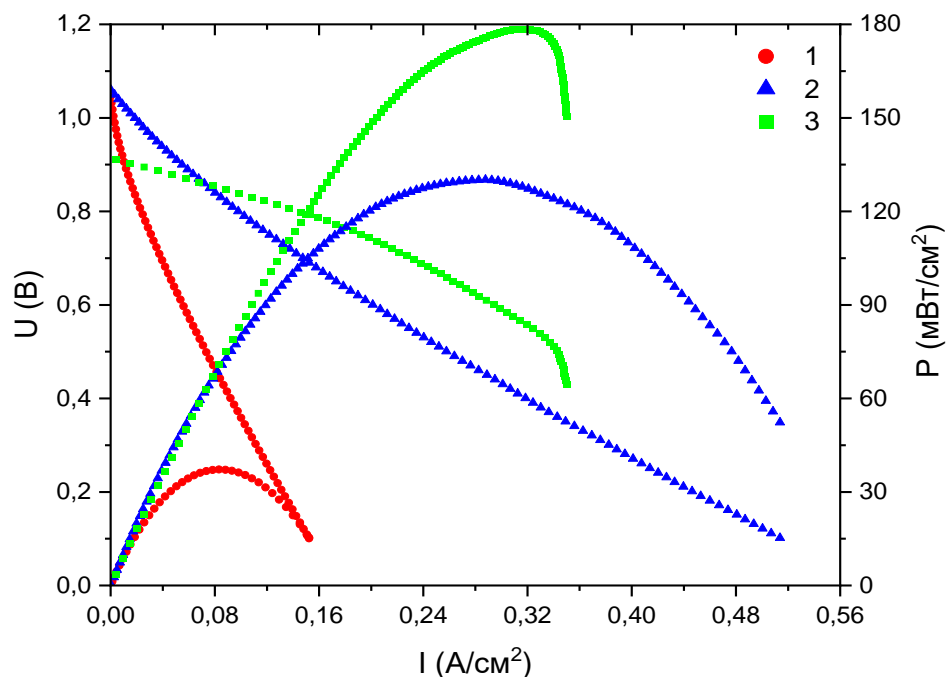


Рисунок 2. Вольтамперные и мощностные характеристики электролит- и анод-поддерживающих топливных ячеек с катодом на основе PCO при 850 °С (номер соответствует номеру ячейки в табл. 2).

Анализ величин общего омического и поляризационного сопротивления модельных ТОТЭ при 850°С показал самую низкую величину поляризационных потерь (R_p) для образца 2 с композитным катодом PCO-GDC (табл. 2). Для анод-поддерживающего ТОТЭ величина омического сопротивления примерно в 4 раза меньше, чем для электролит-поддерживающего с катодом на основе чистого PCO. Низкий уровень поляризационных потерь также наблюдается для анод-поддерживающей ячейки 3 ($\sim 0.6 \text{ Ом}\times\text{см}^2$) (Табл. 2).

Таблица 2. Расчетные величины омических и поляризационных потерь топливных ячеек при 850°С.

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_6O_{11})/PCO**	0.33 ± 0.01	0.60 ± 0.02

* электролит-поддерживающая; ** анод-поддерживающая

Результаты исследований полученных топливных ячеек показали, что применение композитного состава катода в электролит-поддерживающем модельном ТОТЭ увеличивает удельную мощность (до $\sim 130 \text{ мВт}/\text{см}^2$ при 850°С), а уменьшение толщины и введение электрокаталитической добавки в анод-поддерживающей ячейке приводит к росту мощности до $\sim 180 \text{ мВт}/\text{см}^2$ при 850°С. Методом импедансной спектроскопии показано, что для анод-поддерживающей конструкции наблюдаются наименьшие величины омических и поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования композитного состава в качестве катодного материала в условиях средних температур, а уменьшение толщины электролитного слоя до $\sim 5 \text{ мкм}$ и введение электрокаталитической добавки в буферный слой в анод-поддерживающей конструкции представляют наибольший интерес для дальнейших исследований работы.

Моделирование кинетики электровосстановления хлорат-аниона в сернокислом электролите

П.А.Задёр¹, Д.В.Конев^{1,2}, М.А.Воротынцев¹

¹ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

²ФИЦ ПХФ и МХ, 142432, Московская обл., Черноголовка,

Пр-т. Академика Семёнова., 1

Kinetic model of chlorate anion electroreduction in sulfuric acid electrolyte

P.A.Zader¹, D.V.Konev^{1,2}, M.A.Vorotyntsev¹

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

²*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia*

e-mail: paul.zadyor@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.78

За последние несколько десятков лет сильно возрос интерес к различным возобновляемым источникам электроэнергии [1]. Одними из наиболее перспективных на данный момент считаются: энергия солнца, ветра и биотоплива [2]. В отличие от биотоплива, энергия ветра и солнца непосредственно конвертируется в электроэнергию, поэтому для согласования ее выработки и расхода необходимо использовать накопители энергии. Результатом создания связки «преобразователь энергии – накопитель энергии» является возросший интерес к различным перезаряжаемым химическим источникам тока (ХИТ), способным обеспечить экономически целесообразное накопление и воспроизводство больших объемов электроэнергии. Одной из наиболее перспективных технологий для решения поставленной задачи являются проточные редокс-батареи (ПРБ). Главная особенность ПРБ – возможность независимого изменения мощности и емкости энергоаккумулятора, что дает возможность максимально увеличить коэффициенты использования этих характеристик для разных масштабов и режимов потребления. Недостатком же промышленно применяемых проточных батарей является низкая плотность хранимой энергии: ванадиевые ПРБ по этому показателю во много раз уступают литий-ионным источникам тока [3-4]. Решением этой проблемы могут стать ХИТ, в которых роль окислителя на положительном электроде играют галогенаты.

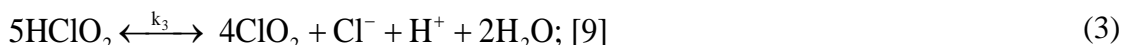
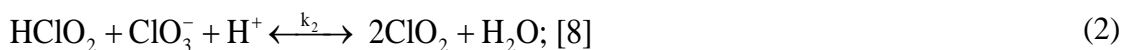
Впервые такой подход был использован в водородно-броматных источниках тока [5]. Броматы – инертны на электроде, поэтому восстановление BrO_3^- происходило в кислых водных растворах за счёт редокс-медиаторного катализа. Процесс разделяется на электрохимическую и химические стадии. Исходным реагентом электрохимической стадии является молекулярный бром (Br_2), который восстанавливается на электроде до бромид-аниона (Br^-). Образовавшийся бромид-анион реагирует с исходным броматом, регенерируя молекулярный бром (Br_2). В результате образуется автокаталитический цикл электрохимического преобразования бромата в бромид через редокс-медиаторную пару Br_2/Br^- [6].

Аналогичный подход может быть применён и к задаче восстановления хлорат-аниона (ClO_3^-), однако, с некоторыми отличиями в механизме процесса.

В работе моделировался процесс электровосстановления хлорат-аниона в кислом растворе серной кислоты. Восстановление ClO_3^- проходило в ячейке специальной

конструкции, позволяющей проводить одновременно и спектроскопические (рисунок 1а – черные точки), и хроноамперометрические (рисунок 1б – чёрные точки) измерения. Можно отметить схожесть формы экспериментальных зависимостей тока и концентрации диоксида хлора от времени, на основании чего сделано предположение, что основной вклад в электрохимическую стадию вносит именно ClO_2 .

Для описания полученных результатов предложен механизм восстановления хлорат-аниона через редокс-медиаторный цикл, сочетающий в себе одну электрохимическую и две химические стадии (1-3):



Согласно механизму, диоксид хлора восстанавливается на электроде до хлористой кислоты, которая вступает в реакцию конпропорционирования с хлорат-анионом, образуя две молекулы диоксида хлора. За счёт комбинации реакций (1) – (2) в реакционной системе накапливаются как ClO_2 , так и HClO_2 . Последняя диспропорционирует до диоксида хлора и хлорид аниона.

По представленному механизму и на основании литературных данных по каждой из реакций (1) – (3) [7-9] составлена система кинетических уравнений (*), где v_1 , v_2 , v_3 – скорости этапов (1) – (3). Система содержит 3 кинетических параметра, величина которых неизвестна – константы скоростей стадий (1) – (3): k_1 , k_2 и k_3 .

$$\frac{dC_{\text{ClO}_2}}{dt} = -v_1 + 2v_2 + 4v_3; \quad \frac{dC_{\text{HClO}_2}}{dt} = v_1 - v_2 - 5v_3; \quad \frac{dC_{\text{ClO}_3^-}}{dt} = -v_2; \quad \frac{dC_{\text{Cl}^-}}{dt} = v_3; \quad (*)$$

$$v_1 = k_1 C_{\text{ClO}_2}; \quad v_2 = k_2 C_{\text{HClO}_2} C_{\text{ClO}_3^-}; \quad v_3 = k_3 C_{\text{HClO}_2}.$$

Решение системы уравнений осуществлялось с помощью метода Рунге-Кутты.

Константа скорости электродной реакции (1) $k_1 = \frac{I}{FVC_{\text{ClO}_2}}$, определённая из результатов

совместных хроноамперометрии и спектрометрии, равна $k_1 = 9.5 \cdot 10^{-3} [\text{c}^{-1}]$. Константы скорости химических стадий были найдены решением обратной кинетической задачи: подбор осуществлялся таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение между экспериментальной зависимостью концентрации ClO_2 от времени, полученной в результате электролиза хлорат-аниона, и результатом расчёта этой зависимости было минимальным.

Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования представлено на рисунке 1. Общая форма кривых концентрация диоксида хлора – время (рисунок 1а) и ток – время (рисунок 1б) воспроизводятся правильно. Верно воспроизводится как положение максимума для обеих кривых, так и форма кривых около максимума. Однако, при больших временах наблюдается небольшое расхождение между теоретическими и экспериментальными кривыми на обоих рисунках. Кроме того, для зависимости ток – время аналогичное расхождение между экспериментальными данными (чёрные точки, рис. 1б) и результатами расчёта (красная линия, рис. 1б) имеет место и в области малых времен.

Причинами отклонений могут быть как выбранная кинетическая схема процесса, так и наличие в начальный момент эксперимента набора соединений хлора в различных

степенях окисления, включая хлорид-анион. Соответствующие варианты теории будут исследованы в ходе дальнейших работ.

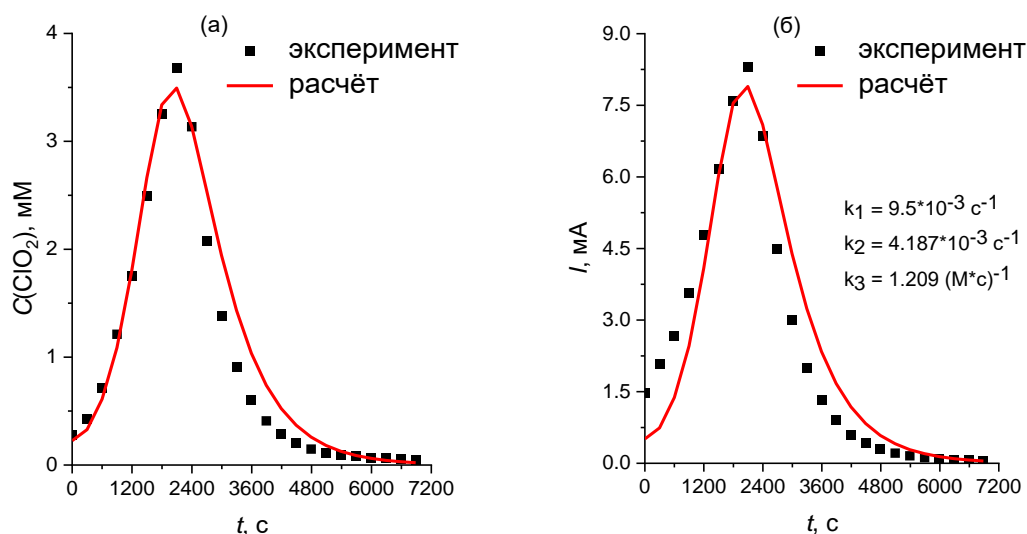


Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей: (а) - концентрации диоксида хлора от времени, (б) – тока от времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФФ, проект № 23-13-00428.

Литература

- [1] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.15, N3, pp.1513–1524 (2011).
- [2] I. Kralova, J. Sjöblom, “Biofuels-renewable energy sources: a review”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol.31, N3, pp.409–425 (2010).
- [3] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, “Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol.4, N8, pp.1281–1294 (2013).
- [4] A. Manthiram, “An Outlook on Lithium Ion Battery Technology”, *ACS Central Science*, vol.3, N10, pp.1063–1069 (2017).
- [5] 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”, *Electrochimica Acta*, vol.173, pp.779–795 (2015).
- [6] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, “Bromate electroreduction in acidic solution inside rectangular channel under flow-through conditions”, *Electrochimica Acta*, vol. 323, pp.134799 (2019).
- [7] Gomez-Gonzalez Alejandro, G. I. Jorge, C. V. Ruben, “Cathodic Production of ClO_2 from NaClO_3 ”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, № 7, pp.E113–E117 (2009).
- [8] M. Tian, Y.Y. Li, H.C. Sun, L.J. Yang, Z.L. Li, “Preparation of chlorine dioxide by electrocatalytic reduction of sodium chlorate”, *Adv. Mater. Res.*, vols. 781–784, p.342 (2013).
- [9] G. Raspi, F. Pergola, “Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol.20, N3, pp.419–425 (1969).

Кристаллическая структура, водородные связи и свойства кристаллов-суперпротоников $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$

А.О.Егоршин¹, И.П.Макарова², 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*

Crystal structure, hydrogen bonds and properties of $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ superprotonic crystals

A.O.Egorshin¹, I.P.Makarova², 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.2023/FC.79

Кристаллы-суперпротоники – 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 - 300°C [1, 2]. Благодаря таким свойствам суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, протонообменных мембран топливных элементов [3-5].

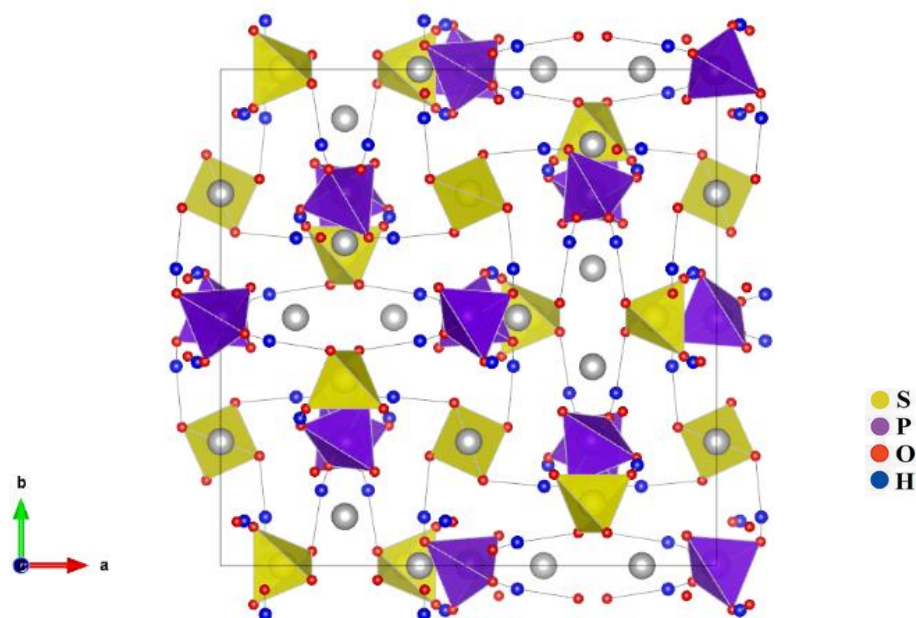
Целью настоящей работы является изучение монокристаллов гидросульфатфосфатов цезия $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$, впервые полученных при изучении водно-солевой системы $\text{CsHSO}_4 - \text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [6, 7]. С использованием оптической поляризационной микроскопии в диапазоне температур от комнатной до 490 К были выполнены наблюдения оптических свойств монокристаллических образцов, в том числе их доменной структуры и изменений, происходящих при суперпротонном фазовом переходе. С использованием метода импедансной спектроскопии было показано, что при низких температурах проводимость у монокристаллов низкая и осуществляется за счет дефектов кристаллической структуры, а при повышении температуры наблюдается структурный переход в суперпротонную фазу.

Для изучения атомного строения монокристаллов был применен метод рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения (ESEF, Гренобль, Франция) и нейтронов (ILL, Гренобль, Франция). Для проведения кристаллографических расчетов был использован комплекс кристаллографических программ JANA2006 [8]. Структура кристаллов $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$ представлена на рис. 1

(изображения получены с использованием программ *VESTA* [9] и *JANA2006* [8]). 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 $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$.

	Синхротронное излучение	Нейтроны
Температура, K	290	
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $I-43d$, 4	
a , Å	14.5399	14.5549(1)
Объем ячейки V , Å^3	3073.861	3083.4(4)
Дифрактометр	Huber	Huber
Длина волны λ , Å	0.696	1.455
Количество отражений измеренных, $I > 3\sigma_I$, независимых	23216 / 10559 / 863	2078 / 1879 / 437
R , wR	0.0179, 0.0247	0.0164, 0.0242



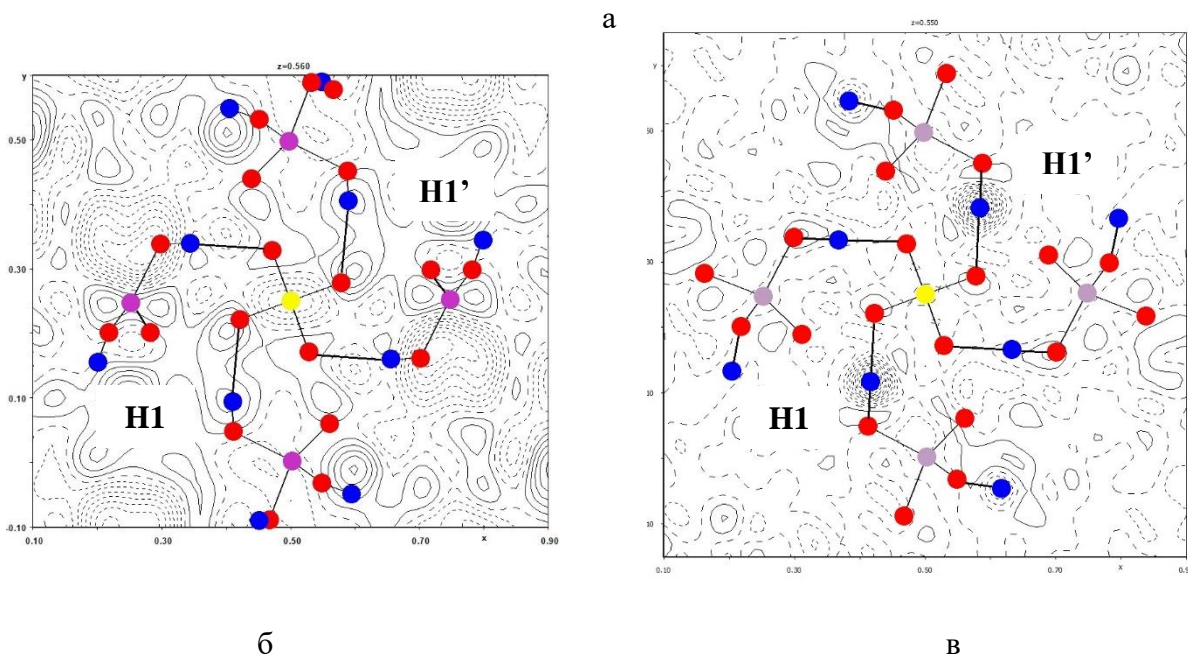


Рисунок 1. Кристаллы $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$: (а) атомная структура (показаны тетраэдры PO_4 и SO_4 , соединенные водородными связями); (б) распределение разностной электронной плотности (синхротронное излучение) и (в) распределение разностной ядерной плотности (нейтронное излучение) без учета атомов H (показаны также атомы S, P и O, расположенные вблизи данного сечения плотности).

По данным структурных 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. $I-43d$. Каждый тетраэдр PO_4 участвует в трех водородных связях, и три атома O2 являются донорами этих водородных связей $\text{O2-H1}\cdots\text{O1}$. Каждый тетраэдр SO_4 участвует в 4-х водородных связях, и все четыре атома кислорода O1 являются акцепторами водородных связей $\text{O2-H1}\cdots\text{O1}$.

Параметры водородной связи $\text{O2-H}\cdots\text{O1}$ по результатам рентгеновского эксперимента составляют: расстояния O2-O1 - 2.558(2) Å, O2-H - 0.70(5) Å, $\text{H}\cdots\text{O1}$ - 1.88(5) Å, угол $\angle\text{O2-H-O1}$ - 167(5)°. По результатам эксперимента с использованием нейтронов: O2-O1 - 2.556(1) Å, O2-H - 1.01(5) Å, $\text{H}\cdots\text{O1}$ - 1.54(5) Å, угол $\angle\text{O2-H-O1}$ - 173.06(5)°.

В обоих случаях уточнения структурной модели, и по экспериментальным данным с использованием синхротронного излучения, и с использованием нейтронов, структурные параметры получены с высокой точностью, коррелируют по величине, а также со структурными параметрами кристаллов исходных соединений ростовой системы CsHSO_4 и CsH_2PO_4 . При этом структурные параметры по нейтронографическому эксперименту однозначно свидетельствуют о наличии в структуре сильной водородной связи с одноминимумной потенциальной кривой.

Система водородных связей в кристаллах $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ существенно отличается от систем связей в ранее исследованных кристаллах-суперпротониках. Впервые в кристаллах-суперпротониках обнаружена кубическая симметрия уже в низкотемпературной фазе. Следует отметить, что кристаллы $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ химически стабильны в высокотемпературной фазе.

Использование рентгенодифракционных и нейтронографических экспериментальных данных позволило определить структурные параметры кристаллов $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ и установить характер водородных связей, отвечающих за протонную проводимость.

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).

Разработка защитных покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ,
изготовленных из отечественных материалов

**О.В.Елькин, А.Н.Бушуев, И.В.Толстобров, Н.С.Саетова, М.С.Бобро,
А.И.Анкудович, А.В.Кузьмин**

*ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», 610000, Киров, Кировская
обл., ул. Московская, 36*

Development of protective coatings for SOFC current collectors made from
domestic materials

**O.V.Elkin, A.N.Bushuev, I.V.Tolstobrov, N.S.Saetova, M.S.Bobro, A.I.Ankudovich,
A.V.Kuzmin**

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

e-mail: ov_elkin@vyatsu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.80

Прогресс в развитии технологий твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) позволил значительно снизить температуру их эксплуатации, что сделало возможным использование металлических интерконнекторов. Наиболее подходящими по термическим коэффициентам линейного расширения (ТКЛР), коррозионной стойкости при высоких температурах и стоимости являются хромосодержащие сплавы и стали. Однако, испарение соединений хрома с поверхности хромистых сплавов приводит к загрязнению катодов ТОТЭ и, как следствие, выходу их из строя. Также, оксидные пленки подобных сплавов, образующиеся на их поверхности, имеют высокое удельное электрическое сопротивление и ТКЛР, отличающийся по величине от ТКЛР керамических материалов, используемых для изготовления ТОТЭ. Таким образом, требуется нанесение покрытий, не только защищающих хромистые стали от коррозии при температурах эксплуатации ТОТЭ, но и обеспечивающих достаточную электропроводность при коммутации единичных топливных элементов в окислительной атмосфере. Перспективными являются покрытия со структурой перовскита или шпинели на основе переходных элементов (Mn, Co, Cu, Ni и др.). Эти покрытия обладают достаточно высокой электропроводностью при высоких температурах и служат барьером для миграции хрома.

В качестве материалов для изготовления интерконнекторов используются такие жаростойкие сплавы и стали, как Crofer 22 APU, Sandvik Sanergy HT, AISI 441 и AISI 430, но в сложившейся ситуации с импортом особое внимание привлекают материалы отечественного производства. В настоящем исследовании в качестве потенциальных рассмотрены следующие материалы, представленные на отечественном рынке [1]: ХН78Т, Х20Н80, 15Х25Т, 08Х18Н10Т, 12Х18Н9Т, 08Х18Т, Х18, 08Х17Т, 14Х17Н2.

Для выбранных сплавов проведены испытания на жаростойкость при температуре эксплуатации ТОТЭ по ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» и определены значения температурных коэффициентов линейного расширения.

Проведенные испытания показали, что ни один из испытанных сплавов не удовлетворяет требованиям по жаростойкости в незащищенном виде, а линейная зависимость термического расширения во всем диапазоне исследованных температур наблюдается только для стали 08Х17Т. При этом ТКЛР составляет $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 20–870 °С, что близко значениям ТКЛР керамических материалов,

которые используются в конструкциях ТОТЭ [2]. Таким образом, в качестве подложки для нанесения защитных покрытий была выбрана сталь марки 08X17Т.

Авторами предложен метод формирования защитных покрытий, основанный на послыйном гальваностатическом осаждении никеля, кобальта и марганца с последующей термообработкой в вакууме и окислительной атмосфере. Полученные покрытия были испытаны на жаростойкость и электропроводность в условиях эксплуатации ТОТЭ.

Для оценки возможности совместного восстановления кобальта и марганца были проведены исследования методом циклической вольтамперометрии в электролитах, содержащих ионы Co^{2+} и Mn^{2+} . Разность потенциалов осаждения кобальта и марганца составляет 480 мВ, что указывает на невозможность совместного электровосстановления указанных металлов из сульфатных растворов. Добавление в электролит диметилсульфоксида в качестве комплексообразователя не влияет существенно на смещение потенциалов восстановления кобальта и марганца. Таким образом, нанесение металлов на образцы стали проводили последовательно в гальваностатическом режиме.

Перед нанесением покрытия образцы обезжиривали четыреххлористым углеродом и травили в 10% серной кислоте. После завершения электролиза образцы подвергали термообработке в два этапа: отжиг в вакууме для обеспечения гомогенизации слоев металлов и окислительный отжиг на воздухе. Испытания на жаростойкость образцов с полученными покрытиями проводили в течении 100 часов при температуре 850 °С. Изучение микроструктуры по толщине покрытий показало, что с ростом продолжительности испытаний (до 50 часов) толщина покрытий возрастает, однако после 50 часов толщина остается практически неизменной, что указывает на остановку процесса окисления. Также не наблюдается растрескивания покрытия или образования пор. При этом, скорость коррозии непокрытой стали выше, чем образцов с покрытием, а на графиках зависимости удельной массы образцов от продолжительности испытания не наблюдается плато. Таким образом, нанесение покрытия на поверхность нержавеющей стали 08X17Т снижает скорость окисления в 2–5 раз.

Исследование фазового состава полученных покрытий проводили методом рентгенофазового анализа. Как показано на рисунке 1, в ходе окислительного отжига наблюдается образование оксида хрома и фаз NiMn_2O_4 и MnCo_2O_4 . Кроме того, происходит диффузия марганца в слой оксида хрома, что приводит к образованию термодинамически стабильной фазы MnCr_2O_4 [3]. Содержание этой фазы увеличивается со временем окисления аналогично образованию реакционноспособного слоя MnCr_2O_4 , на слое Cr_2O_3 в случае сталей AISI 430 [4] и AISI 441 [5] при окислительном отжиге. Таким образом, полученные покрытия продемонстрировали высокую жаростойкость при выдержке в течение 100 ч при температуре 850 °С.

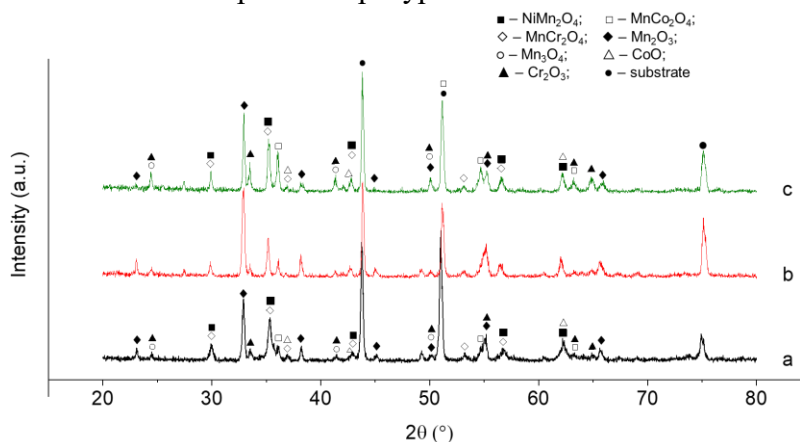


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов до испытания на термостойкость (а) и после 50 (б) и 100 (в) часов выдержки в воздушной атмосфере. Использовались следующие карты PDF2: NiMn_2O_4 —00-084-0542; MnCo_2O_4 —00-084-0482; MnCr_2O_4 —00-075-

1614; Mn_2O_3 —00-073-1826; Mn_3O_4 —00-075-1560; CoO — 00-075-0418; Cr_2O_3 — 00-082-1484.

Электрическое сопротивление покрытий измеряли четырехзондовым методом при температуре 850 °С, что соответствует средней температуре эксплуатации ТОТЭ. В ходе испытаний удельное сопротивление образца несколько увеличивается с $3,36 \cdot 10^{-3}$ до $3,50 \cdot 10^{-3}$ Ом·см², что можно объяснить огрублением микроструктуры покрытия, приводящим к ухудшению электрического контакта [6]. Сопоставимые значения удельного электросопротивления были получены другими авторами [2], [8], [8].

Таким образом, метод послойного электроосаждения никеля, кобальта и марганца позволяет получать термостойкие покрытия, имеющие значительно меньшее удельное электрическое сопротивление, чем верхний предел удельного сопротивления интерконнекторов 0,1 Ом·см². Согласно полученным результатам, промышленная сталь 08X17T с защитным покрытием Ni-Co-Mn имеет перспективы для применения в качестве металлического интерконнектора для твердооксидных топливных элементов.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Литература

- [1] Стали и сплавы для высоких температур: Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1, Масленников С.Б., Масленкова Е.А. – М.: Металлургия, 1991, 383 с.
- [2] V.A. Eremin, A.A. Solodyankin, S.A. Belyakov, A.V. Khodimchuk, A.S. Farlenkov, D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, A.S. Artamonov, R. Steinberger-Wilckens, et al., “Formation of Conductive Oxide Scale on 33NK and 47ND Interconnector Alloys for Solid Oxide Fuel Cells”, *Energies*, vol. 12, 4795, (2019).
- [3] H. Kurokawa, “Oxidation Behavior of Fe–16Cr Alloy Interconnect for SOFC under Hydrogen Potential Gradient”, *Solid State Ion..* vol. 168, 13–21, (2004).
- [4] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, “Mn Coating on AISI 430 Ferritic Stainless Steel by Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications”, *Solid State Ion..* vol. 183, 71–79, (2011).
- [5] J.G. Grolig, J. Froitzheim, J.-E. Svensson, “Coated Stainless Steel 441 as Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cells: Evolution of Electrical Properties”, *J. Power Sources*, vol. 284, 321–327, (2015).
- [6] M.V. Ananyev et al., “Protective Coatings La–Mn–Cu–O for Stainless-Steel Interconnector 08X17T for SOFC, Obtained by the Electrocrystallization Method from Non-Aqueous Solutions”, *Russ. J. Non-ferrous Metals*, vol. 59, N1, 102–110, (2018).
- [7] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, “Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications”, *Oxid Met*, vol. 84, 129–149, (2015).
- [8] Z. Yang, G. Xia, X. Li, “Stevenson J. $(Mn,Co)_3O_4$ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, 3648–3654, (2007).
- [9] Y. Shao, P.Y. Guo, H. Sun et al., “Structure and Properties of Composite Ni–Co–Mn Coatings on Metal Interconnects by Electrodeposition”, *J. Alloy. Compd.*, vol. 811, 152006, (2019).

Формирование и физико-химические свойства метало-керамических
анодных материалов для твердооксидных топливных элементов

**А.В.Иванов^{1,2}, О.С.Безркевная², Е.А.Пинаева², С.А.Чикишев², А.Ю.Строева²,
В.А.Воротников^{1,2}, М.С.Бобро², А.В.Кузьмин^{1,2}**

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д. 18*

²*Вятский государственный университет, 610000, Киров, Кировская обл., ул.
Московская, д. 36*

Formation and physicochemical properties of cermet anode materials based on
stabilized zirconium oxide for solid oxide fuel cells

**A.V.Ivanov^{1,2}, O.S.Bezrkevnaya², E.A.Pinaeva², S.A.Chikishev², A.U.Stroeva²,
V.A.Vorotnikov^{1,2}, M.S.Bobro², A.V.Kuzmin^{1,2}**

¹*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,
630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Kutateladze, 18*

²*Vyatka State University, 610000, Kirov, Kirov region, st. Moscow, 36*

e-mail: alehaww@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.81

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) в настоящее время занимают все более широкое место в стационарной энергетике, обеспечении мобильного оборудования энергией и в военной сфере благодаря своей высокой эффективности, низким выбросам, низкому уровню шума и потенциальной гибкости в использовании различных видов топлива. Однако у ТОТЭ есть недостатки, препятствующие их массовому производству и внедрению, прежде всего это высокие рабочие температуры (800–1000 °С), необходимые для достижения приемлемого уровня ионной проводимости электролита. При таких высоких температурах процессы взаимодействия и деградации свойств компонентов ТОТЭ ускоряются, и доступен только ограниченный выбор совместимых материалов. В последние десятилетия основным направлением развития ТОТЭ была оптимизация их конструкции в целях снижения омических потерь и рабочих температур путем перехода к пленочным конструкциям ячеек. В настоящее время отрасль достигла максимального утоньшения электролита до 3–6 мкм, что позволяет минимизировать омические ограничения, и текущая цель состоит в создании дешевых и легко масштабируемых методов производства. С учетом проделанной работы в области снижения омических потерь, в настоящее время в приоритете находятся другие более актуальные проблемы. С понижением рабочих температур становится более значимым поиск и использование новых более эффективных катодных и анодных материалов для решения проблемы "бутылочного горлышка".

Использование водорода в качестве топлива является еще одним фактором, препятствующим развитию индустрии, так как на сегодняшний день существует множество проблем с инфраструктурой его хранения и транспортировки. Для решения этой проблемы потенциальным путем является переход на другие виды топлива, для которых уже создана готовая инфраструктура и технологии, как например, природный газ. Однако, если использовать, безальтернативно применяемые аноды на основе никеля, возникает ряд проблем, таких как высокая активность по отношению к отложению углерода в порах анода в случае применения углеводородных топлив, деградация

микроструктуры в процессе работы, взаимодействие с парами воды и необратимое отравление серосодержащими топливами. Для разрешения этих недостатков необходимы поиски и исследования новых анодных материалов. При изготовлении анод-поддерживающих конструкций ТОТЭ необходимо рассматривать систему анод-электролит, как единое целое, поэтому при модификации анода, необходимо будет заново проходить путь оптимизации микроструктуры анода и формирования пленочного электролита.

Поэтому целью нашей работы является: Разработка и исследование новых композитных анодных материалов на основе кобальта и оптимизация формирования на них пленочных слоев.

В данной работе была разработана стратегия синтеза материалов, проведено исследование физико-химических и электрохимических свойств анодных $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$ и проведена оптимизация формирования пленочных электролитов на новых анодных материалах (рис. 1).

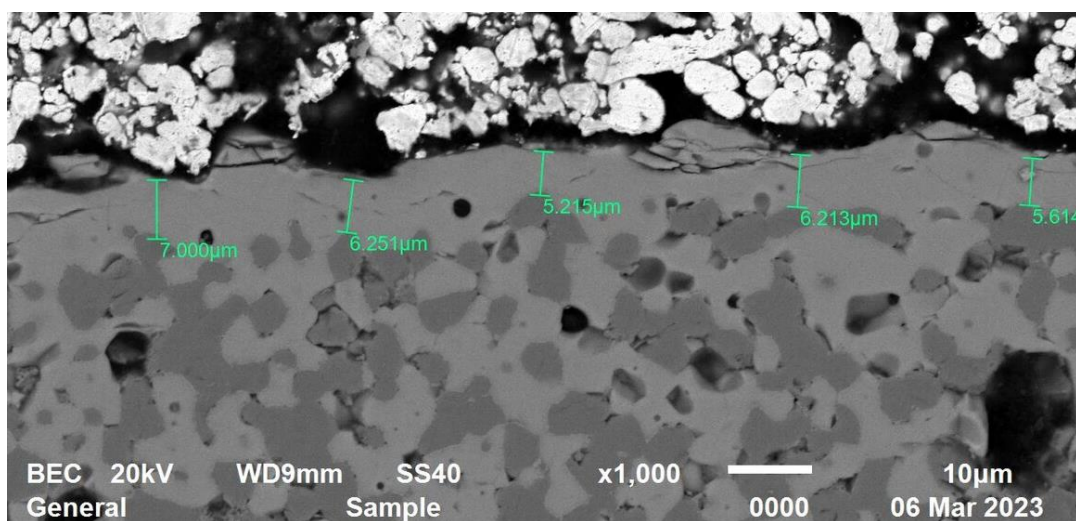


Рисунок 1 – РЭМ микрофотография шлифа поперечного сечения пленочной ячейки с анодом на основе кобальта $\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}/\text{YSZ} | \text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{YSZ} | \text{SSZ-SDC} | \text{LSCF}$.

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

Кислородная нестехиометрия, транспортные и электрохимические свойства перовскитоподобных $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ как электродных материалов для ТОТЭ/ТОЭЛЭ

**А.И.Иванов¹, М.С.Дякина¹, С.С.Никитин¹, Е.В.Ципис¹, И.И.Зверькова¹,
М.В.Патракеев^{1,2}, А.С.Кашапова², А.А.Марков², С.И.Бредихин¹, В.В.Хартон¹**

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д.2
²ИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская область, ул.Первомайская, д.91

Oxygen nonstoichiometry, transport and electrochemical properties of perovskite-type $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as electrode materials for SOFC/SOEC

**A.I.Ivanov¹, M.S.Dyakina¹, S.S.Nikitin¹, E.V.Tsipis¹, I.I.Zverkova¹,
M.V.Patrakeev^{1,2}, A.S.Kashapova², A.A.Markov², S.I.Bredikhin¹, V.V.Kharton¹**

¹Osipyanyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, 2
Academician Osipyanyan Str.

²Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620108, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, 91
Pervomaiskaya Str.

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.82

Перовскитоподобные ферриты лантана-стронция $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ имеют высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости, а также умеренные показатели КТР. Наличие смешанной проводимости делает эти ферриты привлекательными для применения в качестве материалов электродов ТОТЭ/ТОЭЛЭ и кислородных мембран. Увеличение содержания стронция при малых значениях y приводит к росту концентрации кислородных вакансий и повышению ионной проводимости. Однако при больших y в восстановительных условиях начинают происходить процессы упорядочения кислородных вакансий и фазовый переход из кубического перовскита в структуру орторомбического браунмиллерита. Эти процессы оказывают негативное влияние на транспортные свойства данных материалов. На примере $\text{SrFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-\delta}$ было установлено, что частичное замещение железа на ванадий позволяет подавить формирование вакансионно-упорядоченной структуры браунмиллерита [1]. При этом ванадий оказывает заметное влияние на структуру уже при низких концентрациях (начиная с $x=0.03$), формируя микродоменную систему феррита с характерным размером домена ~ 20 нм [1].

Настоящая работа посвящена исследованию системы перовскитоподобных твердых растворов $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Данные материалы были получены сочетанием глицин-нитратного и цитратного синтезов и аттестованы с помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Содержание кислорода ($3-\delta$) в образцах 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). Полученные равновесные $p(\text{O}_2)$ - T -($3-\delta$) диаграммы использовались для моделирования дефектной структуры и анализа изменения парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в сложных оксидах. Электропроводность измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в различных газовых атмосферах.

Электрохимические измерения проводили трехэлектродным способом на модельных ячейках с электролитом на основе 10Sc1YSZ, подслоем GDC10 и электродами на базе $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Значение поляризационного сопротивления ячейки с электродом $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ составляло $\sim 0.6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 1123 К, плотности тока 149 $\text{мА}/\text{см}^2$ и атмосферном давлении кислорода.

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

Литература

[1] N. Nakayama, M. Takano, S. Inamura, N. Nakanishi, K. Kosuge, "Electron microscopy study of the "cubic" perovskite phase $\text{SrFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2.5+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.1$).", *J. Solid State Chem.*, vol.71, N2, pp.403-417 (1987).

Редокс-медиаторное электроокисление водного раствора ЭДОТ в присутствии полистиролсульфокислоты как процесс для получения суспензии ПЭДОТ-ПСС

О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2}

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

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Redox-mediator electrooxidation of EDOT aqueous solution in the presence of polystyrenesulfonic acid as a process for obtaining a suspension of PEDOT-PSS

O.I.Istakova¹, D.V.Konev¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2}

¹FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1

²IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, building 4

e-mail: oistakova@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.83

В настоящее время большой практический интерес представляют органические электропроводящие материалы на основе полиэтилен-3,4-диокситиофена (ПЭДОТ), являющиеся принципиальным компонентом конденсаторов, дисплеев, электрохромных покрытий, фотоэлектрических преобразователей и ряда других устройств [1]. В большинстве областей применения ПЭДОТ используется в составе композиции с полистиролсульфонат-анионом (ПСС), а прекурсором для ее получения служит водная суспензия ПЭДОТ-ПСС, являющаяся коммерчески доступным продуктом, в основе получения которого лежит химическое окисление смеси прекурсоров пероксодисульфат-анионом с редокс-медиатором ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$) с последующей ионообменной очисткой от продуктов восстановления окислителя и вспомогательных веществ [2].

В настоящей работе реагентное окисление ЭДОТ пероксодисульфат-анионом заменено на электродный процесс, дающий возможность проводить прямое окисление ЭДОТ на пористом электроде в растворе полистиролсульфокислоты (ПССК) 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. В работе с целью повышения выхода образующегося продукта ПЭДОТ-ПСС в объеме раствора был осуществлен подбор редокс-медиатора, в качестве которого были апробированы такие редокс-пары, как $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, $\text{V}(\text{IV})/\text{V}(\text{V})$ и $\text{FePh}(\text{II})/\text{FePh}(\text{III})$, где FePh – комплексное соединение железа с фенантролином (ферроин). В процессе синтезов осуществляли 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] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor, J. Ouyang *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(7) 4438 (2015)
[2] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders *Synthetic Metals* 135–136 115 (2003)

Пьезокварцевое микровзвешивание покрытий полипорфина магния в ходе получения путем электрополимеризации

О.И.Истакова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2}

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

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Electropolymerization process of magnesium porphine:
electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) study

O.I.Istakova¹, D.V.Konev¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2}

¹ FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1

² IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 31, building 4

e-mail: oistakova@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.84

Большой практический интерес имеют электроактивные материалы, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием. Группой авторов работы [1] был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина - порфина магния MgP, благодаря чему впервые были получены гомополимеры порфина магния pMgP-I с оригинальными оптическими и электрическими свойствами [2], на их основе и другие полипорфины [3]. Поэтому углубленное изучение механизма синтеза исходного покрытия pMgP-I приобретает особую значимость, так как его свойства во многом определяют характеристики всех получаемых полипорфинов.

В настоящей работе процесс электрополимеризации MgP исследовали методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. Сопоставляя количество электричества, затраченного на окисление одной молекулы мономера, с одновременным изменением массы электрода за счет образующегося на нем полимерного покрытия – в предположении о наличии однозначной стехиометрической связи между ними, были определены такие параметры, как выход по току процесса образования полимера на поверхности электрода, пропущенный заряд на одну окисленную молекулу мономера, суммарное число мономерных звеньев внутри осажденного покрытия, а также среднее число валентных связей на одну мономерную единицу в составе покрытия, т.е. число связей между мономерной единицей и ее соседями внутри полимерной цепи.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] D.K. Dogutan, M. Ptaszek, J.S. Lindsey “Direct synthesis of magnesium porphine via 1-formyldipyrromethane”, *J. Org. Chem.*, vol.72, N13, pp.5008-5011 (2007).
- [2] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, et al. “Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential”, *Electrochim. Acta*, vol.55, N22, pp.6703-6714 (2010).
- [3] D.V. Konev, O.I. Istakova, B. Dembinska, et al. “Electrocatalytic properties of manganese and cobalt polyporphine films toward oxygen reduction reaction”, *J. Electroanal. Chem.*, vol.816, pp.83-91 (2018).

Получение и испытание IrO₂/Ti- электрода в качестве положительного электрода водородно-броматной проточной батареи

**Н.В.Карташова^{1,2}, И.И.Калинин³, Е.А.Рубан^{2,4}, Д.О.Толстель¹, В.В.Кузнецов^{2,3},
Д.В.Конев^{2,4}, М.А.Воротынцев^{2,4}**

¹МГУ, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, ул. Ленинский проспект, д. 31

³РХТУ, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

⁴ФИЦ ПХФ и МХ, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-кт акад. Семенова, д.1

Preparation and testing of IrO₂/Ti- electrode as positive electrode for hydrogen-bromate flow battery

**N.V.Kartashova^{1,2}, I.I.Kalinin³, E.A.Ruban^{2,3}, D.O.Tolstel¹, V.V.Kuznetsov³,
D.V.Konev^{2,4}, M.A.Vorotyntsev²**

¹MSU, 119991, Moscow, Leninskie Gory, GSP-1

²IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt st., 31

³MUCTR, 125047, Moscow, Miusskaya square, 9

⁴FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Ac. Semenov Avenue 1

e-mail: kartashova9natali@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.85

На сегодняшний день исследования в области энергетики ориентированы на устойчивое развитие, целью которого является решение экологических проблем и снижения зависимости от ископаемых энергоресурсов, в т.ч. посредством увеличения доли альтернативных источников энергии и их более эффективного использования. Последнее сопряжено с необходимостью разработки эффективных систем накопления, хранения и воспроизводства электроэнергии, основанных на новых типах перезаряжаемых химических источников тока. Одним из них является водородно-броматная проточная батарея, на мембранно-электродном блоке которой протекают полуреакции окисления/выделения водорода (отрицательный электрод) в сочетании с восстановлением/электрогенерацией бромата в кислом растворе (положительный электрод). В работе [1] показано, что преобразование бромата в бромид в кислой среде может быть проведено с высокой скоростью при невысоком перенапряжении за счет ЕС-autocat (ЕС'') механизма, где редокс-пара бром/бромид выполняет медиаторную функцию в рамках автокаталитического цикла. Однако обратный процесс – электроокисление бромида до бромата – с заметной (полезной для практики) скоростью протекает лишь при достаточно высоких напряжениях, оказывающих разрушающее воздействие на углеродные материалы [2]. Проблема деградации электрода при электролизе бромидов решена в ряде работ - за счет применения смешанных оксидных покрытий, но только для щелочных или слабощелочных сред [3-4], тогда как для реализации механизма ЕС-autocat при разряде бромата необходима кислая среда. В работе [3] при pH > 8.5 на RuO₂/Ti удалось получить 67% выход по току, а в [4] при электролизе бромидов, содержащихся в дезинфицирующей жидкости (pH = 6 – 9), пытались оптимизировать выход по току. Целью этих работ являлась оптимизация выхода по току [3-4], тогда как величине задаваемого напряжения не уделялось достаточного внимания ввиду того, что бромид-броматная полуреакция не рассматривалась как часть энергозапасяющего цикла.

Ранее в экспериментах по перезаряжаемому $\text{H}_2\text{-BrO}_3^-$ ХИТ [2] применялись пористые катоды из углеродной бумаги, которые быстро деградировали во время функционирования [2]. В данной работе для повышения ресурса броматного катода использованы электроды на основе смешанных оксидов $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$, обладающие высокими проводимостью и коррозионной устойчивостью.

Электроды с активным слоем $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ были изготовлены на подложке из пористого титанового войлока (пористость 80 %, Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co. Ltd, КНР). Предварительно титановый войлок активировался в растворе 0,1 М HF, затем образец промывался в тридистиллированной воде. После этого на просушенные образцы подложки наносился оксидный слой путем термолиза раствора 0,1 М $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и 0,1 М SnCl_2 при температуре 450 °С. По данным работы [5] оксидные материалы типа $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ обладают близкими электрохимическими свойствами к IrO_2 , что делает их использование экономически более целесообразным.

Исследованы: морфология, фазовый и элементный состав $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2/\text{Ti}$ - электрода с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, соответственно. Электродный материал был протестирован в составе мембранно-электродного блока. При этом удалось снизить напряжение в зарядном полцикле за счет уменьшения перенапряжения в сравнении с испытаниями на углеродных электродах [2], что привело к увеличению энергоэффективности заряд-разрядного цикла при длительном циклировании. Также методом синхронной спектроскопии во время заряд-разрядных испытаний показано, что на электроде на основе $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ при заряде водородно-броматной проточной батареи электроокисление бромидов протекает по механизму, отличному от реакций на углеродных электродах [2].

Исследование выполнено за счет стипендии президента РФ, проект № СП-3033.2021.1.

Литература

- [1] A.D. Modestov, D.V. Konev, O.V. Tripachev, A.E. Antipov, Y.V. Tolmachev, M.A. Vorotyntsev, "A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments", *Energy Technol.*, vol. 6, N2, pp.242-245 (2018).
- [2] N.V. Kartashova, D.V. Konev, P.A. Loktionov, A.T. Glazkov, O.A. Goncharova, M.M. Petrov, A.E. Antipov, M.A. Vorotyntsev, "A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source", *Membranes*, vol. 12, N2, pp. 1128-1144 (2022).
- [3] P. Cettou, P. Robertson, N. Ibl, "On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate", *Electrochim. Acta.*, vol. 29., N2, pp. 875-885 (1984).
- [4] B.N. Grgur, "Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/ RuO_2 Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, p. E50-E61 (2019).
- [5] C. P. De Pauli, S. Trasatti, "Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 396, pp. 161-168 (1995).

Изучение механизмов конверсии углеводородов на твёрдооксидных топливных элементах с использованием *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния света

Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.Н.Бурмистров, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин

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

Study of hydrocarbon conversion mechanisms on solid oxide fuel cells by means of *in situ* Raman spectroscopy

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

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

e-mail: katrich.ds@phystech.edu

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.86

Твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ) в настоящее время являются перспективным источником энергии благодаря таким преимуществам, как высокий КПД и возможность использования различных углеводородов в качестве топлива. В связи с этим ведутся активные исследования в области конверсии топлива как на катализаторах во внешних топливных процессорах, так и непосредственно на анодах топливных элементов.

Данная работа демонстрирует результаты исследований механизмов конверсии метана на ТОТЭ с поддерживающим электролитом и анодом (первого и второго поколения) с использованием газового анализа и *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Исследования методом КРС проводились с помощью комбинированной *in situ* установки, описанной ранее [1,2].

Для исследований было изготовлено несколько образцов ТОТЭ с несущим электролитом из монокристаллического 8YSZ с различными анодами. Анодные слои на базе NiO/10Sc1YSZ и NiO/8YSZ наносились методом трафаретной печати. В качестве образцов ТОТЭ второго поколения использовались двуслойные керметные подложки с электролитической мембраной из 8YSZ коммерческого производства [3].

Спектр образца с несущим электролитом после выдержки при температуре 750°C в сухой смеси состава $H_2:CH_4 = 1:1$ показан на рисунке 1. Выделенный пик ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) указывает на наличие углерода в аморфной форме непосредственно в области границы анод | электролит [4]. Исследования состава обоих образцов ТОТЭ первого поколения с помощью СЭМ также показало, что по всей толщине анода обнаруживаются разрозненные агломераты углерода на зёрнах никеля.

Аналогичные эксперименты с образцами ТОТЭ второго поколения не выявили наличия углерода в образцах как при *in situ* исследовании с помощью спектроскопии КРС, так и при последующем ЭДРС анализе при исследованиях методом СЭМ.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что ТОТЭ с несущим анодом гораздо устойчивее к зауглераживанию в процессе конверсии метана, чем ТОТЭ с электролитной поддержкой. Важно отметить, что эксперименты проводились в сухих смесях, так как иначе имела бы место паровая конверсия метана, в процессе которой углерод не высаживается на активных центрах электродов.

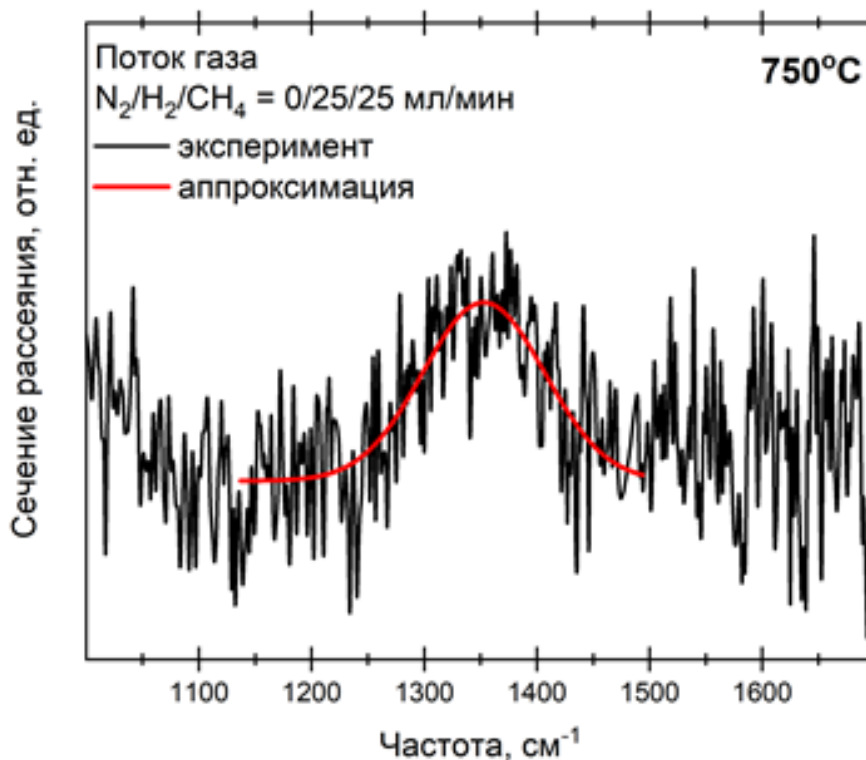


Рисунок 1. Спектр образца с несущим электролитом. Пик в области сдвига 1350 см^{-1} отвечает наличию углерода в приэлектролитной области анода.

В дополнении к этому были проведены исследования по изучению каталитических свойств ТОТЭ второго поколения в присутствии никелевой сетки. Для этого были изготовлены два модельных образца ТОТЭ с несущим анодом, аналогичные описанным ранее. К одному из них со стороны анода с помощью керамического клея крепилась никелевая сетка, дополнительно покрытая частицами никеля микронных размеров. Образцы при температуре 750°C сначала восстанавливались в течение 5 минут в атмосфере 10% H_2 (смесь H_2 и N_2 в соотношении 1:9), после продувались азотом. Затем в измерительную ячейку подавалась смесь $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 100/35/35$ мл/мин. В таблице 1 указаны составы газовых смесей на выходе из ячейки для разных образцов.

Таблица 1. Составы газовых смесей на выходе из измерительной ячейки для ТОТЭ с несущим анодом. Справа данные для образца с никелевой сеткой, слева – без неё.

Содержание в смеси	Анод	Анод с сеткой
CH_4	8%	8.9%
CO_2	17.2%	18.1%
H_2	8.6%	9.4%
CO	19.1%	18.1%

Как видно из данных таблицы, наличие никелевой сетки приводит к незначительному улучшению показателей конверсии метана. Однако заявленная погрешность измерительного прибора не превышает 1%, что даёт повод усомниться в наличии каких-либо изменений в эффективности протекания реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 17-79-30071П.

Литература

- [1] G.M. Korableva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, E.E. Lomonova, A.A. Maksimov, A.V. Samoilov, A.A. Solovyev, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, "Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components.", *ECS Trans.*, vol.103, N1, pp.1301-1317 (2021).
- [2] G.M. Eliseeva, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, A.A. Gamova, I.V. Ionov, M.N. Levin, A.A. Solovyev, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, "In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes.", *Chem. Prob.*, vol.1, N18, pp.9-19 (2020).
- [3] <http://kceracell.com/anode.html>
- [4] A.C. Ferrari, J. Robertson. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.", *Phys. Rev. B* vol. 61, N20: 14095-14107 (2000).

Исследование кинетики поверхностной обменной реакции между молекулярным кислородом и оксидом $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в стационарном режиме

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

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

Study of the kinetics of surface exchange reaction between molecular oxygen and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide using stationary method

I.V.Kovalev, R.D.Guskov, M.P.Popov, 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.2023/FC.87

На сегодняшний день перовскитоподобные оксиды со смешанной электрон-ионной проводимостью могут быть использованы во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-5] Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

В качестве методов исследования механизма кислородного обмена использовали метод измерения стационарной проницаемости [6]. Эксперимент проводили в кварцевом трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева (рисунок 1). Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью.

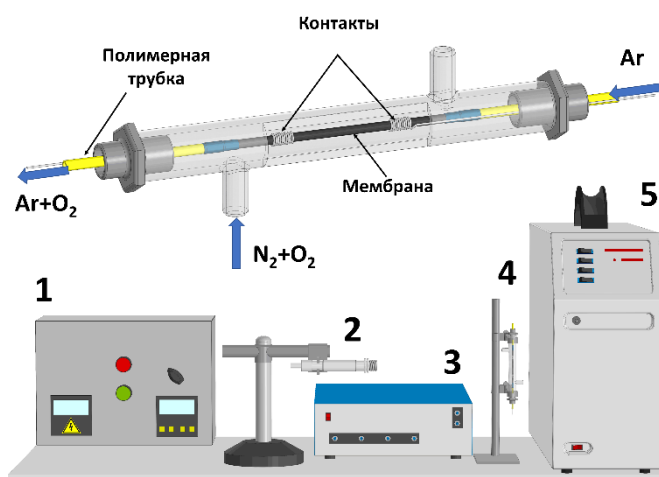


Рисунок 1. Установка для изучения кислородной проницаемости микротрубчатых мембран: 1 – источник тока; 2 – пирометр; 3 – смеситель газов; 4 – реактор; 5 – масс-спектрометр.

По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса. На основании макрокинетической модели рассчитана скорость поверхностной реакции кислородного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).

Литература

- [1] Marques F.M.B. et al. «Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments», *Solid State Ionics*, vol.177, 1697-1703, (2006).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] Chizhik, S. A. et al. (2022). «Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite», *Chem. Eng. J.*, vol. 450, 137970, (2022).

Thermophysical, transport and mechanical properties of copolyphthoyleimide membranes for PEMFC applications

O.V.Kostenko^{1,2}, A.F.Akhkiamova^{3,4}, I.I.Ponomarev⁵, Yu.A.Volkova⁵, D.A.Ivanov^{3,4}, V.V.Sinitsyn^{1,2}

¹*HSE University, Russia, 101000, Moscow, Myasnitskaya St. 20*

²*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Russia, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Akademika Osip'yana St., 2*

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

⁴*Moscow State University, Chemistry Department, Russia, 119991, Moscow, Leninskiye Gory St. 1-3*

⁵*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Russia, 119334, Moscow, Vavilova St. 28*

e-mail: kostenko.olesya.v@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.88

PEMFCs (proton-exchange membrane fuel cells) are one of the most promising energy generators for transportation, stationary, and portable applications, providing direct conversion of the oxidation energy of hydrogen fuel into electricity. The main component of a fuel cell that largely determines its cost, performance and resource time operation is the proton-exchange membrane [1]. There are multiple requirements which proton-exchange membranes should suit to be utilized in PEMFCs, and among them more important are high proton conductivity, mechanical strength, and thermal stability in oxidizing and fuel atmospheres. Over decades, the most commercially used proton-exchange membranes have stayed ones that based on perfluorinated sulfopolymer such as Nafion® (Dupont) and alike. In spite of their high characteristics, they are expensive and non-ecological. For this reason, the development of non-fluorinated proton-exchange membranes with main parameters comparable to those of Nafion membranes is attractive challenge in PEMFC researches.

As a potential alternative to Nafion membranes, the utilization of diverse non-fluorinated hydrocarbon, including heterocyclic polymers based membranes were offered in [2-4]. It was previously found [5] that polymer electrolyte membranes based on sulfonated copolyphthoyleimide (co-PNIS) with "hydrophobic" (6,6'-bis-methylenedianthranilic acid, hereinafter - MDAC) and hydrophilic (4,4'-diaminodiphenyl oxide-2,2'-disulfonic acid, hereinafter referred to as ODAS) structural blocks demonstrate the most competitive characteristics at the ratio ODAS/MDAC of the blocks stood at 70/30 (further co-PNIS_{70/30}). Among the advantages of co-PNIS_{70/30} membranes is worth to point out their relative low cost and ease of synthesis.

As a part of this work, a new modification of co-polyphthoyleimide membranes was developed using the same hydrophilic ODAS block. The modification consciences only hydrophobic blocks, which are 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane (hereinafter referred to as MDOT). The ODAS/MDOT ratio stands at 70/30 (m-co-PNIS_{70/30}) and its chemical structure is shown on Figure 1.

The purpose of the work was the investigation of the synthesized m-co-PNIS_{70/30} membranes on key characteristics for PEMFC applications. The carrying measurements included TGA and DSC, TMA, and proton conductivity determination under conditions of room temperature and 100% humidity. Membrane-electrode assemblies (MEAs) based on two-thickness m-co-PNIS_{70/30} membranes (35 µm and 50 µm) were prepared and investigated.

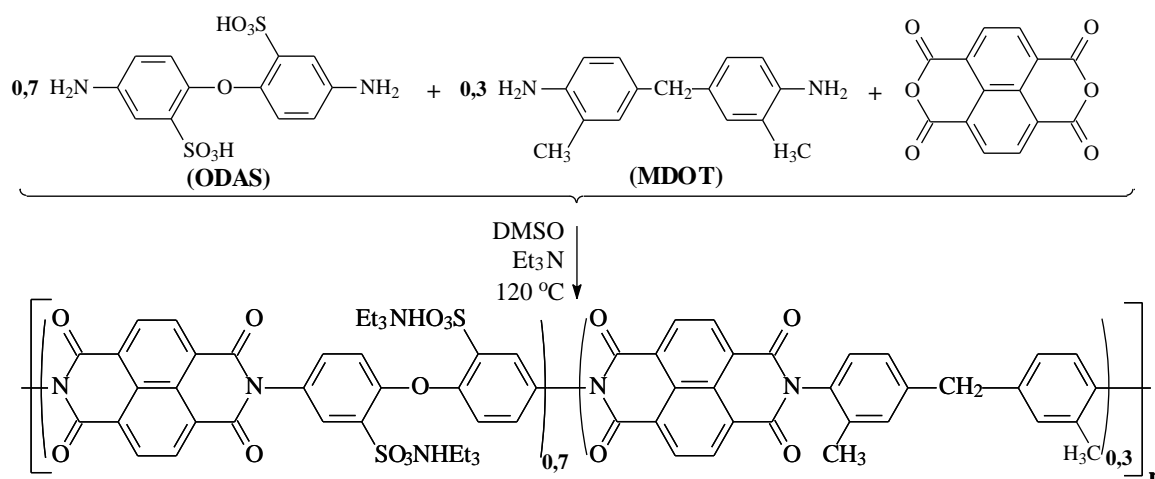


Figure 1. Chemical structure of the m-co-PNIS_{70/30} polymer membrane (in salt form).

The measurements showed that the proton conductivity of the m-co-PNIS_{70/30} membrane consists of ~105 mS/cm, which allow us to consider the membrane as a prospective for PEMFC.

According to the TGA data, a fairly wide temperature range of chemical stability was observed up to a temperature of 250 °C, with stepwise chemical decomposition occurring next, starting from the polymer desulfurization step. Mass losses in the range between room temperature and 150 °C is associated with water desorption. It was found from DSC studies that a wide endothermic peak (397 J/g) in the temperature range up to 200 °C is associated with water desorption. The glass transition temperature T_g of the polymer is supposed to takes place at 130-140 °C. The dependence of mechanical stress (σ , MPa) versus strain deformation (ε , %) demonstrates that the elastic deformation limit is nearly at 61 MPa for the membrane. The results were applied to MEAs fabrication by hot pressing.

The MEAs based on m-co-PNIS_{70/30} membranes with an active area of 1 cm² were gotten by hot pressing procedure and investigated using Arbin Instruments. *I-U* and impedance studies were carried out at 65 °C and 100% relative humidity of the supplied gases (hydrogen and air). Figure 2 demonstrates *I-U* (open symbols) and *I-P* (filled symbols) curves of the MEAs on the m-co-PNIS_{70/30} membranes. The open circuit potential is 910-930 mV, which is typical for PEMFCs. The maximum power density of the MEA on 35 μm thickness membrane is 470 mW/cm², while the one on 55 μm membrane is only 180 mW/cm².

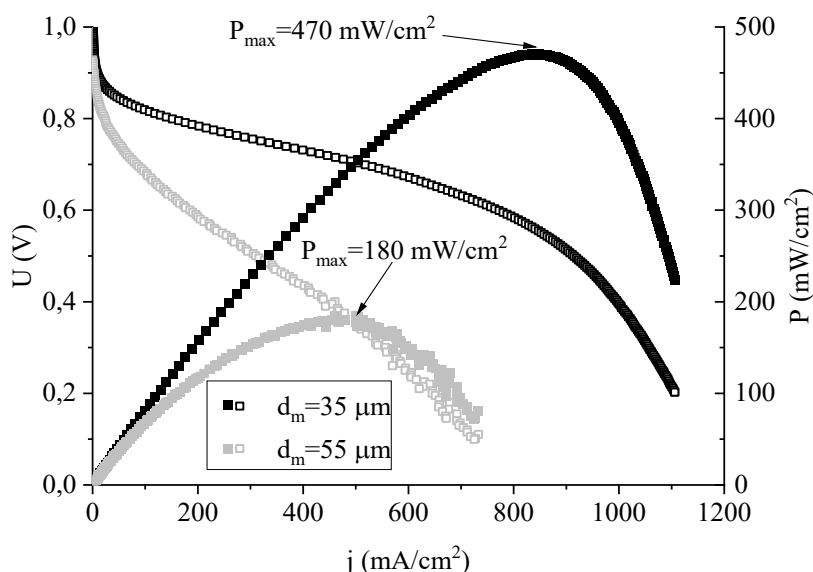


Figure 2. *I-U* (open symbols) and *I-P* (filled symbols) curves for MEAs based on m-co-PNIS_{70/30} membrane with the thickness of 35 μm (black) and 55 μm (grey).

The studies reveal that the membranes based on sulfonated co-polynaphthoyleneimide polymer are very promising for utilization as proton-exchange membranes for PEMFC applications.

The work was supported by HSE University Scientific-Education grant (project № 23-00-001).

References

- [1] Y. Wang, D. F.R. Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, “Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review”. *Materials today*, vol.32, pp.178-203 (2020).
- [2] G.I. Timofeeva, I.I. Ponomarev, A.R. Khokhlov, R. Mercier, B. Sillion, “Synthesis and investigation of new water soluble sulfonated rigid-rod polynaphthoyleneimide”. *Macromolecular Symposia*, vol. 106, N1, pp.345-351 (1996).
- [3] Y. Yin, O. Yamada, K. Tanaka, K. I. Okamoto, “On the development of naphthalene-based sulfonated polyimide membranes for fuel cell applications”. *Polymer journal*, vol.38, N3, pp.197-219 (2006).
- [4] V.V. Emets, I.I. Ponomarev, V.A. Grinberg, N.A. Mayorova, M.Y. Zharinova, Y.A. Volkova, E.A. Nizhnikovskii, K.M. Skupov, D.Y. Razorenov, V.N. Andreev, “Development of hydrogen–air fuel cells with membranes based on sulfonated polyheteroarylenes”. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.53, pp.86–91 (2017).
- [5] U.M. Zavorotnaya, I.I. Ponomarev, Yu.A. Volkova, V.V. Sinitsyn, “Development of High-Performance Hydrogen-Air Fuel Cell with Flourine-Free Sulfonated Co-Polynaphthoyleneimide Membrane”. *Membranes*, vol.13, pp.485-489 (2023).

Влияние добавки оксида алюминия на транспортные и механические свойства твердого электролита 9Sc1YbSZ

И.Е.Курицына, Г.М.Кораблёва, С.И.Бредихин.

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

Influence of aluminum oxide additive on the transport and mechanical properties of the 9Sc1YbSZ solid electrolyte

I.E.Kuritsyna, G.M.Korableva, S.I.Bredikhin

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

e-mail: koneva@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.89

Керамические материалы на основе диоксида циркония широко используются в качестве твердых электролитных мембран для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В конструкции ТОТЭ с несущим электролитом одним из критериев отбора материала электролита является его механическая прочность. В ряде работ показано, что добавка оксида алюминия улучшает механические свойства электролитных материалов, но в тоже время уменьшает их проводимость в области рабочих температур ТОТЭ [1]. В настоящей работе проведено исследование влияния введения небольшого количества оксида алюминия на механическую прочность и ионную проводимость материала $Zr_{0.9}Sc_{0.18}Yb_{0.02}O_{2-\delta}$ (9Sc1YbSZ). Для этого был использован коммерческий порошок 9Sc1YbSZ, в который добавляли 0, 1, 5 масс. % оксида алюминия. В качестве прекурсора Al_2O_3 использовался нона гидрат нитрата алюминия. Необходимые количества порошков твердого электролита и нитрата алюминия были перемешаны в планетарной шаровой мельнице в водной среде, далее после полного высушивания смесь была отожжена при температуре 800°C в течение 5 часов на воздухе. Затем с помощью одноосного прессования формировали образцы в виде таблеток, которые спекали при температуре 1520°C.

Исследование фазового состава спеченной керамики проводили методами РФА и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Химический состав полученных образцов анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа. Изучение механических характеристик проводили трёхточечным методом на изгиб. Исследование электротранспортных свойств материалов проводили четырехконтактным методом на переменном токе с помощью импедансметра Solartron SI 1260 в диапазоне частот 0.1 Гц – 4 МГц в температурном интервале 350-900°C с шагом 50°C на воздухе. Образцы для измерений представляли собой пластины размером 7×7 мм² и толщиной 0.5 мм, на которые с двух сторон в качестве электродов была нанесена платиновая паста.

Согласно данным рентгеновской дифракции в исследованных образцах 9Sc1YbSZ+1 масс. % Al_2O_3 и 9Sc1YbSZ+5 масс. % Al_2O_3 показано, что оксид алюминия не растворяется в структуре флюорита 9Sc1YbSZ. На дифрактограммах 9Sc1YbSZ+1 масс. % Al_2O_3 и 9Sc1YbSZ+5 масс. % Al_2O_3 присутствовали рефлексы от двух фаз, которые соответствуют кубической модификации ZrO_2 и $\alpha-Al_2O_3$. Оксид алюминия сегрегируется на границах зерен спеченной керамики и тем самым затрудняет ионный транспорт кислорода. Удельная проводимость образцов 9Sc1YbSZ+1 масс. % Al_2O_3 и 9Sc1YbSZ+5

масс. % Al_2O_3 в температурном интервале 350-900°C уменьшается по сравнению с исходным 9Sc1YbSZ (при 850°C удельная проводимость снизилась на 32%). При этом введение 1 или 5 масс. % оксида алюминия оказалось недостаточным для того, чтобы заметно увеличить механическую прочность керамики.

Работа была выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, "Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells", *J. Solid State Ionics*, vol.74, pp. 157-164 (1994).

Перспективы использования электродного материала на основе молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ для ТОТЭ

Д.В.Кузнецов¹, Н.В.Лысков², Г.Н.Мазо¹

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Prospects for the use of electrode material based on neodymium molybdate $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ for SOFC

D.V.Kuznetsov¹, N.V.Lyskov², G.N.Mazo¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics,
and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

e-mail: dmtr_3@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.90

В настоящее время с ростом потребления электроэнергии активно развивается направление разработки и внедрения возобновляемых источников энергии. В связи с этим значительное внимание исследователей привлекают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), преобразующие энергию окисления топлива в электричество с КПД до 90%. Высокие рабочие температуры ТОТЭ (1073-1273К) позволяют использовать различные виды топлива и оксидные электрокатализаторы, не содержащие платиновых металлов. Однако для успешной коммерциализации ТОТЭ необходимо снижение рабочей температуры до 773-1073К, что позволит использовать более дешевые коммутационные материалы и увеличит срок службы ТОТЭ. Однако снижение рабочей температуры приводит к увеличению омических и поляризационных потерь. Для решения этих проблем в настоящее время ведется поиск новых электродных материалов для ТОТЭ.

Относительно недавно на роль альтернативного электродного материала были предложены флюоритоподобные оксиды с общей формулой $\text{R}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Благодаря наличию катионов молибдена электронная проводимость таких оксидов может существенно повышаться в восстановительных условиях.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературных свойств флюоритоподобного сложного оксида $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (NMO) для определения возможности его применения в качестве электродного материала для ТОТЭ.

В ходе работы было проведено измерение электропроводности NMO в атмосфере Ar/H_2 в интервале температур 373–1173 К, а также определены коэффициенты термического расширения на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 в температурном интервале 298–1173К. Полученные значения КТР находятся в хорошем соответствии с КТР традиционных твердых электролитов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ). Показана термохимическая устойчивость NMO по отношению к электролитам GDC и YSZ при нагревании до 1223К и 1123К соответственно. Методом импедансной спектроскопии определены величины поляризационного сопротивления (R_p) границы NMO/GDC/YSZ в диапазоне 773–1173К на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 . Также были приготовлены тестовые ячейки электролит-поддерживающей конструкции:

симметричная состава NMO/GDC/YSZ/GDC/NMO и ячейка с материалом стандартного катода состава NMO/GDC/YSZ/GDC/LSCF, где $\text{LSCF} = \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, и измерены их вольтамперные и мощностные характеристики в диапазоне температур 923–1173 К. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования NMO как анодного материала ТОТЭ.

АСУ СКВ измерения ёмкости МГМ

С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, Д.А.Агарков

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

Automater control system for HCS capacity measurement of MHM

S.V.Kuznetsov, N.F.Vershinin, D.A.Agarkov

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

e-mail: vershinin@issp.ac.ru, kuznetsov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.91

Автоматизированная система управления (АСУ) системы компримирования водорода (СКВ) предназначена для проведения технологических процессов, сбора и хранения данных получаемых при технологических процессах. Одной из задач АСУ является определение ёмкости металлгидридного модуля (МГМ).

Процесс происходит следующим образом: водород, производимый установкой электролиза поступает через газовую систему в МГМ. МГМ содержит в себе порошок $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}\text{-H}_2$. Порошок гидрида запасает в себе водород при охлаждении и высвобождает при нагреве. МГМ имеет рубашку охлаждения и встроенный змеевик охлаждения. Гидравлическая система установки позволяет подавать горячую воду и холодную воду для нагрева и охлаждения металлгидрида. При нагревании порошок металлгидрида десорбирует водород, при охлаждении адсорбирует водород.

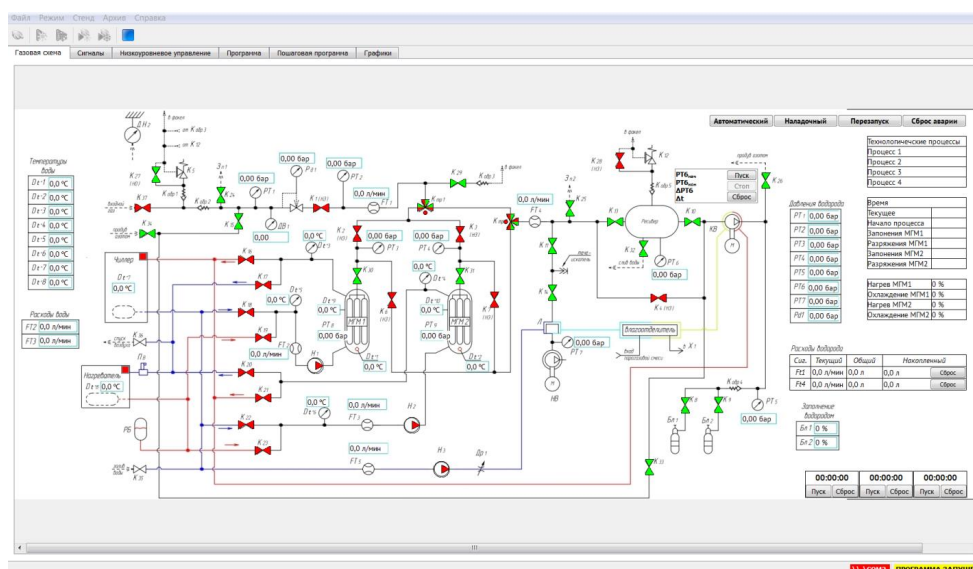


Рисунок 1. Схема установки электролиза.

Алгоритм измерения ёмкости следующий:

При подаче горячей воды в водяную рубашку МГМ при заполненном водородом МГМ, гидрид начинает десорбировать водород. Водород проходит через газовую систему и расходомером Ft4 марки Bronkhorst — F-111B-20K-AAD-22-V и измеряется его количество. Данные с расходомера, температура входящей и выходящей воды,

расход воды, давление водорода в МГМ, влажность водорода фиксируются АСУ. На рисунке 2 отображены данные измерений.

Интеграл функции, отображённой оранжевой кривой является суммарным объёмом газа, запасённым в МГМ. В приведённом примере он составил 386 литров.

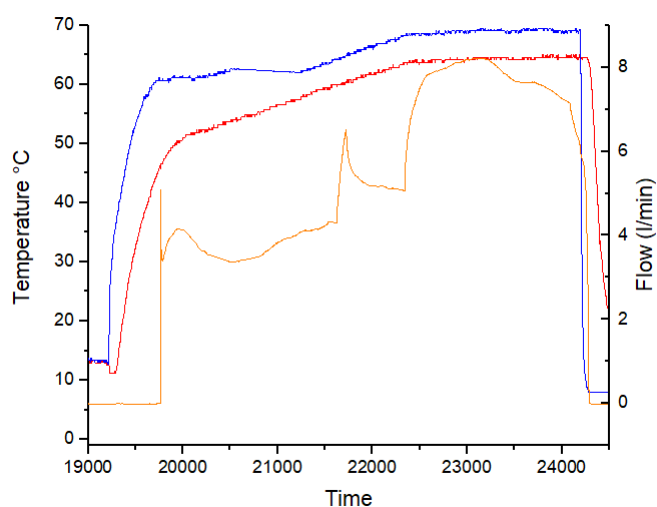


Рисунок 2. График разряда МГМ синий — температура воды на входе МГМ, красный — температура воды на выходе из МГМ, оранжевый — расход водорода.

Проводя обратный процесс (адсорбция водорода), проверяли постоянство ёмкости при проведении циклов зарядки — разрядки МГМ. Проверка показала, что при термоциклировании ёмкость остаётся постоянной.

По результатам измерений максимальная ёмкость блока МГМ составила 754 литра.

АСУ СКВ Измерение затрат тепла на хранение водорода в МГМ

Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин

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

Amount of heat measuring for the adsorption of hydrogen in the MGM by automated control system for hydrogen compression system

D.A.Agarkov, S.V.Kuznetsov, N.F.Vershinin

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

e-mail: vershinin@issp.ac.ru, kuznetsov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.92

В предыдущих работах были описана АСУ ТОТЭ и АСУ PSFB – полномостового преобразователя с фазовым сдвигом и представлен макет бкВт преобразователя. В нынешнем докладе описаны результаты измерений по определению энергетических затрат на адсорбцию и десорбцию водорода для системы компримирования водорода на Металло Гидридных Модулях (МГМ), сделанных с помощью АСУ СКВ. В системе использовались МГМ производства ИПХФ РАН в Лаборатории Металлогидридных Энерготехнологий Тарасова Бориса Петровича. В каждом МГМ использовался металлогидрид $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}\text{-H}_2$ в количестве 7000 г. МГМ, установленные на установке при измерениях, показаны на Рисунке 1.



Рисунок 1. МГМ.

АСУ управляет различными системами установки, для измерения характеристик используются системы нагрева и охлаждения МГМ, а также газовая система, состоящая

из двух частей - части низкого давления и части повышения давления. Для пояснения схемы измерений характеристик МГМ предлагается Рисунок 2.

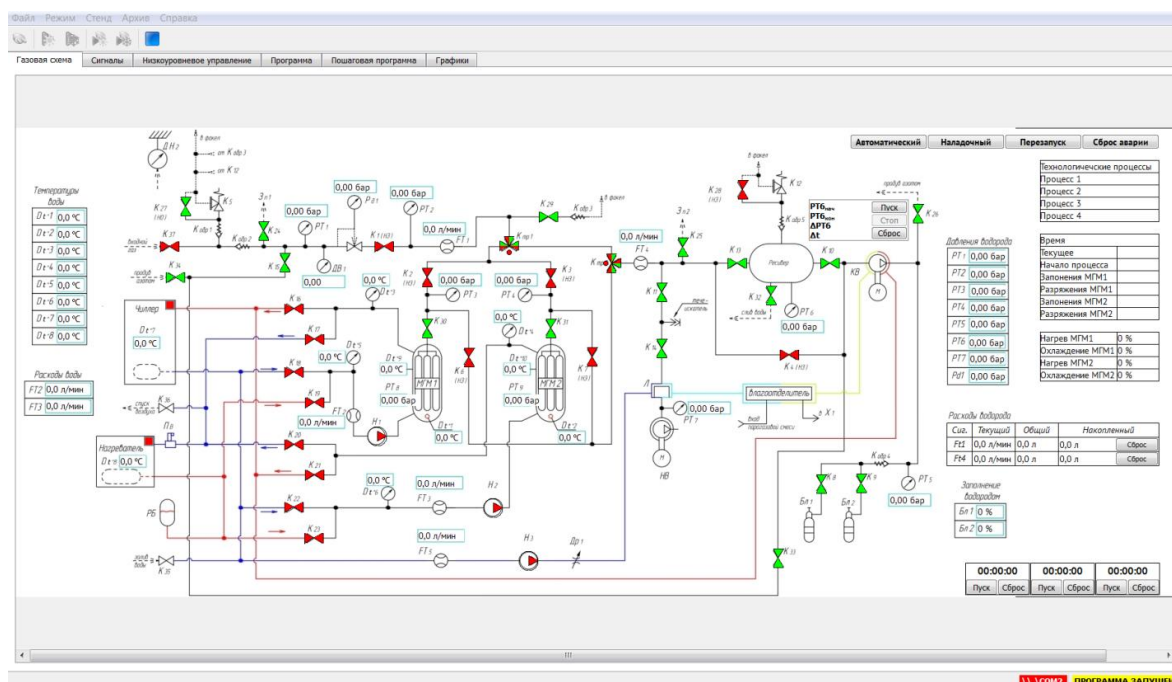


Рисунок 2. Экран управления АСУ системы компримирования водорода.

Во время заполнения МГМ водородом с помощью флоуметров (FT1, FT 4 Bronkhorst Ft1 - F-111b-10k-AAD-22-V Ft4 - F-111B-20K-AAD-22-V) измерялся поток водорода, расход тепла отобранного от МГМ измерялся с помощью расхода охлаждающей жидкости (расходомер Пульсар 1/2" Valtec). При этом измерялись температуры воды охлаждения на входе и на выходе из модуля (датчики температуры ДТС054-PT1000.A3.60/5) и ее расход. Аналогичные измерения проводились при отборе водорода из МГМ при его нагреве. Данные измерений приведены на Рисунках 3, 4.

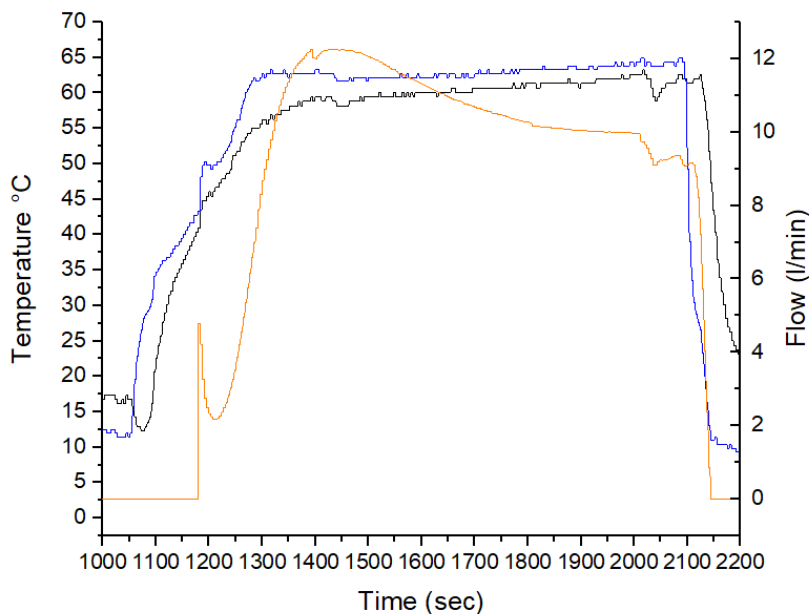


Рисунок 3. МГМ1-нагрев: синий - температура на входе воды, черный температура на выходе воды, оранжевый - расход водорода Расход воды МГМ1 - 3,3 л/минуту.

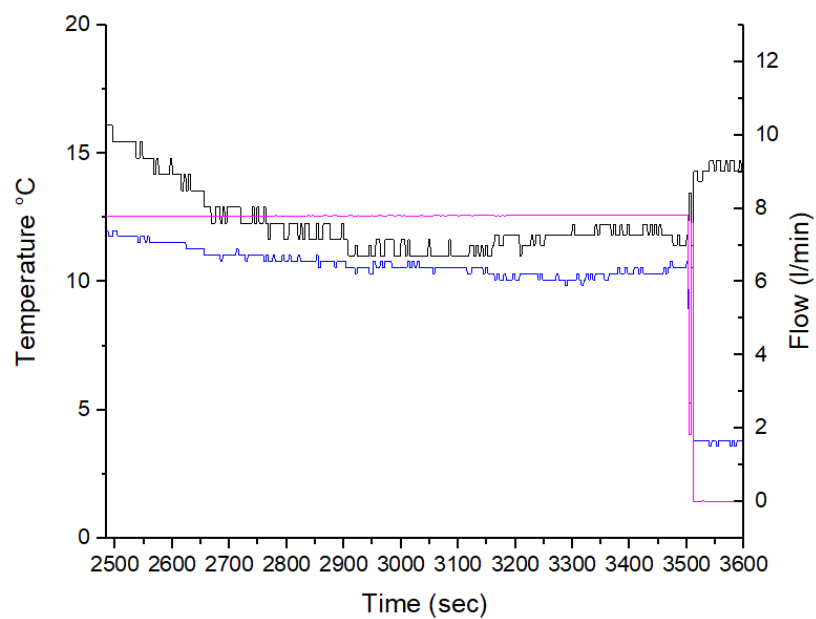


Рисунок 4. МГМ1-охлаждение: синий - температура на входе воды, черный температура на выходе воды, малиновый - расход водорода Расход воды МГМ1 - 3,3 л/минуту.

8кВт 200 кГц DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC

С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин

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

8 kW 200 kHz SIC galvanically isolated DC/DC converter

S.V.Kuznetsov, N.F.Vershinin

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

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.93

Данная работа является продолжением цикла работ о DC/DC преобразователе с гальванической развязкой на базе SiC транзисторов.

Целью работы является увеличение рабочей частоты преобразователя. Это поспособствует в дальнейшем улучшение массогабаритных характеристик преобразователя за счёт уменьшения размеров силовых компонентов.

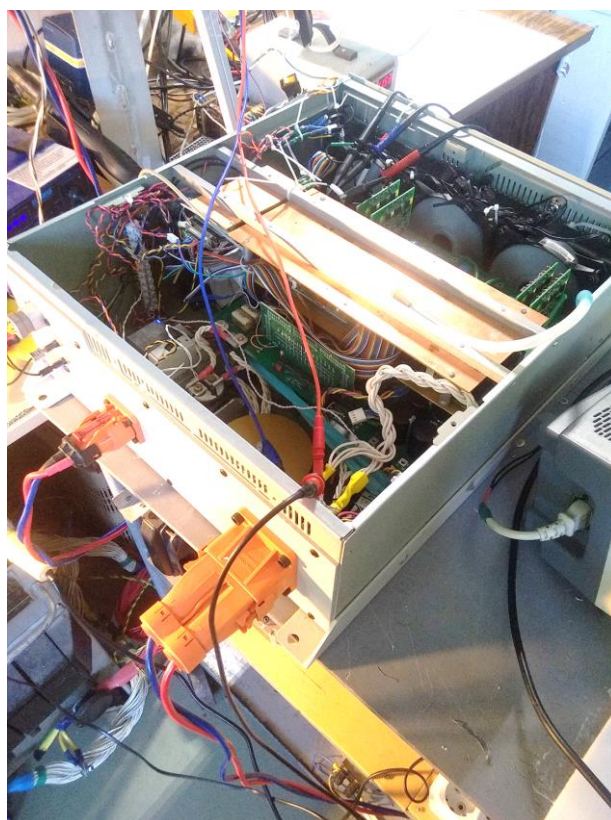


Рисунок 1. Фото 8 кВт 200кГц DC/DC преобразователя с гальванической развязкой.

В рамках данной работы были произведены изменения силовой части, в частности, увеличена рабочая частота до 200 кГц, изменён силовой трансформатор, доработан драйвер силовых ключей.

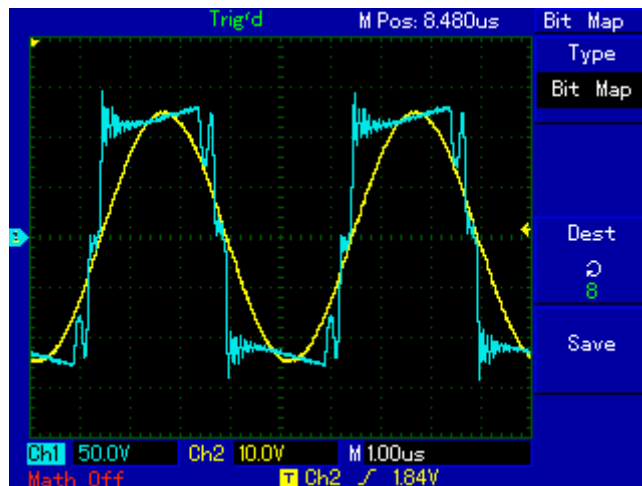


Рисунок 2. осциллограмма работы преобразователя на 200 кГц.

Приведены следующие режимы работы модифицированного преобразователя — время импульса составляет 2,3 мкс, период между импульсами 5 мкс. Фазовый сдвиг между полумостами составляет 250 нс Deadtime в данном случае составляет 200 нс, предельное время рассасывания неосновных зарядов транзистора СЗМ0016120К, указанная производителем 100 нс, работа практически на пределе. Конденсатор ёмкостью 160 нФ — два конденсатора марки 656S565 производитель EPCOS последовательно. Трансформатор с планарной намоткой производства компании Rayton 61728 имеет коэффициент повышения 2,2 мощность 10 кВт, коэффициент преобразования трансформатора > 98%. КПД. Рабочая нагрузка составляет 22,2 Ом.

Литература

- [1] С.В. Кузнецов, Н.Ф. Вершинин, А.М. Карпов, А.А. Кузьмин, С.И. Бредихин. «8кВт 140кГц двунаправленный DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC MOSFET для гибридного автотранспортного средства» *Девятая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2022).*
- [2] Н.Ф. Вершинин, А.М.Карпов, С.В.Кузнецов. «DC/DC-преобразователь с гальванической развязкой на SiC-MOSFET для гибридного автотранспортного средства» *Электричество, 9, 53-65, (2022).*

Влияние толщины катодного слоя состава BSCFM5 на мощностные характеристики микротрубчатых ТОТЭ

Е.Ю.Лапушкина, В.П.Сивцев, М.П.Попов, А.П.Немудрый

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

Influence of BSCFM5 cathode layer thickness on power characteristics of microtubular SOFC

E.Y.Lapushkina, V.P.Syvstsev, M.P.Popov, A.P.Nemudry

Institute of Solid State Chemistry & Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Novosibirsk region, Kutateladze, 18

e-mail: elapushkina@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.94

Микротрубчатые (МТ) ТОТЭ конструкции имеют повышенную стойкость к термоциклированию и высокую удельную мощность (от 300 до 1000 Вт/кг и выше) в сравнении с другими типами твердооксидных топливных элементов. Важнейшей задачей является выбор материала для катодного слоя, а также оптимизация его микроструктуры. Цель настоящей работы заключается в изучении мощностных характеристик МТ ТОТЭ при использовании BSCFM5 в качестве катодного материала.

Анодные заготовки были получены методом фазовой инверсии пасты из композита NiO/YSZ10 ($Zr_{0.90}Y_{0.20}O_{2.10}$) в соотношении 60/40 на установке, разработанной в ИХТТМ СО РАН. Последующие слои наносились методом dip-coating из подготовленных паст на основе керамического порошка с органической связкой. Все пасты были подготовлены по одной технологии с использованием бисерной мельницы с размером мелющих тел 1,5 мм.

Катодного слой включает в себя 4 нанесения катодного функционального (КФС) и токосъемного (КТС) слоев. КТС наращивали нанесением 4, 8 и 10 слоев. Микрофотографии поперечного сечения МТ ТОТЭ показали возрастание толщины катодного слоя с 65 мкм до 120 мкм. Мощность МТ ТОТЭ составила 750 – 850 мВт/см² при температуре 850 °С для толщин катодов 65-120 мкм, Рисунок 1-2.

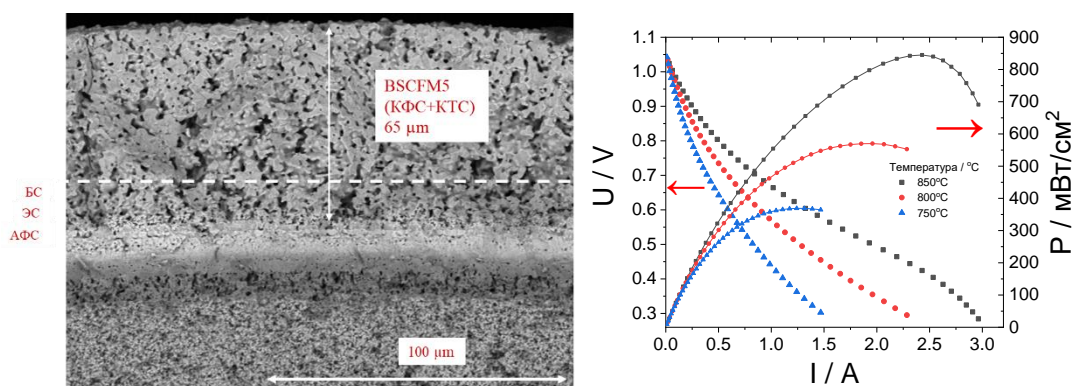


Рисунок 1. Микроструктура МТ ТОТЭ с 4 слоями КТС состава BSCFM5 и ВАХи.

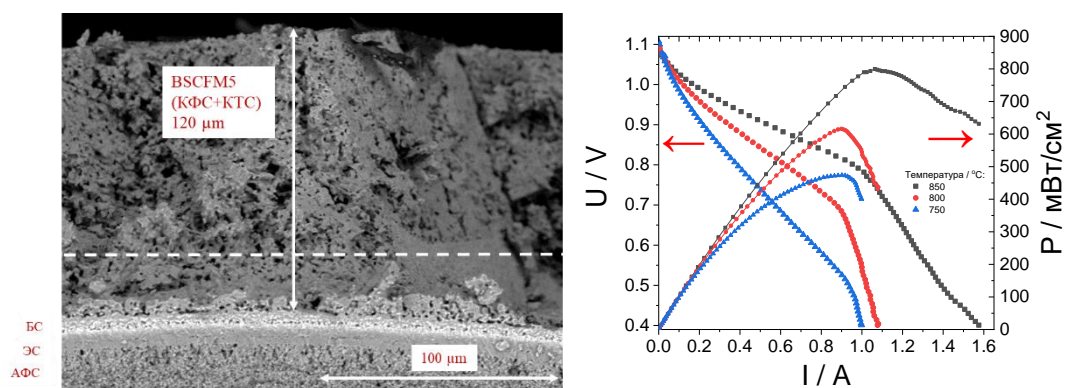


Рисунок 2. Микроструктура МТ ТОТЭ с 10 слоями КТС состава BSCFM5 и ВАХи.

Изучение мощностных характеристик показало достижение максимальной толщины катодного слоя 65 мкм, значительно влияющей на показатели получаемой мощности. Далее показатели мощности снижаются за счет возрастающего сопротивления.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ2021 «Формирование научно-технологического задела по созданию энергоустановки, совмещенной с каталитическим риформером и сочетающей компактность, высокую эффективность и быстроту запуска.» №21-79-30051

Литература

- [1] F. Liang, H. Jiang, H. Luo, J. Caro, A. Feldhoff, “Phase stability and permeation behavior of a dead-end Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} tube membrane in high-purity oxygen production”, *Chem. Mater.*, vol.23, pp.4765 (2011).
- [2] A. Nemudry, N. Uvarov, “Nano structuring in composites and grossly nonstoichiometric or heavily doped oxides”, *Solid State Ionics*, vol.177, pp.2491 (2006).

Расчёт изменения температуры воздуха внутри прямоугольного объема характерного энергоустановкам контейнерного типа

О.Г.Лосев, Д.А.Мельник, А.С.Григорьев

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

Calculation of the air temperature change inside a rectangular volume characteristic of container-type power plants

O.G.Losev, D.A.Melnik, A.S.Grigoriev

NRC "Kurchatov Institute", 123182 Russia, Moscow, Academician Kurchatov Square, 1

e-mail: losev_og@nrcki.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.95

Автономные энергоустановки, в частности для Арктического региона, могут быть использованы для создания систем непрерывного мониторинга параметров окружающей среды. Генерирующими мощностями в них могут являться, как просто возобновляемые источники энергии, так и их комбинация с топливными элементами и аккумуляторами [1]. Надежность электроснабжение, это только один из факторов работы системы, не мало важно, чтобы система могла быть устойчивой к низким температурам.

Для записи дифференциального уравнения изменения температуры внутри контейнера можно использовать уравнение теплового баланса:

$$C_p \times \rho \times V \times dT/dt = q_{in} - q_{out} \quad (1)$$

где C_p - удельная теплоемкость воздуха, ρ - плотность воздуха, V - объем воздуха, T - температура воздуха, t - время, q_{in} - тепловой поток внутрь объема, q_{out} - тепловой поток из объема.

Для того, чтобы рассчитать тепловой поток через стенку контейнера, можно применить уравнение теплопроводности для стенки:

$$Q = -k \times S \times (dT/dx) \quad (2)$$

где Q - тепловой поток через стенку, k - коэффициент теплопроводности материала стенки, S - площадь стены, x - координата вдоль толщины пластины.

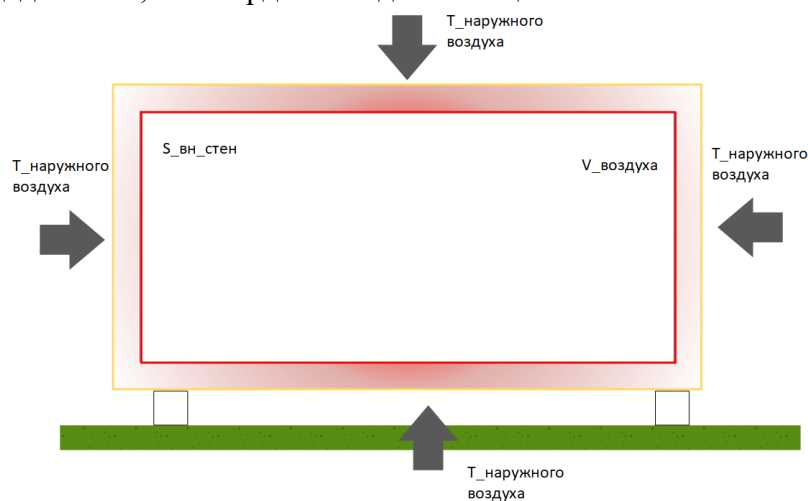


Рисунок 1. Графическая модель постановки задачи для начального расчета, где $V_{\text{воздуха}}$ – внутренний объем воздуха, м^3 ; $S_{\text{вн_стен}}$ – площадь поверхностей внутри контейнера, м^2 ; $T_{\text{наружного воздуха}}$ – температура окружающей среды, C° .

Таким образом, если температура внутри контейнера равна температуре снаружи контейнера уравнение (1) с проставлением уравнения (2) можно записать следующим образом:

$$C_p \times \rho \times V \times dT/dt = -k \times S \times (T - T_{\text{out}}) \quad (3)$$

где T - температура воздуха внутри, t - время, T_{out} - температура внешней среды.

Из уравнения (3) выводим уравнения для нахождения температуры внутри контейнера:

$$dT/dt = (-k \times S \times (T - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V) \quad (4)$$

Решение уравнения (4) методом Эйлера:

1. Задаем начальные условия:

T_0 - начальная температура; t_0 - начальный момент времени; h - шаг по времени; k , S , T_{out} , C_p , ρ , V - заданные константы.

2. Вычисляем первое приближение для следующего момента времени:

$$T_1 = T_0 + h \times (-k \times S \times (T_0 - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V).$$

3. Продолжаем вычисления для следующих моментов времени, используя формулы:

$$T_{n+1} = T_n + h \times (-k \times S \times (T_n - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$t_{n+1} = t_n + h.$$

4. Повторяем шаг 3 до достижения нужного момента времени.

Решение уравнения (4) методом Рунге-Кутты 3 порядка:

1. Задаем начальные условия:

Начальные условия те же, что и при методе Эйлера.

2. Вычисляем коэффициенты:

$$k_1 = (-k \times S \times (T - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$k_2 = (-k \times S \times (T + h/2 \times k_1 - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$k_3 = (-k \times S \times (T + h/2 \times k_2 - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V).$$

3. Вычисляем приближенное значение для следующего момента времени:

$$T_1 = T_0 + (h/6) \times (k_1 + 2k_2 + 2k_3);$$

4. Продолжаем вычисления для следующих моментов времени, используя формулы:

$$k_1 = (-k \times S \times (T_n - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$k_2 = (-k \times S \times (T_n + h/2 \times k_1 - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$k_3 = (-k \times S \times (T_n + h/2 \times k_2 - T_{\text{out}})) / (C_p \times \rho \times V);$$

$$T_{n+1} = T_n + (h/6) \times (k_1 + 2k_2 + 2k_3);$$

$$t_{n+1} = t_n + h.$$

5. Повторяем шаг 4 до достижения нужного момента времени.

В качестве примера предлагается решение, для контейнера габаритами 2x2x4 метра со следующими входными данными:

$T_0=20$ (C°), $k=0.045$ ($\text{Вт/м} \times \text{К}$), $S=40$ (м^2), $T_{\text{out}}=-30$ (C°), $C_p=1005$ ($\text{Дж/ (кг} \times \text{К)}$), $\rho=1.2$ кг/м^3 , $V=16$ м^3 .

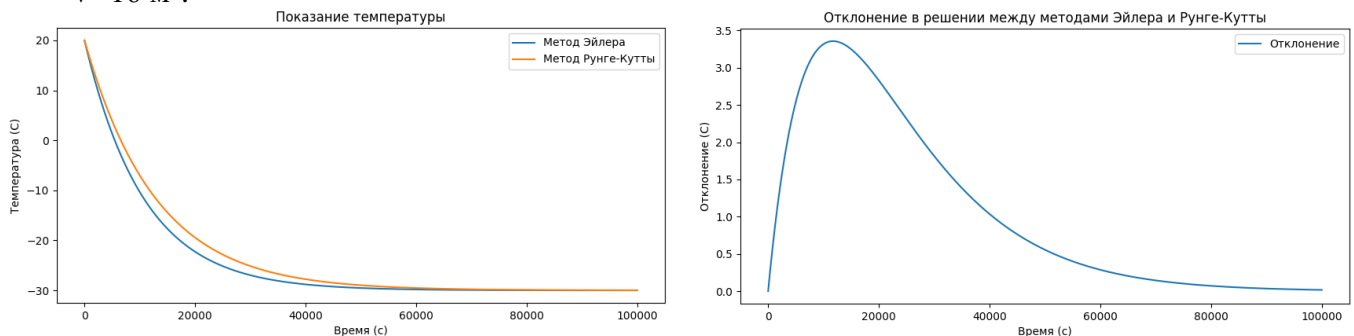


Рисунок 2. Результат решения уравнения нахождения температуры внутри контейнера.

В результате путем последовательного наращивания факторов, влияющих на температуру внутри контейнера для расчёта, была разработана следующая расчётная схема внутренним источником тепла является топливный элемент, с выходным током 25А:

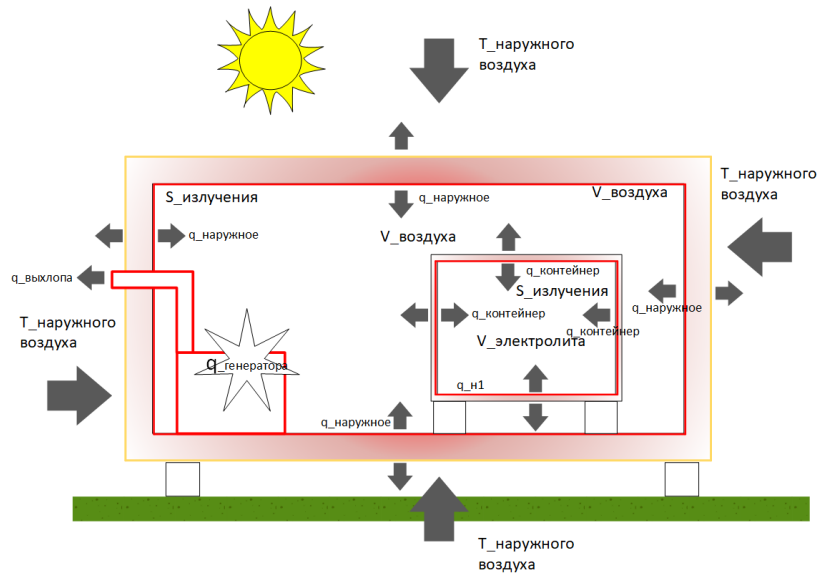


Рисунок 3. Графическая модель постановки задачи для начального расчёта.

В результате учёта всех факторов решение показало следующую картину:

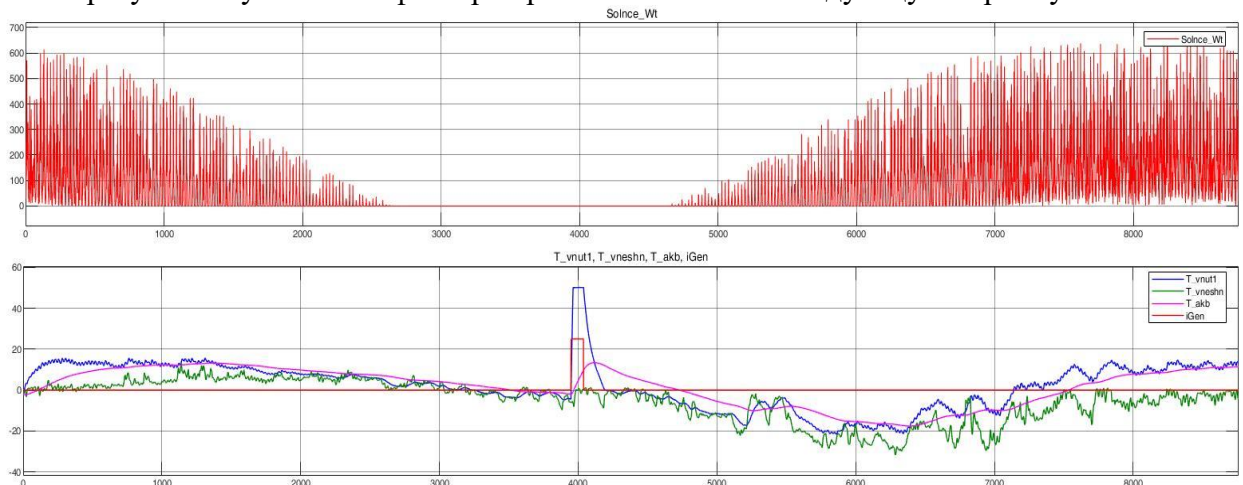


Рисунок 4. Результат расчёта температуры внутри контейнера и аккумуляторного блока.

На верхнем графике отображен расчёт почасовой мощности солнечного излучения в течение года, для широты порядка 60°. На нижнем графике T_vnut1 – температура внутри контейнера, T_vneshn – температура среды, T_akb – температура аккумуляторов, iGen – ток заряда резервного генератора. Результаты расчётов показали физически адекватные значения и естественный отклик среды вычисления на вносимые возмущающие воздействия в результате чего делается вывод о целесообразности развития модели.

Литература

[1] Гибридные установки автономного энергоснабжения для арктических полярных станций / А. В. Фролов, А. С. Григорьев, А. В. Королёв [и др.] // Метеорология и гидрология. – 2019. – № 4. – С. 130-137.

Формирование полуэлементов NiO-10YSZ/10YSZ для твердооксидных топливных элементов методом гибридной струйной 3D-печати

И.А.Мальбахова, А.С.Багишев, А.М.Воробьев, Т.А.Борисенко, А.И.Титков

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

The formation of NiO-10YSZ/10YSZ anode/electrolyte for SOFC by hybrid inkjet 3D printing

I.A.Malbakhova, A.S.Bagishev, A.M.Vorobyev, T.A.Borisenko, A.I.Titkov

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

e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.96

В настоящее время, задача по поиску альтернативных источников энергии представляет большой интерес, как в академическом сообществе, так и на различных производственных уровнях [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых энергия вырабатывается за счет окисления водорода и водородосодержащих топлив кислородом, рассматриваются как перспективные электрохимические устройства, работающие на возобновляемых источниках энергии [2]. ТОТЭ обладают рядом значительных преимуществ, таких как высокий КПД, широкий диапазон используемых топлив вследствие относительно высокой химической стабильности оксидных систем, снижение затрат на внутренний риформинг водородсодержащего топлива. Однако, несмотря на вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, их повсеместное промышленное внедрение затруднено, так как существует значительная потребность в разработке масштабируемого и универсального метода получения ТОТЭ различной конфигурации [3].

Аддитивные технологии – процесс послойного изготовления объектов на основе компьютерных трехмерных геометрических моделей – все чаще используются как при изготовлении отдельных функциональных слоев ТОТЭ, так и целых твердооксидных топливных элементов [4]. Несмотря на то, что существует большое количество публикаций, связанных с печатью ТОТЭ первого поколения, в литературе почти не представлено работ по 3D-формированию ТОТЭ второго поколения. При этом предпочтение отдается именно ТОТЭ второго поколения, так как они обладают низкими омическими потерями и сниженной рабочей температурой. 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 [5].

В данной работе реализован подход к изготовлению несущего анода, анодного функционального слоя и электролита анод-несущих ТОТЭ методом струйной печати с последующей послойной селективной лазерной обработкой. Гибридная струйная печать дает уникальную возможность создания сложных градиентных структур различной формы и толщины [6]. Были напечатаны несущие аноды, анодный функциональный слой и электролитный слой, показано, что настоящий метод аддитивного производства позволяет одинаково успешно сформировать как газоплотный электролитный подслой, так и пористый несущий анод.

Литература

- [1] Omer Faruk Noyan, Muhammad Mahmudul Hasan, Nezih Pala «Global Review of the Hydrogen Energy Eco-System», *Energies*, vol. 16, N3, 1484-1506, (2023).
- [2] Zakaria Zulfirdaus, et al. «A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature», *International Journal of Energy Research*, vol.44, N2, 594-611, (2020).
- [3] Norbert H. Menzler, et al. «Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells», *Journal of Materials Science*, vol.45, 3109-3135, (2010).
- [4] Ugur M. Dilberoglu, et al. «The role of additive manufacturing in the era of industry 4.0.», *Procedia Manufacturing*, vol.11, 545-554, (2017).
- [5] Thomas Petersen, Niels Houbak, Brian Elmegaard «A zerodimensional model of a 2nd generation planar SOFC using calibrated parameters», *International Journal of Thermodynamics*, vol.9, N4, 147-159, (2006).
- [6] Inna Malbakhova, et al. «Fabrication of NiO/YSZ-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells by Hybrid 3D Inkjet Printing and Laser Treatment», *Ceramics*, vol.5, N4, 1115-1127, (2022).

Получение покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ на основе шпинели
(Mn, Co)·(Mn, Co)₂O₄

А.В.Храменкова, К.Р.Южакова, П.В.Лаптий, В.В.Мощенко

*ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Ростовская обл.,
ул. Просвещения, д.132*

Production of coatings based on
(Mn, Co) (Mn, Co)₂O₄ spinel for SOFC interconnects

A.V.Khramenkova, K.R.Yuzhakova, P.V.Laptii, V.V.Moshchenko

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Rostov
region, Prosveshcheniya St, 132*

e-mail: anna.vl7@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.97

Эффективным решением проблемы повышения долговечности работы токовых коллекторов ТОТЭ является нанесение на их поверхность защитных покрытий, замедляющих внешнюю диффузию газообразных соединений Cr и предотвращающих их испарение в условиях эксплуатации в рабочем режиме [1,2]. Наиболее многообещающим материалом покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ являются сложные оксиды металлов со структурой шпинели или перовскита, среди которых отдельного внимания заслуживают Co-Mn шпинели [3]. При этом физико-химические свойства покрытий, такие как микроструктура и топография поверхности, напрямую влияют на их долговременную стабильность. В свою очередь микроструктура поверхности покрытий в высокой степени определяется способом получения.

Авторами данной работы из водного раствора электролита при поляризации переменным асимметричным током получены защитные покрытия на основе шпинели (Mn, Co)·(Mn, Co)₂O₄ для интерконнекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Показано, что полученные покрытия характеризуются термической стойкостью в атмосфере воздуха в интервале температур 50-1000 °С, а также коррозионно-защитными свойствами в 3.5 % NaCl. В результате нанесения покрытия наблюдается смещение потенциала коррозии в сторону более положительных значений. Так, значение $E_{корр}$ чистой стали и покрытия составило -179.1 мВ и 12.5 мВ, а $I_{корр}$ 3.98·10⁻⁷ мА и 3.16·10⁻⁴ мА соответственно. Микротвердость покрытий достигает 40 НВ, а толщина 30 мкм.

Литература

- [1] H. Zhang, Y. Liu, J. Yuan. *et al.* «The influence of substrate surface treatment on the electrodeposition of (Co, Mn)₃O₄ spinel precursor coatings», *Materials Research Express*, vol. 7, N. 7, 076405, (2020).
- [2] A. G. Sabato, E. Zanchi, S. Molin *et al.* «Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition: Up scaling, performance in SOFC stack at 850 C and compositional modifications», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, N. 8, 4496-4504, (2021).
- [3] Z. B. Ma, Y. S. Zhang, H. Zhang *et al.* «Preparation and performance of (Co, Mn)₃O₄ spinel coating on Crofer alloy by composite electrodeposition and step-heating thermal conversion», *Surface and Interface Analysis*, vol. 54, N. 2, 126-133, (2022).

Разработка методики синтеза порошков твердого электролита ScYSZ заданной морфологии для получения газоплотных покрытий методом аэрозольного осаждения в вакууме

Г.В.Нечаев, Н.В.Лысков, В.Е.Пуха, К.В.Милинский

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

Development of synthesis technique for optimal morphology ScYSZ solid electrolyte powders to produce gas-tight coatings by aerosol deposition method

G.V.Nechaev, N.V.Lyskov, V.E.Pukha, K.V.Milinsky

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS Ac. Semenov Avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation

e-mail: N_gregory@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.98

В последние десятилетия тенденцией новых разработок в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является снижение их рабочей температуры до 600-800°C [1-3]. Это требует решения ряда фундаментальных проблем, к важнейшим из которых относится рост омических потерь вследствие роста электросопротивления твердоэлектролитного слоя. Возможным решением является применение хорошо зарекомендовавших себя на практике твердых электролитов на основе стабилизированного ZrO_2 в виде пленок толщиной 10-20 мкм. Такая толщина электролитного слоя позволяет минимизировать его сопротивление при сохранении остальных требуемых физико-химических характеристик, в частности, газоплотности.

Для получения тонкопленочных покрытий из различных функциональных керамических материалов сравнительно недавно был разработан и успешно внедрен метод аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ). Его основное достоинство – возможность получения газоплотных пленок при комнатной температуре, либо при значительно более низких температурах отжига по сравнению с температурами спекания традиционной керамики. Метод АОВ характеризуется также более высокой производительностью по сравнению с другими методами формирования пленок и может с успехом применяться для изготовления функциональных слоев ТОТЭ [4]. Взаимосвязь между морфологией исходного порошка и свойствами полученной пленки при использовании метода АОВ изучена пока недостаточно, что не позволяет сформулировать единые требования к порошкам материалов различных классов. Однако работы авторов [5] показывают, что общим требованием к исходным порошкам является субмикронный, либо микронный размер частиц (0.5–3 мкм), их относительно узкое распределение по размерам и низкая степень агрегации. В этой связи целью представленной работы является разработка методики синтеза слабоагрегированного порошка твердого электролита на основе стабилизированного ZrO_2 , а также подходов, направленных на адаптацию его морфологии, для последующего формирования газоплотных тонкопленочных твердоэлектролитных покрытий на анод-поддерживающих подложках NiO-YSZ с использованием метода АОВ. В качестве материала твердого электролита выбран состав $Zr_{0.89}Sc_{0.10}Y_{0.01}O_{2-\delta}$ (ScYSZ), характеризующийся более высокими значениями ионной проводимости, чем традиционный $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ), и при этом менее подверженный процессам старения, чем твердые электролиты в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 [6].

Синтез порошков ScYSZ проводили цитрат-нитратным методом с использованием водорастворимых нитратных прекурсоров как источника ионов металлов (Zr, Sc, Y) и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Растворы прекурсоров и лимонной кислоты смешивали в заданном стехиометрическом соотношении, выдерживали при 50-70°C при перемешивании в течение 4 часов для полного завершения процесса комплексообразования, после чего упаривали досуха. Остаток подвергали ступенчатому отжигу на воздухе при 200 и 700°C для полного удаления органических компонентов и последующего образования твердого раствора на основе кубического ZrO₂. Выдержка при 200°C проводилась в течение 5 часов, при 700°C – 12 часов, в зависимости от количества исходных веществ. Затем проводилась аттестация фазового состава полученного порошка методом рентгенофазового анализа (РФА). При соответствии фазового состава полученного материала заданному проводили дополнительный отжиг при 850°C в течение 20 часов с целью повышения кристалличности материала и укрупнения размера кристаллитов. В качестве спекающей добавки применялся оксид висмута в количестве 0.5 масс. %. Спекающую добавку вводили после проведения процесса синтеза целевой фазы ScYSZ.

Исследование морфологии полученных порошков ScYSZ проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной дифракции. В качестве образца сравнения использовали порошок твердого электролита аналогичного состава производства компании DKKK (Япония). Для оценки электропроводности были изготовлены керамические образцы в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1 мм.

Согласно данным РФА, после отжига при 700°C полученный материал имеет кубическую структуру флюорита, присутствия дополнительных фаз не наблюдается, что свидетельствует об образовании целевого твердого раствора на основе кубического ZrO₂. В ходе работы изготовлено 7 партий порошка ScYSZ в количестве от 5 до 40 г с целью оценки воспроизводимости методики. Во всех случаях был получен твердый раствор со структурой флюорита, присутствия примесных фаз зафиксировано не было. Исследование морфологии полученных порошков показало, что непосредственно после рекристаллизационного отжига более 70% частиц имеют размер 0.5 – 1 мкм, однако присутствуют и более крупные частицы с размером 10-50 мкм. Попытка нанесения пленки электролита на подложку из кермета NiO-YSZ с использованием такого порошка привела к неудовлетворительному результату: образующаяся пленка имела выбоины и «кратеры» на поверхности. Дефекты вызваны, по всей видимости, ударами частиц размером более нескольких микрон об уже сформированное покрытие. Поэтому с целью удаления фракции частиц размером более 1 мкм и получения материала с узким распределением частиц 0.5 – 1 мкм проведен дополнительный размол порошка в планетарной мельнице в среде изобутилового спирта в течение 20 часов. После помола и сушки был получен порошок с одномерным распределением частиц 0.5 – 1 мкм (рис. 1). Керамические образцы из порошка, полученного после помола, имели плотность 93-95% от теоретической, что аналогично плотности керамики, полученной из порошка DKKK при тех же условиях прессовки и спекания. Температурные зависимости электропроводности керамических образцов представлены на рис. 2 (а). Видно, что электропроводность твердого электролита ScYSZ, полученного в настоящей работе, практически совпадает с промышленным образцом DKKK.

Применение дополнительной стадии помола порошка ScYSZ позволило избежать наблюдаемых ранее дефектов пленочного покрытия, формируемого методом АОВ. Были получены сплошные пленки с хорошей адгезией к керметной подложке (рис. 2 (б)), имеющие размер кристаллитов около 1-2 мкм.

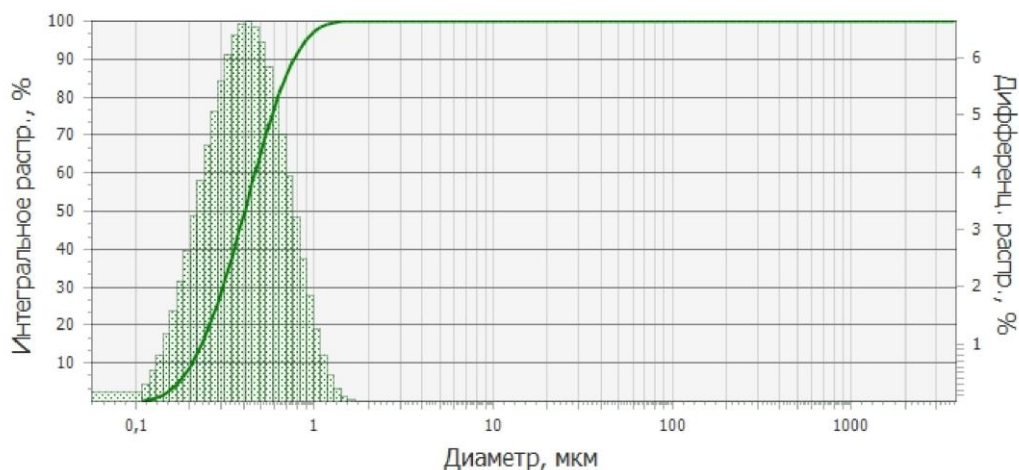


Рисунок 1. Распределение частиц по размерам для порошка ScYSZ, полученного с применением дополнительного помола.

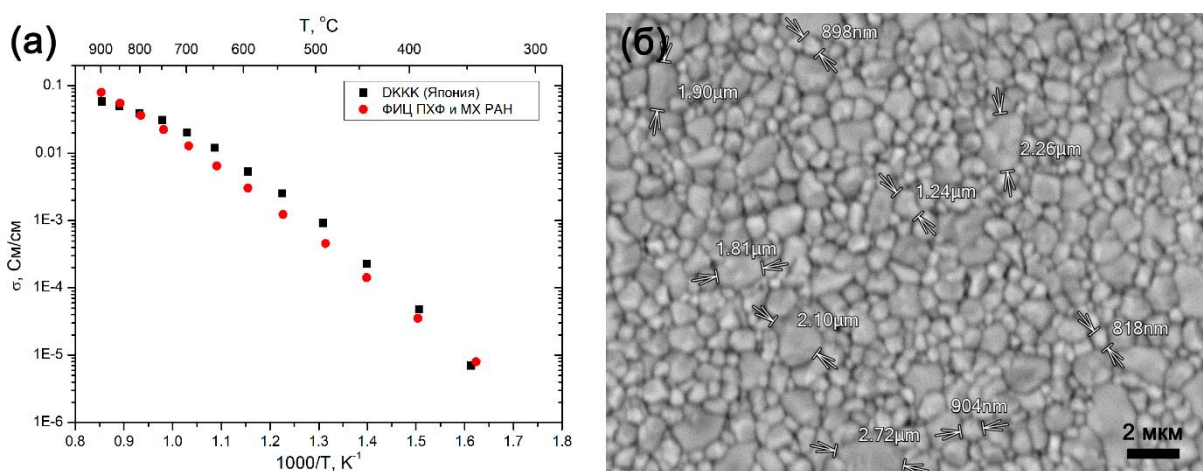


Рисунок 2. (а) - Температурные зависимости ионной проводимости керамического образца $10\text{Sc}1\text{YSZ}$, полученного из порошка, синтезированного по разработанной методике, и японского аналога производства DKKK. (б) – РЭМ-изображение поверхности пленки ScYSZ, полученной методом АОВ из порошка, синтезированного по разработанной методике.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Da Silva F. S., de Souza T. M. "Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (41), 26020 (2017).
- [2] Cassidy, M. "Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 6.5, e248 (2017).
- [3] Ndubuisi, A., et al. "Recent advances, practical challenges, and perspectives of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (5), 2196-2227 (2022).
- [4] Choi, Jong-Jin, et al. "Low temperature preparation and characterization of LSGMC based IT-SOFC cell by aerosol deposition", *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (1), 115-121 (2012).
- [5] Exner, Jörg, et al. "Powder requirements for aerosol deposition of alumina films", *Advanced Powder Technology*, 26 (4), 1143-1151 (2015).
- [6] Zhigachev A.O., et al. "Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: a review", *Ceramics International*, 47(23) 32490-32504 (2021).

Влияние допантов на гидратационную способность перовскитоподобных кобальтитов - основы электродов ТОТЭ на протонпроводящей мембране

Д.И.Переверзев, Б.В.Политов, А.Ю.Сунцов

ИХТТ РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д.91

Doping effect on hydration ability of perovskite-like cobaltites – electrodes for SOFC based on proton-conducting membrane

D.I.Pereverzey¹ B.V.Politov, A.Yu.Suntsov

Institute of Solid State Chemistry RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomaiskaya, 91

e-mail: danil_per@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.99

В последнее время широкое внимание уделяется исследованиям кобальтсодержащих оксидных соединений с перовскитоподобной структурой, являющихся перспективными материалами для «воздушных» электродов, используемых в контакте с протонпроводящими мембранами. Такое сочетание позволяет создавать среднетемпературные электрохимические ячейки с высокой удельной мощностью, которая достигается за счет высокой подвижности протонов [1]. Однако, традиционные устройства, основанные на протонной проводимости, сталкиваются с рядом ключевых проблем, связанных со старением и разрушением материала из-за реакций на границах раздела, а также под влиянием рабочих температур. Основные усилия современных исследователей направлены на создание более благоприятных рабочих условий для повышения долговечности протонпроводящих устройств.

Известно, что двойной перовскит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ обладает превосходными электрохимическими характеристиками, включает большое количество кислородных вакансий и характеризуется высокими значениями смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью. Поэтому, данный состав был выбран в качестве системы для дальнейших исследований. Частичная замена бария на кальций, как известно из литературных данных [2], оказывает положительное влияние на проводящие характеристики материалов, что связано с существенной разницей в размере ионов кальция и бария, сжатия кристаллической решетки и уменьшения металл-кислородных связей [3]. Введение цинка в систему двойного перовскита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, допированного кальцием, способствует увеличению способности материалов к гидратации, вследствие чего, как показано в [4], значительно увеличиваются мощностные характеристики. Предполагается, что такое увеличение, а также появление способности к гидратации связано со стабилизацией твердых растворов $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ за счет совместного допирования ионов и появления анионных вакансий, допускающих внедрение гидроксильных групп, способствующих движению протонов.

В данной работе глицерин-нитратным методом были синтезированы и аттестованы твердые растворы состава $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$, где варьировалось содержание кальция ($y = 0 - 0,4$) и цинка ($x = 0 - 0,4$) в различных соотношениях. На основе полученных результатов была построена фазовая диаграмма стабильности твердых растворов (рис. 1). Показано, что соединения с требуемой структурой образуются в узком диапазоне концентраций допантов. Система с содержанием кальция 10 ат. % позволяет внести наибольшее количество цинка и при этом сохранить фазовую стабильность. Поэтому, в качестве объектов дальнейшего исследования были выбраны твердые растворы со структурой двойного перовскита $\text{PrBa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ (где $x \leq 0,15$).

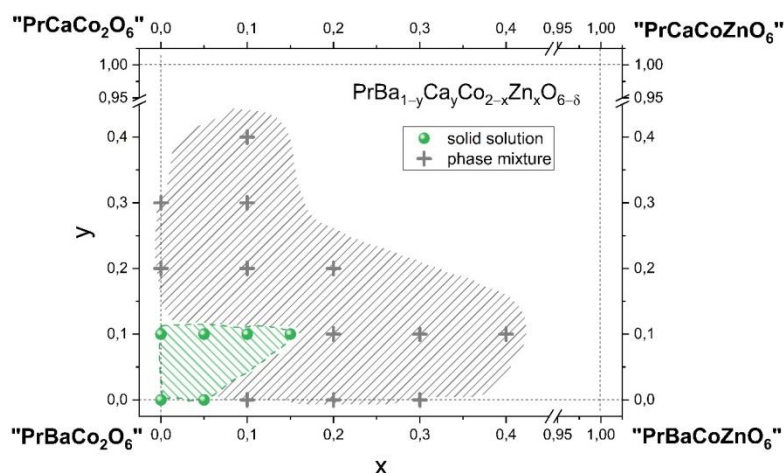


Рисунок 1. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{PrBa}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$

Отжиг образцов $\text{PrBa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$ (где $x \leq 0,15$) во влажной среде при температуре 400°C показал, что введение цинка в систему, действительно, увеличивает способность материала к гидратации. Это подтверждается сдвигами пиков на рентгенограммах (рис. 2) и увеличением объема решетки. Кроме того, термогравиметрические испытания образцов во влажных средах указывают на высокую гидратационную емкость соединений и указывают на очевидные перспективы использования данных материалов в сочетании с протонпроводящими мембранами.

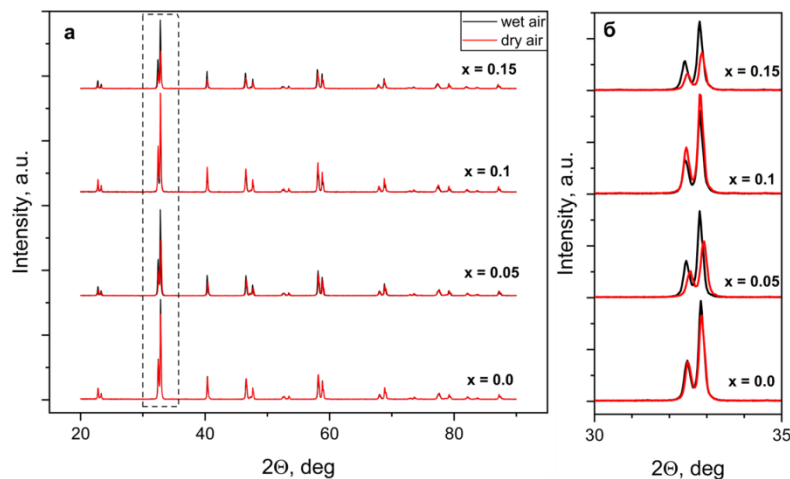


Рисунок 2. Рентгенограммы твердых растворов $\text{PrBa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{6-\delta}$, полученных в различных условиях (а). Выделенная область показана увеличенным графиком (б).

Благодарность: Доклад подготовлен в рамках выполнения работ при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-19-00129.

Литература

- [1] Fan Liu, Dong Ding and Chuancheng Duan “Protonic ceramic electrochemical cells for synthesizing sustainable chemicals and fuels” *Adv. Sci.*, 10 (2206478), 1-31 (2023).
- [2] Chaehyun Lim, Areum Jun, Hongil Jo, Kang Min Ok, Jeeyoung Shin, Young-Wan Ju and Guntae Kim “Influence of Ca-doping in layered perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ on the phase transition and cathodic performance of a solid oxide fuel cell” *J. Mater. Chem. A*, 4 (17), 6479-6486 (2016).
- [3] R.D. Shannon “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides” *Acta cryst.*, 35 (5), 751-767 (1976).
- [4] Bo Liu, Jiajun Yang, Dong Yan, Lichao Jua, Bo Chi, Jian Pu and Jian Li “Novel $\text{PrBa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+d}$ double-perovskite as an active cathode material for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells” *Int. Jour. of Hydr. En.*, 45, 31009-31016 (2020).

Отечественная ферритная нержавеющая сталь для ТОТЭ и ТОЭЛЭ: состав,
микроструктура, окисление

**С.Д.Родионова, Н.В.Деменева, Е.А.Соловьева, А.И.Иванов, О.А.Когтенкова,
С.И.Бредихин**

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

Russian ferritic stainless steel for SOFC and SOEC applications: composition,
microstructure, oxidation

**S.D.Rodionova, N.V.Demeneva, E.A.Solovyeva, A.I.Ivanov, O.A.Kogtenkova,
S.I.Bredikhin**

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

e-mail: ladyn@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.100

В батареях ТОТЭ и ТОЭЛЭ детали токовых коллекторов обеспечивают токосъем, подвод газов, а также разделяют газовые пространства катодных и анодных камер. Для изготовления токовых коллекторов повсеместно используются безуглеродистые ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома 22-24%. Чаще всего это специальные стали с подходящими значениями КТР $\sim 11-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 20- 900°C, очищенные от Al, Si, такие как Crofer 22 APU(H) (Германия), AISI 441(США/Китай), ZMG 232 (Япония), Sanergy HT(Швеция). Анализ бюджетных аналогов хромистых сталей производства России и Китая, представленных на российском рынке показал, что при содержании хрома менее 18% происходит частичное $\gamma \rightarrow \delta$ превращение, а значения критических температур перехода A_{c1} лежат в диапазоне 880-937°C, что указывает на невозможность использования данных сталей в высокотемпературных ТОТЭ, герметизация склейки стеклами которых обычно происходит близко к 900°C. Наличие в составе сталей алюминия и кремния на 1-2 порядка увеличивает сопротивление перехода сталь-LSM катод окислительной атмосфере катодной камеры ТОТЭ при 850°C [1].

По техническому заданию ИФТТ РАН в Центральном научно-исследовательском институте машиностроения методом тигельной плавки была изготовлена сталь в виде проката толщиной 5 мм. КТР новой отечественной стали в диапазоне 30-1000°C составляет $13.02 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На рисунке 1 приводятся дилатометрические кривые для новой стали и стали Crofer 22 APU. Согласно данным времяпролетной вторичноионной массспектроскопии новая сталь - безуглеродистая, с содержанием хрома 22-24%. Средний химический состав для 5 плавок в сравнении с Crofer 22 APU приведен в таблице 1. Исследование окисных пленок, образующихся на поверхности стали в процессе окисления на воздухе при 850°C показывает, что на поверхности образуется плотный слой хромистой окалины состава $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{CrMn})_3\text{O}_4$.

Литература

[1] О.В. Пикалов, Д.В. Матвеев, М.Н. Левин, Н.В. Деменева «Особенности окисления ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве материалов для токовых

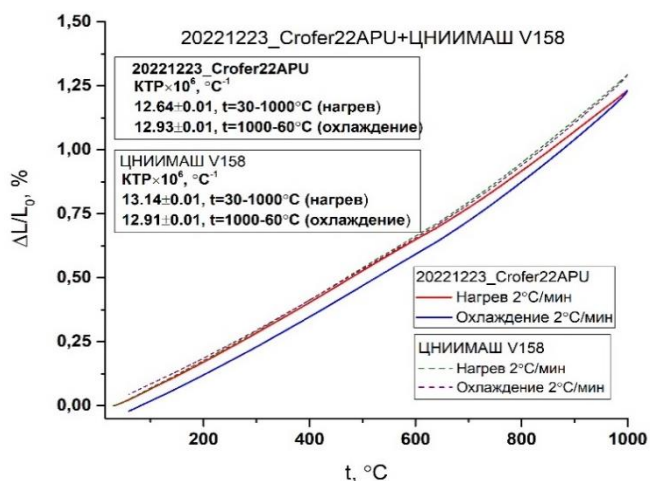


Рисунок 4. Дилатометрические кривые нагрева/охлаждения в аргоне для новой стали в сравнении с Crofer 22 APU.

Таблица 1

Хим. Элемент	Crofer22APU, %	№ № плавков 158-162, %
C	0,002	0,002
Fe	основа	основа
S	0,02	0,03
Mn	0,51	0,55
Si	0,01	0,009
P	0,004	0,003
Al	0,01	0,05
Ti	0,07	0,07
Cr	22,72	24,61

Влияние толщины защитного никель-кобальтового покрытия на окисление стали Crofer 22 APU в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ

О.В.Пикалов, Н.В.Деменева, С.И.Бредихин

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

Effect of thickness a protective nickel-cobalt coating on the oxidation of Crofer 22 APU steel under the conditions of an SOFC cathode chamber

O.V.Pikalov, N.V.Demeneva, S.I.Bredikhin

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

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.101

В батареях твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), так же как и в батареях твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ), используются токовые коллекторы, выполняющие функции разделения газовых пространств, распределения газовых потоков и обеспечения электрического контакта 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, 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, несмотря на то, что эти стали были специально разработаны для батарей ТОТЭ/ТОЭЛЭ, они не используются без защитных покрытий, с пленки Cr₂O₃, образующейся на поверхности испаряются оксиды и гидроксиды хрома, которые вызывают отравление материал катода[2], что приводит к ухудшению характеристик батареи и последующему выходу ее из строя. Поэтому разработка защитных покрытий является актуальной задачей.

В данной работе рассмотрены никель-кобальтовые защитные покрытия с соотношением никеля и кобальта 1/1, нанесенные на подложку из стали Crofer 22 APU толщиной 1 мм. Получены значения удельного поверхностного сопротивления перехода «токовый коллектор - катод» в течении 6290 часов и 7900 часов для покрытий толщиной 26 мкм и 12 мкм, соответственно.

Нанесение проводилось в два этапа: 1) электрохимическое осаждение; 2) кратковременный диффузионный вакуумный отжиг. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа получены изображения поперечного сечения исследуемых переходов с элементным анализом вдоль линии.

На рисунке 1 представлены графики зависимости удельного поверхностного сопротивления (ASR) переходов «токовый коллектор - катод» для образцов токовых коллекторов с защитным никель-кобальтовым покрытием толщиной 12 и 26 мкм. Для образца с покрытием 12 мкм сопротивление перехода сначала увеличилось с 6 мОм·см²

до $23 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ в течении 2000 часов, затем уменьшалось до $15 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ в течении следующих 4000 часов и затем оставалось постоянным до окончания испытаний.

Для образца с покрытием толщиной 26 мкм в течении первых 2000 часов наблюдался рост сопротивления с $12 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ до $25 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, а затем в течении следующих 5000 часов увеличилось всего на $5 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$.

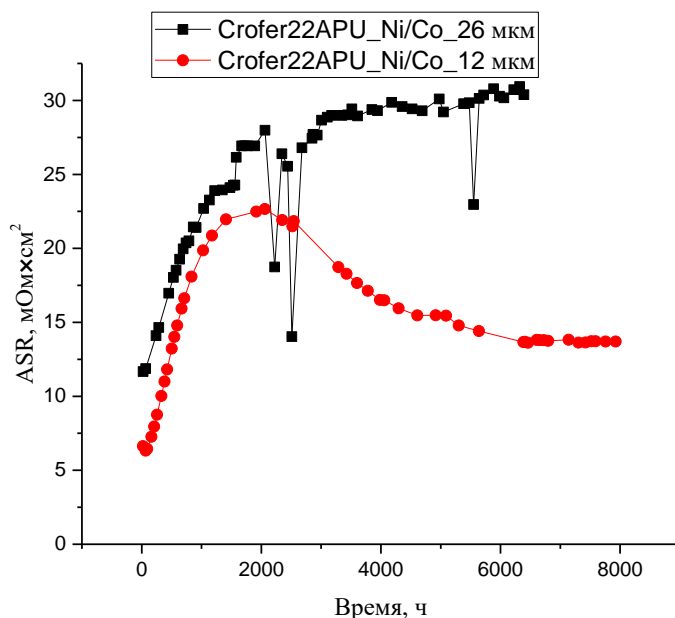


Рисунок 1. Эволюция ASR переходов «токовый коллектор - катод».

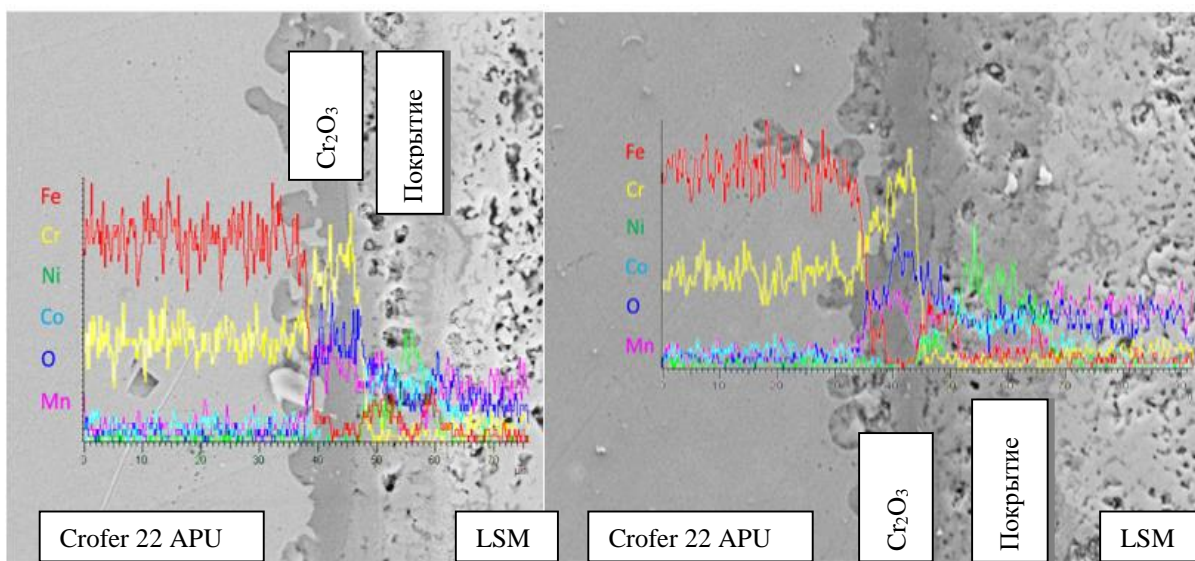


Рисунок 2. Микрофотография поперечного сечения образцов с защитным покрытием после испытаний: а) 12 мкм, б) 24 мкм.

На рисунке 2 представлены микрофотографии поперечного сечения образцов после выдержки на воздухе при 850°C в течение 7900 и 6290 часов. Как видно из рисунка, на переходе покрытие/катод – хром отсутствует, т.е. защитное покрытие выполнило свои функции. На обоих образцах за время выдержки под покрытием сформировался слой оксида хрома толщиной $\sim 9 \text{ мкм}$.

За счет взаимной диффузии компонентов покрытия и подложки, активированной кратковременным вакуумным отжигом, в процессе работы на воздухе состав покрытия изменился с металлического Ni, Co сплава, на смесь оксидов Ni, Co, Fe, Mn. Как было

показано выше такие покрытия поддерживают ASR на достаточно низком уровне и блокируют диффузию хрома к поверхности, что говорит об эффективной работе покрытия. Оптимальная толщина никель-кобальтового покрытия 12 мкм обеспечивает достаточно низкие значения сопротивления в течение 7900 часов в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ и подходит для защиты токовых коллекторов от окисления.

Литература

- [1] Crofer 22 APU – *Material Data Sheet* No. 4046. ThyssenKrupp VDM, 2010.
- [2] Kazuhiro Yamamura, Toshihiro Uehara, Shigenori Tanaka, and Nobutaka Yasuda, Oxidation Behavior of Fe-Cr Ferritic Alloy for SOFC Interconnects ZMG232G10 in Air and H₂/H₂O, *ECS Trans.*, 2013, vol. 57 (1), p. 2177.

Исследование разрядных характеристик водородно-ванадиевой проточной батареи с углеродным войлоком в качестве материала катода

Е.А.Рубан^{1,2}, Д.В.Конев^{1,2}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Ак. Семёнова пр-т., 1
²ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4

Investigation of discharge characteristics hydrogen-vanadium flow battery with carbon felt as an electrode material

E.A.Ruban^{1,2}, D.V.Konev^{1,2}

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, prospect Academica Semenova, 1*
²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskiy prospect, 31 k4*

e-mail: evgeny.ruban991@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.102

Для преодоления экологических проблем современности и осуществления энергоперехода на новые источники энергии исследователи и инженеры предлагают для внедрения различные химические источники тока (ХИТ). Одним из перспективных ХИТ может стать гибридный газодиффузионный водородный электрод водородно-воздушного топливного элемента и жидкостного проточного электрода ванадиевой проточной батареи (ВПБ), называемый водородно-ванадиевой проточной батареей (ВВПБ) [1]. Преимуществами ВВПБ являются применение меньшего количества дорогого ванадиевого электролита [2], отсутствие перекрёстного загрязнения окислителя и восстановителя (они находятся в разных фазах и не взаимодействуют контактно между собой) и др.

В работе исследовалась экспериментальная лабораторная ячейка ВВПБ с электродами, выполненными из углеродного войлока. В мембранно-электродном блоке (МЭБ) использовались графитовые монополярные пластины, ионообменная мембрана LINGPF GEC-102 толщиной 50 мкм с припрессованным с водородной стороны газодиффузионным электродом Freudenberg H24C3 с нанесённым каталитическим слоем (загрузка Pt/C 0,232 мг/см²) и углеродным войлоком толщиной 4.5 мм и величиной поджатия электрода 33% со стороны проточного электрода с площадью 2x2 см²; электролит 4М сернокислый водный раствор 1М сульфата ванадила, скорость прокачки 99 мл/мин. Высокочастотное сопротивление сборки составило 0.81 Ом·см².

Изучены вольтамперные характеристики и проведены заряд-разрядные циклические испытания. Максимальная удельная мощность при степени заряжения ванадиевого электролита 50% составила 251 мВт/см² при 415 мА/см²; кулоновская, вольт-амперная и энергетическая эффективности 99.5, 54 и 54 %, соответственно, при 208 мА/см², коэффициент использования энергоёмкости электролита составил 45%.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 23-23-00555.

Литература

- [1] Barun Kumar Chakrabarti et al. «Trichome-like Carbon-Metal Fabrics Made of Carbon Microfibers, Carbon Nanotubes, and Fe-Based Nanoparticles as Electrodes for Regenerative Hydrogen/Vanadium Flow Cells», *ACS Appl. Nano Mater.*, 4.10. - P.10754-10763, (2021).
[2] C. A. Pino-Muñoz et al. «Characterization of a Regenerative Hydrogen-Vanadium Fuel Cell Using an Experimentally Validated Unit Cell Model», *J. Electrochem. Soc.*, vol.166(15), A3511-3524 (2019).

Исследование электрохимических характеристик МТ ТОТЭ с различными катодными материалами

В.П.Сивцев, Е.Ю.Лапушкина, И.В.Ковалев, М.П.Попов, А.П.Немудрый

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

Investigation of the electrochemical characteristics of MT SOFC with different cathode materials

V.P.Sivtsev, E.Yu.Lapushkina, I.V.Kovalev, M.P.Popov, A.P.Nemudry

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

e-mail: sivcev@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.103

Топливные элементы (ТЭ) имеют высокую эффективность преобразования водородной энергии в электрическую, благодаря принципу их действия [1]. Из существующих типов топливных элементов можно выделить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основными преимуществами такого типа ТЭ являются использование различного топлива за счет повышенной стойкости материалов к отравлению, высокая плотность тока и комбинированная теплоэнергетическая эффективность [2].

Конструктивно ТОТЭ можно разделить на две основные категории: планарные и микротрубчатые. В качестве объектов исследования были выбраны микротрубчатые (МТ) мембраны, преимуществами которых являются улучшенная термическая и механическая стабильность, простота герметизации [3].

Существующие ТОТЭ состоят из множества различных функциональных и вспомогательных слоев, каждый из которых должен обладать приемлемыми механическими характеристиками, быть химически совместимым с остальными компонентами и обладать сопоставимым коэффициентом термического расширения. При этом катодный материал должен обладать высокой электронной и кислородной проводимостью (в рабочем диапазоне температур), а также быть устойчивым к примесям в газе-окислителе. Для решения последней проблемы в литературе применяют допирование катодного материала высоковалентными катионами переходных металлов, в частности молибденом, ниобием, танталом [4]. Более того, результаты ряда недавних работ свидетельствуют о том, что такое допирование улучшает кислородную проводимость катодного материала [5,6].

В данной работе проводилось сравнение мощностных характеристик единичных МТ ТОТЭ с использованием в качестве катодных материалов BSCFM5, LSCFM5 и SCT10. Измерения вольтамперных характеристик единичных МТ ТОТЭ производились с помощью прибора потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP-240. Морфологическая структура единичных МТ ТОТЭ изучалась с помощью СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-30051)

Литература

[1] J. Peng; J. Huang, X.L. Wu, Y.W. Xu, H. Chen, X. Li «Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Performance Evaluation, Fault Diagnosis and Health Control: A Review», *J. Power Sources*, V.505, P. 230058, (2021).

- [2] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, «Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 76, P. 460-484, (2017).
- [3] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M.D. Mat, Y. Kaplan, «A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 56, P. 1101-1121, (2016).
- [4] R. Vinoth Kumar, A.P. Khandale, «A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 156, P. 111985, (2022).
- [5] R. Chen, D.F. Zhou, X.F. Zhu, N. Wang, J.H. Bai, C.Q. Guo, L. Ai, «A promising Nb-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 924, P. 166526, (2022).
- [6] D. Li, X. Zhang, Y. Jin, X. Zong, Y. Xiong, «Suppression of Sr surface segregation in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ via Nb doping in B-site», *Ceramics International*, V. 48, I. 2, P. 2161-2168, (2022).

Применение антикоррозионных покрытий на основе соединений титана в обратимом топливном элементе

М.В.Синяков^{1,2}, Д.Д.Спасов^{1,3}, Р.М.Меншарапов¹, А.А.Засыпкина¹, В.В.Тишкин¹, Ю.С.Пак², О.К.Алексеева¹, Н.А.Иванова¹

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

³*Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14*

Application of corrosion-resistant coatings based on titanium compounds in a reversible fuel cell

M.V.Sinyakov^{1,2}, D.D.Spasov^{1,3}, R.M.Mensharapov¹, A.A.Zasypkina¹, V.V.Tishkin¹, O.K.Alekseeva¹, N.A.Ivanova¹

¹*National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123098, Moscow, Akademika Kurchatova sq., 1, Russia*

²*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9*

³*National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya, 14*

e-mail: mmatveimatvei4@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.104

На сегодняшний день в мире всё более актуальной становится тема перехода на альтернативные источники энергии с целью уменьшения углеродного следа в атмосфере Земли. Многие возобновляемые источники энергии (ВИЭ), такие как ветряные станции или солнечные батареи уже широко применяются во многих странах, однако они производят электроэнергию неравномерно, что затрудняет ее потребление в общей сети. Для сглаживания пиков производства и накопления избыточной энергии в системах с ВИЭ можно использовать электрохимические устройства, например, обратимый топливный элемент (ОТЭ) [1,2]. Подобное устройство позволяет как генерировать энергию, так и получать необходимое топливо, изменяя режим работы (рисунок 1). ОТЭ с протонообменной мембраной (ПОМ) представляет собой электрохимическое устройство, включающее в себя два режима работы: электролизера воды для производства водорода и топливного элемента. Подобная технология является экологичной и безопасной, поскольку использует возобновляемые источники энергии и не выделяет загрязняющие соединения и вещества. Существенным недостатком таких устройств является низкая коррозионная устойчивость конструкционных материалов, из-за чего происходит их постепенное разрушение, снижающее эффективность и долговечность устройства. Для повышения коррозионной стойкости предлагается использовать защитные покрытия различного состава, наносимые на поверхность материала методом магнетронного распыления [3-5]. В данной работе будет рассмотрена возможность применения защитных антикоррозионных покрытий в ОТЭ с ПОМ в двух режимах работы устройства.

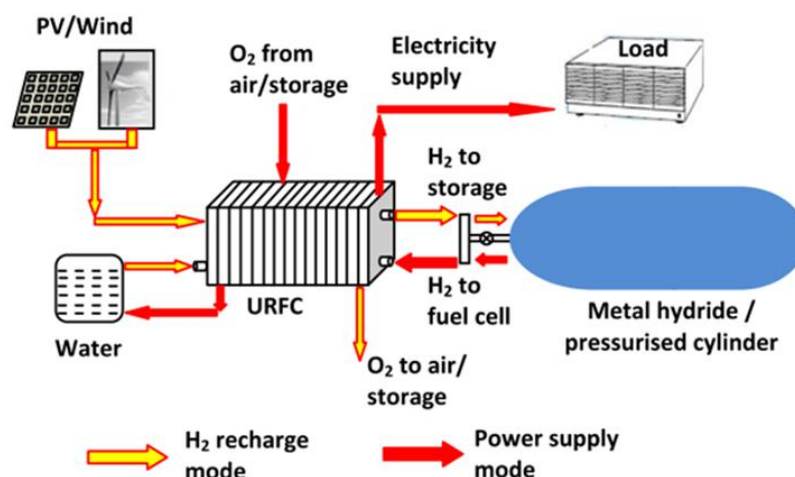


Рисунок 1. Концепция ОТЭ с ПОМ [6].

В качестве защитного материала использовался титан и его различные соединения, такие как карбиды, нитриды, а также сложные многокомпонентные соединения, такие как карбонитриды. Нанесение покрытий осуществлялось методом магнетронного распыления. Данный метод является наиболее перспективным, позволяющий наносить наноразмерные плотные и равномерные пленки на поверхность материала, в нашем случае, на углеродную ткань российского производства, выступающую в роли коллектора тока в составе устройства. На рисунке 2 представлена схема установки магнетрона МИР-1 в НИЦ «Курчатовский институт».

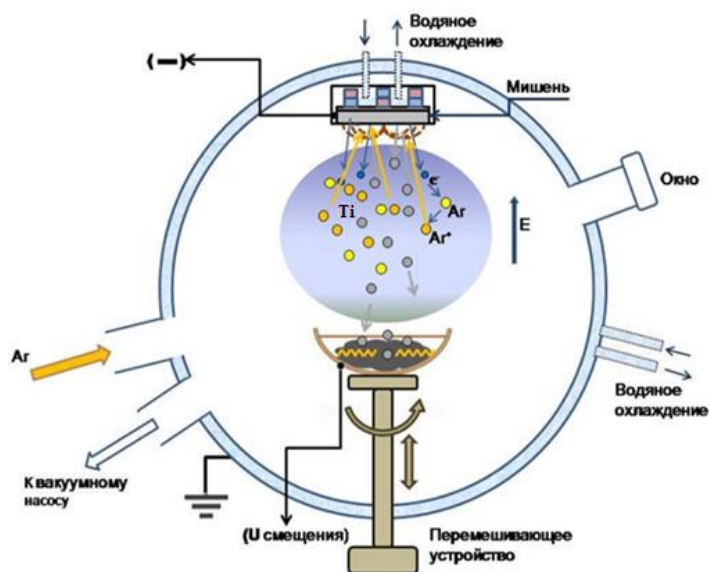


Рисунок 2. Схема установки магнетронного распыления МИР-1 (НИЦ «Курчатовский институт»).

Изменение режимов работы (таблица 1) и большого количества параметров магнетрона позволяет получать покрытия в широком диапазоне состава и морфологии. Таким образом, для получения различных соединений титана можно добавлять в рабочую область установки дополнительные компоненты: газы (кислород, азот) или дополнительные мишени (графит), получая, соответственно, нитриды, карбиды или многокомпонентные карбонитриды титана, которые обладают необходимыми электрохимическими и механическими свойствами, то есть, могут использоваться в качестве защитных антикоррозионных покрытий в электрохимических устройствах, не

уступая по свойствам благородным металлам, таким как золото или платина. В таблице 2 представлен элементный состав полученных в работе покрытий.

Таблица 1. Режимы работы магнетрона.

Тип процесса	Постоянный ток (ПТ)	ПТ с импульсным режимом на подложке
Напряжение магнетрона, В	420	420-450
Сила тока магнетрона, А		0.2
Напряжение смещения, В	0.2	200
Время подачи импульса, мкс	-	7
Частота импульсов, кГц	-	100
Время напыления, мин	5	5

Таблица 2. Элементный состав образцов с нанесенными защитными покрытиями.

Образец	Элементный состав, ат. %			
	С	N	O	Ti
TiC _x	95.43	0.53	2.30	1.48
TiN _y	79.4	7.67	0.75	12.6
TiC _x N _y	85.24	6.48	1.06	7.22

Полученные покрытия изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного фазового анализа, а также энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

В результате электрохимических испытаний была показана эффективность покрытий на основе соединений титана, в особенности карбонитрида титана, показавшего наибольшую коррозионную стойкость, что привело к увеличению времени работы ОТЭ с ПОМ, не внося дополнительных сопротивлений в устройстве.

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

Литература

- [1] С.А. Григорьев. Обратимые электрохимические системы с твердым полимерным электролитом // *Электрохимическая энергетика*. – 2009. – Т. 9. – №. 3. – С. 128-137.
- [2] Ito H. et al. Efficiency of unitized reversible fuel cell systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – №. 13. – P. 5803-5815.
- [3] М.В. Синяков, А.А. Засыпкина, В.В. Тишкин, Н.А. Иванова, Е.А. Воробьева, О.К. Алексеева. Наноструктурные покрытия на основе титана для электродов электрохимических устройств с твердым полимерным электролитом // *Вестник МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* 22, 2023.
- [4] Chodun R. et al. The sputtering of titanium magnetron target with increased temperature in reactive atmosphere by gas injection magnetron sputtering technique // *Applied Surface Science*. – 2022. – V. 574. – P. 151597.
- [5] Suliali N. J. et al. Ti thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering in an industrial system: Process parameters for a low surface roughness // *Vacuum*. – 2022. – V. 195. – P. 110698.
- [6] Paul B., Andrews J. PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 79. – P. 585-599

Структурные особенности твердых электролитов на основе ZrO_2 - Sc_2O_3
дополнительно легированных Yb_2O_3

**Н.Ю.Табачкова^{1,2}, М.А.Борик¹, Д.А.Агарков³, Г.М.Кораблева³, А.В.Кулебякин¹,
И.Е.Курицына³, Е.Е.Ломонова¹, В.А.Мызина¹, Ф.О.Милович^{1,2}**

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

²НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

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

Structural Features of Solid Electrolytes Based on ZrO_2 - Sc_2O_3 additionally
doped with Yb_2O_3

**N.Yu.Tabachkova^{1,2}, M.A.Borik¹, D.A.Agarkov³, G.M.Korableva³, A.V.Kulebyakin¹,
I.E.Kuritsyna³, E.E.Lomonova¹, M.A.Myzina¹, F.O.Milovich^{1,2}**

¹Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilov str. 38

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

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

e-mail: ntabachkova@isis.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.105

В работе проведено исследование влияния солегирующего оксида Yb_2O_3 на транспортные характеристики и стабилизацию кубической фазы в твердых растворах на основе ZrO_2 - Sc_2O_3 . Кристаллы $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$, где ($x = 0.07 - 0.09$; $y = 0.01 - 0.03$), были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Далее по тексту кристаллы обозначены как $xScyYbSZ$, где x и y – концентрация Sc_2O_3 и Yb_2O_3 в моль. %.

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

Анализ распределения оксидов скандия и иттербия по длине кристаллов показал, что состав всех исследованных образцов однороден и концентрация Sc_2O_3 и Yb_2O_3 практически соответствует их содержанию в исходной шихте. Sc^{3+} и Yb^{3+} входят в состав кристаллов равномерно по всей длине без существенных колебаний в процессе роста.

Фазовый анализ кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии показал, что кристаллы $7Sc1YbSZ$, $7Sc2YbSZ$ и $8Sc1YbSZ$ содержали только тетрагональную модификацию ZrO_2 . Остальные кристаллы были однофазными с кубической флюоритовой структурой. В кристаллах, легированных 7 mol.% Sc_2O_3 и дополнительно легированных Yb_2O_3 фазовый состав и параметры кристаллической решетки менялись при увеличении концентрации Yb_2O_3 . Кристаллы $7Sc1YbSZ$ содержали только тетрагональную фазу t' со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2}a = 1.006$. При увеличении концентрации Yb_2O_3 до 2 mol.% увеличивается параметр решетки a и уменьшается параметр решетки c . Степень тетрагональности в кристаллах $7Sc2YbSZ$ меньше, чем в кристаллах $7Sc1YbSZ$ и составляет $c/\sqrt{2}a = 1.004$. При увеличении концентрации Yb_2O_3 до 3 mol.% в кристаллах $7Sc3YbSZ$ кубическая фаза стабилизируется во всем объеме кристалла.

В кристаллах, легированных 8 mol.% Sc_2O_3 только кристаллы солегированные 1 mol.% Yb_2O_3 были тетрагональными (степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1.005$). Кристаллы $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $8\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ были однофазными кубическими.

При содержании в твердых растворах 9 mol.% Sc_2O_3 , в исследуемом диапазоне составов, все кристаллы были кубическими. Параметр решетки в кубической области составов увеличивался с увеличением концентрации Yb_2O_3 .

Таким образом, из исследуемого диапазона составов, кристаллы с кубической флюоритовой структурой были получены при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов Sc_2O_3 и $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 10$ mol.%.

Фазовый состав кристаллов исследовали также методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС кристаллов $7\text{Sc}_1\text{YbSZ}$, $7\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $8\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ представляют собой спектры, характерные для тетрагональной модификации ZrO_2 . Спектры КРС остальных кристаллов имеют вид характерный либо для кубической структуры диоксида циркония, либо для тетрагональной t'' -фазы. Фаза t'' имеет степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1$, но относится к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Судя по спектрам КРС кристаллы $8\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, $9\text{Sc}_2\text{YbSZ}$, $9\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ имеют кубическую структуру, а кристаллы $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$, $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ имеют структуру t'' -фазы, которая является граничной между тетрагональной и кубической фазой. Данные, полученные с помощью спектроскопии КРС, подтверждают результаты, полученные с помощью рентгеновской дифракции, но дополнительно позволяют разделить однофазные кристаллы с кубической структурой и близкой к ней структурой t'' -фазы.

Исследование структуры кристаллов на основе твердых растворов ZrO_2 стабилизированных оксидами Sc_2O_3 и Yb_2O_3 методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что кристаллы $7\text{Sc}_1\text{YbSZ}$, $7\text{Sc}_2\text{YbSZ}$, $8\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ содержали двойники. Двойникование связано с релаксацией упругих напряжений, возникающих при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную при охлаждении кристаллов в процессе роста. Анализ электронограмм кристаллов $7\text{Sc}_1\text{YbSZ}$, $7\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $8\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ показал, что кристаллы содержат тетрагональную модификацию диоксида циркония. Областей свободных от двойникования в данных кристалла не наблюдали. В кристаллах $7\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ размеры двойников были крупнее, чем в кристаллах $7\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ и $8\text{Sc}_1\text{YbSZ}$.

По данным ПЭМ в кристаллах $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ не было обнаружено видимых дефектов (дислокаций, дислокационных петель, двойников и т.д.), полученные изображения соответствовали структуре характерной для кубических малодефектных монокристаллов. Тем не менее, на дифракционных картинах наблюдали рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа (110) и (100) свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Структура и вид электронограмм для кристаллов $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ и $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ были аналогичны структуре кристалла $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$. Таким образом, сопоставление данных о фазовом составе методами рентгеновской дифрактометрии, КРС и ПЭМ показало, что однородные, прозрачные монокристаллы $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ имеют структуру t'' -фазы. Анализ электронограмм образцов $8\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, $9\text{Sc}_2\text{YbSZ}$, $9\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ показал, что данные кристаллы принадлежат к кубической фазе ZrO_2 .

В кристаллах, содержащих 7 mol.% Sc_2O_3 проводимость кристаллов увеличивается с увеличением концентрации Yb_2O_3 в твердом растворе. Максимальными значениями проводимости обладают кристаллы $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$. Проводимость кристаллов, содержащих 8 mol.% Sc_2O_3 меняется немонотонно в зависимости от концентрации Yb_2O_3 и имеет ярко выраженный максимум для кристаллов $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$. Для кристаллов, содержащих 9 mol.% Sc_2O_3 значения проводимости уменьшаются с увеличением концентрации Yb_2O_3 . Таким

образом, при постоянной концентрации Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 mol.%, а именно $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$. При этом проводимость кристаллов увеличивается с увеличением содержания Sc_2O_3 : проводимость кристаллов $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$ больше, чем $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$.

Наблюдаемые концентрационные зависимости проводимости можно объяснить с учетом данных по фазовому составу образцов и структуре кристаллов. Для кристаллов, содержащих 7 mol.% Sc_2O_3 увеличение содержания Yb_2O_3 от 1 до 3 mol.% приводит к уменьшению степени тетрагональности и изменению фазового состава кристаллов от тетрагональной t' до t'' -фазы. При этом в кристаллах $7\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, содержащих t' -фазу, наблюдали двойники. Размеры двойников увеличивались при увеличении содержания Yb_2O_3 . В кристаллах $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$, содержащих t'' -фазу видимых дефектов не наблюдали. Таким образом, дополнительное введение Yb_2O_3 в кристаллы содержащие 7 mol.% Sc_2O_3 приводит к изменению фазового состава, уменьшению дефектности и увеличению проводимости кристаллов. Максимальной проводимостью обладали монокристаллы $7\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ содержащие t'' -фазу.

В кристаллах $8\text{Sc}_2\text{YbSZ}$, имеющих структуру псевдокубической t'' -фазы, проводимость выше, чем в тетрагональных кристаллах $8\text{Sc}_1\text{YbSZ}$, содержащих двойники. Увеличение концентрации Yb_2O_3 до 3 mol.% приводит к стабилизации кубической фазы и уменьшению величины проводимости для кристаллов $8\text{Sc}_3\text{YbSZ}$.

Для твердых растворов, содержащих 9 mol.% Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы $9\text{Sc}_1\text{YbSZ}$, обладающие структурой t'' -фазы. Увеличение концентрации Yb_2O_3 приводит к стабилизации кубической фазы в кристаллах $9\text{Sc}_2\text{YbSZ}$ и $9\text{Sc}_3\text{YbSZ}$ и уменьшению значений проводимости.

Таким образом, при постоянной концентрации Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 mol.%, обладающие структурой псевдокубической t'' -фазы. Показано, что увеличение концентрации Yb_2O_3 в области кубических твердых растворов приводит к уменьшению величины проводимости кристаллов.

Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Заряд-разрядные характеристики ванадиевой проточной батареи с композитными биполярными пластинами

А.В.Терентьев^{1,2}, Е.А.Рубан^{1,3}, Д.В.Конев^{1,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Ак. Семёнова пр-т., 1

²ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т., 49

³ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4

Charge-discharge characteristics vanadium redox flow battery with composite bipolar plates

A.V.Terent'ev^{1,2}, E.A.Ruban^{1,3}, D.V.Konev^{1,3}

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, prospect Academica Semenova, 1*

²*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, 119334, Moscow, Leninskiy prospect, 49*

³*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskiy prospect, 31 k4*

e-mail: terentev.alxndr@yandex.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.106

Возобновляемые источники энергии в последнее время играют все более важную роль в энергетической отрасли. Задача исследования эффективных и доступных устройств накопления энергии является одной из актуальных. Одним из перспективных устройств являются проточные редокс-батареи (ПРБ), основными преимуществами которых являются возможность независимого масштабирования мощностных характеристик и энергоёмкости накопителя энергии, большой срок службы и высокая степень безопасности при эксплуатации.

Конструктивные особенности и характеристики материалов, используемых в ячейках, определяют эффективность системы. Одним из ключевых элементов являются биполярные пластины (БП), они разделяют электродные пространства, обеспечивают равномерное распределение электролита в области электродов, распределяют тепло, а также выполняют роль химически стойких токосъёмников. Материалы для изготовления БП [1] должны обладать высокой электропроводностью, хорошей механической и электрохимической стабильностью, а также химической инертностью. Традиционно БП изготавливаются из графита и материалов на его основе из-за их высокой химической стойкости и одновременно удовлетворительной электропроводности. Существует ряд сложностей, возникающих в процессе изготовления и эксплуатации токосъёмных пластин такого рода, а именно проблема механической обработки графитовых изделий из-за их невысоких прочностных характеристик, что ограничивает их широкое применение.

В работе исследован композитный материал на основе эластомерных матриц, наполненных мелкодисперсным углеродом и сформированный в виде листового материала, пригодного для механической обработки и использованию в качестве БП. В сравнении с БП из графита, исследуемый материал обладает показателем плотности в 12 раз меньше, при повышенных прочностных характеристиках, имеет сопоставимую химическую стойкость в рабочих растворах ванадиевых электролитов, но в тоже время отличается низкой электропроводностью: 10-35 См/см для исследуемого материала

против ≈ 79 См/см для графита. Экспериментальные исследования МЭБ с биполярными пластинами из композитного материала показали, что общее сопротивление ячейки выше, чем для подобной ячейки в графитовыми БП, это оказывает влияние на разрядные характеристики ПРБ при плотностях тока заряда/разряда выше 300 мА/см²: максимальная плотность мощности с графитовыми БП – 330 мВт/см², с композитными – около 250 мВт/см² [2].

Исследование заряд-разрядных циклов сборок ванадиевой ПРБ с 4 МЭБ площадью 50×50 мм² каждый с БП из композитного материала и с графитовыми БП показали, что максимальная плотность мощности для сборки с композитными БП составила 45 мВт/см² при 12 мА/см² против 77 мВт/см² при 18 мА/см². Сборка с композитными БП показала большую величину общего сопротивления в сравнении со сборкой с графитовыми БП, что обусловлено большим удельным сопротивлением материала композитной БП переносу заряда.

Для эффективной замены графитовых БП на композитные необходимо добиться сопоставимой электропроводности с первыми. Это позволит использовать композитные БП в качестве функционального материала в ПРБ и других химических источниках тока, работающих с высокой удельной плотностью энергии.

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] E. Ruban, A. Stepashkin, N. Gvozdik et al. «Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates», *Mat.T.Com.*, vol.26,101967, (2021).

Влияние содержания железа на стабильность и дефектную структуру
 $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$

К.С.Толстов^{1,2}, А.Ю.Сунцов²

¹УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19

²ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, 91

Effect of iron content on stability and defect structure of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$

K.S.Tolstov^{1,2}, A.Yu.Suntsov²

¹UrFU, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira, 19

²Institute of Solid State Chemistry Ural branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Pervomaiskaya st., 91

e-mail: tolstov.kostya@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.107

В последнее время производные от высокотемпературных сверхпроводящих оксидов нестехиомические ферро-купраты $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_7$ и кобальтито-купраты $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{Co}_7$ стали интересны как перспективные катоды среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), за счет своей химической совместимости с большинством электролитов и низких значений удельного поверхностного сопротивления ASR [1-3]. При этом данные составы обладают низкими значениями электропроводности по сравнению с другими известными катодами ТОТЭ [1,2], а также высокими значениями коэффициента термического расширения (КТР) [1], что затрудняет их эксплуатацию в работе топливного элемента. Варьирование соотношения атомов 3d-металлов в В-подрешетке кобальтсодержащих составов послужило одним из вариантов решения данной проблемы [3]. Подобный способ должен также повлиять и на свойства железосодержащих купратов, которые являются более экономически привлекательными для промышленности за счет более дешевого сырья, однако подробные исследования для таких составов ранее не проводились. Также данные составы в большинстве работ изучались как сверхпроводники, поэтому данных о фундаментальных и функциональных свойствах, востребованных в условиях работы ТОТЭ практически нет.

В данной работе было исследовано влияние замещения меди железом в В-подрешетке на стабильность и свойства ферро-купратов $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0; 0.25; 0.5$), а также была исследована их дефектная структура. Все образцы были получены твердофазным методом синтеза с финальным отжигом при температуре $T=1000^\circ\text{C}$. Образец с добавлением железа $x=0.5$ содержит примеси SrFeO_3 и $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, поэтому исследования свойств проводились для оставшихся однофазных образцов. Было установлено, что данные образцы кристаллизуются в тетрагональной кристаллической решетке с пр.гр. $P4/mmm$. При обработке рентгенограмм методом Ритвельда было установлено, что с увеличением концентрации железа в основном начинает увеличиваться концентрация в позиции 3d-металлов $M1$, рис.1. На данных дилатометрии КТР наблюдается интенсивный рост выше температуры $T = 450^\circ\text{C}$, которая, согласно данным термогравиметрии, соответствует началу выхода кислорода из кристаллической решетки, что указывает на химическое расширение. При этом значения КТР в образце с добавкой железа $x=0.25$ значительно меньше, чем в образце с $x=0$. Также с увеличением

концентрации железа увеличивается общее содержание кислорода в образце, что подтверждается результатами метода йодометрического титрования.

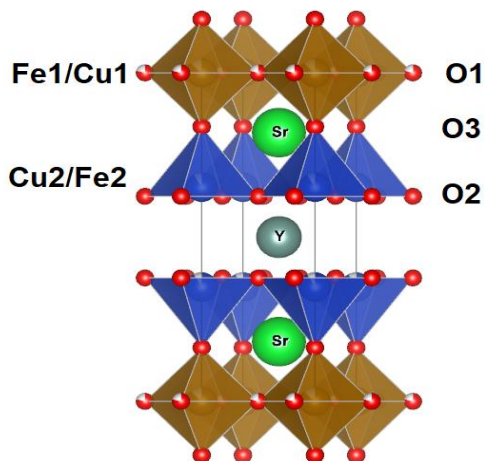


Рисунок 1. Кристаллическая структура $YSr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$

Термогравиметрический анализ и первичная обработка данных кулонометрического титрования позволили определить, что образец большим содержанием железа обладает большей стабильностью, что связано с меньшим количеством слабосвязанного кислорода. На основании полученных выводов, предложена модель дефектной структуры, которая учитывает электронный обмен между атомами меди Cu и железа Fe, выход кислорода в газовую среду и кислородное диспропорционирование.

Благодарность: Доклад подготовлен в рамках выполнения работ при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-19-00129.

Литература

- [1] J.E.H. Sansom, E. Kendrick, H.A. Rudge-Pickard, M.S. Islam, A.J. Wright, P.R. Slater “Synthesis and characterisation of the perovskite-related cuprate phases $YSr_2Cu_2MO_{7+y}$ (M = Co, Fe) for potential use as solid oxide fuel cell cathode materials”, *J. Mater. Chem.*, 15, 2321-2327 (2005).
- [2] S.A. Lopez-Paz, R. Marin-Gamero, X. Martinez de Irujo-Labalde, J. Sanchez-Marcos, D. Perez-Coll, M. Angel Alario y Franco, S. Garcia-Martin “YBaCuO-type perovskites as potential air electrodes for SOFCs. The case of $YSr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$ ”, *J. Mater. Chem.*, 9, 8554-8560 (2021).
- [3] F. Simo, J.L. Payne, A. Demont, R. Sayers, Ming Li, C.M. Collins, M.J. Pitcher, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky “Control of Co content and SOFC cathode performance in $Y_{1-y}Sr_{2+y}Cu_{3-x}Co_xO_{7-\delta}$ ”, *Solid State Sciences*, 37, 23-32 (2014).

Получение сверхчистого водорода для топливных элементов с помощью мембранного модуля на основе никелевых капилляров

Е.С.Тропин, Е.В.Шубникова, О.А.Брагина, А.П.Немудрый

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

Production of ultra-pure hydrogen for fuel cells using a module based on nickel capillaries

E.S.Tropin, E.V.Shubnikova, O.A.Bragina, A.P.Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirskaya region, Kutateladze, 18

e-mail: evg2306@mail.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.108

Изготовлен экспериментальный модуль для сепарации водорода из газовых смесей на основе изготавливаемых промышленно капиллярных трубок из металлического никеля. Проведены испытания модуля при варьировании температуры, разницы парциального давления водорода с питающей и проницаемой стороны капилляров. Максимальный поток водорода, полученный с помощью модуля на основе 7 никелевых капилляров с толщиной стенки 50 мкм, составил 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и давлении водорода 0.9 атм. Показана устойчивость исследуемого модуля к термоциклированию в интервале температур 600–800 °С в течение 55 ч.

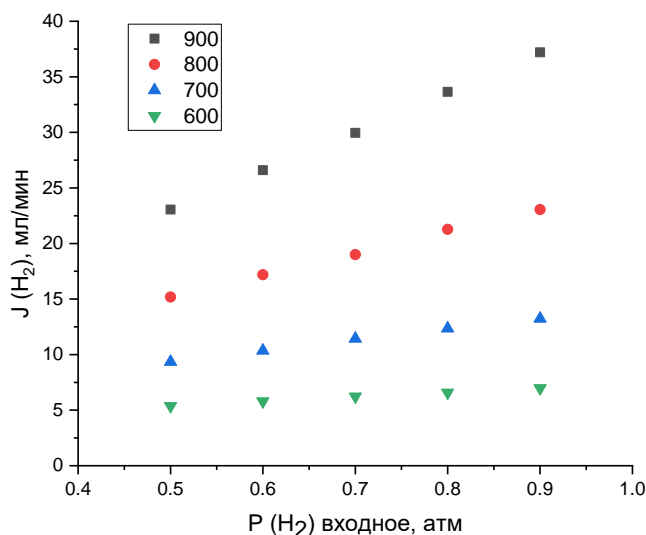


Рисунок 1. Зависимость потока водорода на выходе экспериментального модуля от температуры и парциального давления водорода в газовой смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания по соглашению № 075-03-2022-424/3 (Молодежная лаборатория «Материалы и технологии водородной энергетики»).

Электродные материалы на основе LSCF-SDC для твердооксидных
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.О.Хохлова, Е.В.Шубникова, А.С.Улихин, О.А.Брагина, А.П.Немудрый

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

LSCF-SDC-based electrode materials for solid oxide fuel cells

М.О.Khokhlova, E.V.Shubnikova, A.S.Ulihin¹ O.A.Bragina, A.P.Nemudry

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

e-mail: khokhlova@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.109

Топливные элементы представляют собой устройства, преобразующие химическую энергию топлива в электричество. В последние годы микротрубчатые твердооксидные топливные элементы (МТ-ТОТЭ) привлекают все большее внимание благодаря своим отличительным преимуществам, таким как высокая объемная удельная мощность, термическая стабильность, меньший размер и возможность более быстрого запуска [1]. Одним из наиболее исследуемых катодных материалов для ТОТЭ является $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Для улучшения работы катодов на основе LSCF часто используется технология создания композитных катодов, где фаза ионного проводника добавляется к катодному материалу, тем самым снижая поляризационные сопротивления и улучшая ряд других характеристик.

В данной работе композит LSCF-SDC был использован в качестве катодного материала. Микротрубчатая анодная подложка NiO-YSZ была синтезирована методом фазовой инверсии [2]. Анодный функциональный слой, электролитный и барьерный слои на основе оксида циркония и оксида церия, соответственно, а также катодный слой LSCF-SDC были последовательно нанесены методом погружения. Фазовый состав и стабильность полученных соединений были подтверждены методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА). Измерения вольтамперных характеристик и импеданса были произведены с помощью потенциостата Р-45Х (Электрохимические приборы, Россия). Электрохимические эксперименты были проведены при различных температурах и скоростях газовых потоков. Дополнительно были измерены суммарные электропроводности композитов с различным массовым соотношением LSCF-SDC на воздухе четырехзондовым методом на образцах диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался для изучения микроструктуры и морфологии поверхности образцов. Полученные в данном исследовании результаты позволяют сделать выводы о потенциале использования описанных технологий и химических составов при разработке ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики» (№ 075-03-2022-424/3).

Литература

- [1] W. Kong, W. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, J. Wu, Y. Xu, "Analysis of micro-tubular SOFC stability under ambient and operating temperatures", *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, N8, pp. 1436-1440 (2018).
- [2] E.V. Shubnikova, M.P. Popov, S.A. Chizhik, S.F. Bychkov and A.P. Nemudry, "The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes", *Chem. Eng. J.*, vol. 372, pp. 251-259 (2019).

Study of structure and transport properties of materials based on perovskite-like oxides $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

O.V.Cherendina^{1,2}, E.V.Shubnikova², O.A.Bragina², A.P.Nemudry²

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

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

e-mail: o.cherendina@g.nsu.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.110

The application of hollow fiber microtubular membranes for the study of oxygen permeability is promising both in the field of oxygen separation and in the generation of electricity. Microtubular (MT) membranes provide higher specific power, simplicity of sealing, mechanical strength and resistance to thermal cycling. Materials, based on perovskite-like oxide structures are promising candidate materials for oxygen transport membrane applications due to their efficient oxygen permeation, as well as their excellent chemical and mechanical stabilities under exhaust gas conditions. According to literature data [1], perovskite-like oxides of the composition $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) with mixed ionic and electronic conductivity are of great interest for their application as oxygen permeable membranes.

The purpose of this work is to study structure and oxygen permeability of the oxides based on LSCF.

Structure of the obtained LSCF was studied via scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Oxygen permeability measurements were performed on microtubular membranes obtained from the LSCF by the phase inversion method. The high-temperature stability test of the membranes was applied in a CO_2 atmosphere.

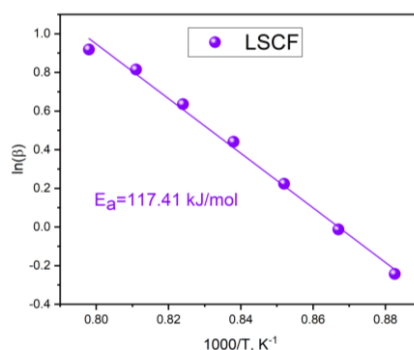


Figure 1. Arrhenius dependence of the coefficient β derived from oxygen permeability data for LSCF MT membranes.

According to the obtained data, ceramic synthesis of the LSCF oxide leads to the formation of a nonstoichiometric perovskite-like oxide with the R3c structure. Dependences of oxygen fluxes on temperature, partial pressure of oxygen of the hollow fiber LSCF membranes were obtained. The activation energy of oxygen transport of the hollow fiber LSCF membranes was 117.41 kJ/mol.

References

- [1]. Tan X., Pang Z., Li K. Oxygen production using $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) perovskite hollow fibre membrane modules //Journal of membrane science. – 2008. – T. 310. – №. 1-2. – C. 550-556.

Образование дефектов и термодинамика кислородного обмена в слоистых перовскитоподобных манганитах

А.М.Шаламова, А.Ю.Сунцов

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

Defect formation and oxygen exchange thermodynamics in double perovskite-like manganites

A.M.Shalamova, A.Yu.Suntsov

Institute of Solid State Chemistry of UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, st. Pervomaiskaya, 91

e-mail: shalamova@ihim.uran.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.111

Перовскитоподобные манганиты состава $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$) широко исследуются в последние годы в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций при повышенных температурах, поскольку они являются перспективными материалами в области разработок электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (ТОЭ). Данные материалы являются стабильными как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере за счет широкой гомогенности по кислороду.

В данной работе были синтезированы $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (NBMO) и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (SBMO) из глицерин-нитратных прекурсоров. Методом кулонометрического титрования были определены равновесные значения содержания кислорода в диапазоне температур от 1223 К до 973 К с шагом 50 К. Эксперименты проводились при вариациях парциального давления кислорода в пределах $0,4 - 10^{-21}$ атм, начиная с области наименьшего значения при $\delta \approx 1$ для того, чтобы исключить фазовый распад при высоких температурах в окислительной атмосфере [1–3].

Данные манганиты были аттестованы методом РФА до и после кулонометрического титрования. По результатам полнопрофильного анализа Ритвельда установлено, что исследуемые образцы сохраняют тетрагональную структуру и остаются однофазными. Следовательно, полученные данные можно использовать для моделирования дефектной структуры в широком интервале парциального давления кислорода, в отличие от $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ [1,2], $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ [1] и $\text{YBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ [3].

Как известно, манганиты данного семейства являются однофазными и стабильными в двух областях $\delta \rightarrow 0$ и $\delta \rightarrow 1$. Все составы с промежуточными содержаниями кислорода представляют собой их двухфазные смеси. На рис.1 четко видны данные области стабильности по кислороду. Как можно наблюдать (рис.1 (А, В)), зависимость $\log(p_{\text{O}_2})$ от обратной температуры носит линейный характер. Однако, в то же время, присутствуют отклонения от линейности при $\delta \rightarrow 0$ (рис. 1(В)), особенно для NBMO, вызванные кинетическими затруднениями во время измерений при температурах 750 – 800 °С.

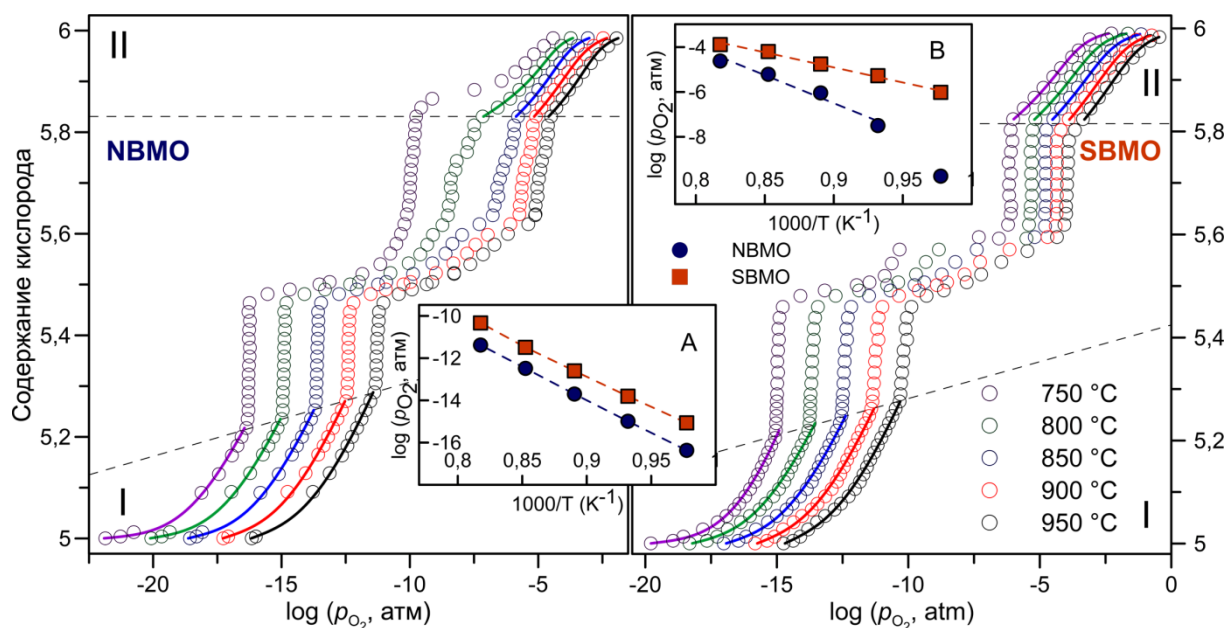


Рисунок 1. Экспериментальные (символы) и теоретические (линии) зависимости содержания кислорода двойных упорядоченных манганитов в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. На вставке изображены линейные зависимости $\log(p_{O_2})$ от обратной температуры (А – для области I, В – для области II).

В области, соответствующей рабочим условиям топливных электродов (I) была построена модель дефектной структуры, основанная на трех одновременно протекающих реакциях: диспропорционирования заряда марганца, разупорядочения кислорода по позициям O2 и O3 и реакции кислородного обмена с газовой фазой. Подробности решения таких математических систем с целью получения функциональных зависимостей $p_{O_2} = f(T, \delta)$ ранее было подробно изложены [2,4]. На рис. 1 видно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов. На основе полученных уравнений также были рассчитаны термодинамические параметры образования дефектов, собранные в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные в результате подгонки значения энтропии и энтальпии реакций кислородного обмена с газовой фазой (1), диспропорционирования заряда марганца (2) и разупорядочения кислорода по позициям O2 и O3 (3)

Область I (восстановительные условия)				
№ реакции	NBMO		SBMO	
	$\square H_j^0$, кДж/моль	$\square S_j^0$, Дж/(моль·К)	$\square H_j^0$, кДж/моль	$\square S_j^0$, Дж/(моль·К)
1	271 ± 4	108 ± 2	248 ± 2	101 ± 2
2	27 ± 1	0	27 ± 0	0
3	112 ± 4	0	111 ± 2	0
Область II (окислительные условия)				
№ реакции	NBMO		SBMO	
	$\square H^{0,*}$, кДж/моль	$\square S^0$, Дж/(моль·К)	$\square H^{0,*}$, кДж/моль	$\square S^0$, Дж/(моль·К)
1	173 ± 3	89 ± 1	144 ± 2	79 ± 2

Однако, данная модель не подходит для описания экспериментальных данных в области окислительных условий (II). Поскольку в данной области содержание дефектов минимально, то учет избыточной энтальпии взаимодействия дефектов ($\square H_{ex}$) становится необходимым [4]. Избыточная энтальпия была рассчитана в соответствии с моделью

регулярного раствора. Кроме того, в данной области практически отсутствует влияние реакций диспропорционирования заряда марганца и разупорядочения кислорода. Таким образом, модель дефектной структуры была построена на основе реакции кислородного обмена с газовой фазой, константа которой равна:

$$K = e^{-\frac{f(\delta)}{RT}} e^{-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \quad (1) \quad ,$$

где $\Delta H_{ex} = f(\delta)$, R – газовая постоянная, T – температура.

Полученные теоретические значения также хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 1). Рассчитанные термодинамические параметры представлены в табл.1.

Таким образом, были получены соединения на основе двойных манганитов самария и неодима, стабильные в широком диапазоне парциальных давлений кислорода, соответствующих рабочим условиям анодных и катодных материалов ТОТЭ и ТОЭ. Предложена модель дефектной структуры, адекватно описывающая термодинамические особенности образования дефектов в оксидах при повышенных температурах.

Литература

- [1] K. Jeamjumnunja, W. Gong, T. Makarenko, A.J. Jacobson, «A determination of the oxygen non-stoichiometry of the oxygen storage materials $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Gd, Pr)», *Journal of Solid State Chemistry*, 239, 36–45 (2016).
- [2] V.S. Kudyakova, B. V. Politov, A.Y. Suntsov, V.L. Kozhevnikov, «Phase stability and thermodynamic properties of $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ », *Journal of Solid State Chemistry*, 287, 6–11 (2020).
- [3] K. Jeamjumnunja, W. Gong, T. Makarenko, A.J. Jacobson, «A determination of the oxygen non-stoichiometry of the oxygen storage material $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ », *Journal of Solid State Chemistry*, 230, 397–403 (2015).
- [4] V.S. Kudyakova, A.M. Shalamova, B. V. Politov, A.Y. Suntsov, «Specific interrelations of magnetic, thermodynamic and structural properties in highly non-stoichiometric $\text{PrBaMnFeO}_{6-\delta}$ double perovskite», *Journal of Alloys and Compounds*, 886 (2021).

Вакуумная установка для нанесения тонкопленочного электролита ТОТЭ планарной конструкции

**А.В.Шипилова, С.В.Работкин, В.А.Семенов, М.М.Пуговкин, Н.Ф.Ковшаров,
А.А.Соловьев**

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

Vacuum setup for deposition of thin film electrolyte for SOFC with planar construction

**A.V.Shipilova, S.V.Rabotkin, V.A.Semenov, M.M.Pugovkin, N.F.Kovsharov,
A.A.Solovyev**

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

e-mail: avshipilova82@gmail.com

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.112

Разработка и изготовление стеков и батарей для электрохимических генераторов на базе среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) предполагает переход от малоразмерных единичных ячеек к топливным ячейкам (ТЯ) большой площади до 100×100 мм. Такой переход накладывает определенные требования на технологии, используемые для изготовления функциональных слоев мембранно-электродного блока (МЭБ). В частности, технология нанесения электролита ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции должна, во-первых, обеспечивать формирование тонких газонепроницаемых слоев, во-вторых, быть масштабируемой. Кроме того, технологическое оборудование, на котором реализуется метод, должно обеспечивать выход готовой продукции – анодных пластин с нанесенным на них электролитом – в количестве достаточном для сборки их в стеки требуемой мощности. Среди тонкопленочных технологий магнетронное распыление нашло широкое применение для формирования покрытий различного функционального назначения. Одним из таких применений является нанесение тонких пленок электролита ТОТЭ. Перспективность данного метода для формирования электролита, в том числе на подложки большой площади (100×100 мм), подтверждена авторами ранее [1].

В Институте сильноточной электроники СО РАН по заказу промышленного партнера - инновационного центра «Бирюч» (группа компаний «ЭФКО») была разработана и создана автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения электролита ТОТЭ. Внешний вид и схема установки приведены на рис. 1. В состав установки входят вакуумная камера, системы безмасляной вакуумной откачки, охлаждения, газораспределения, позиционирования подложек, нагрева и контроля температуры, контроля толщины электролита, дуальные магнетронные распылительные системы с Zr-Y и Ce-Gd катодами, ионный источник с замкнутым дрейфом электронов, источники электропитания технологических устройств, система электропитания и управления установкой. Технологический процесс нанесения двухслойного YSZ/GDC электролита полностью автоматизирован. Управление технологической установкой может осуществляться от персонального компьютера в автоматическом или ручном режиме.

Вакуумная камера, внешний и внутренний вид которой приведен на рис. 2(а,б), изготовлена из нержавеющей стали в виде цилиндрического сосуда диаметром 800 мм и

высотой 800 мм с боковым проемом, закрываемым дверью и водоохлаждаемыми стенками. В центре вакуумной камеры располагается вращающийся барабан-подложкодержатель, на который одновременно могут быть установлены до 24 анодных пластин размером 100×100 мм.

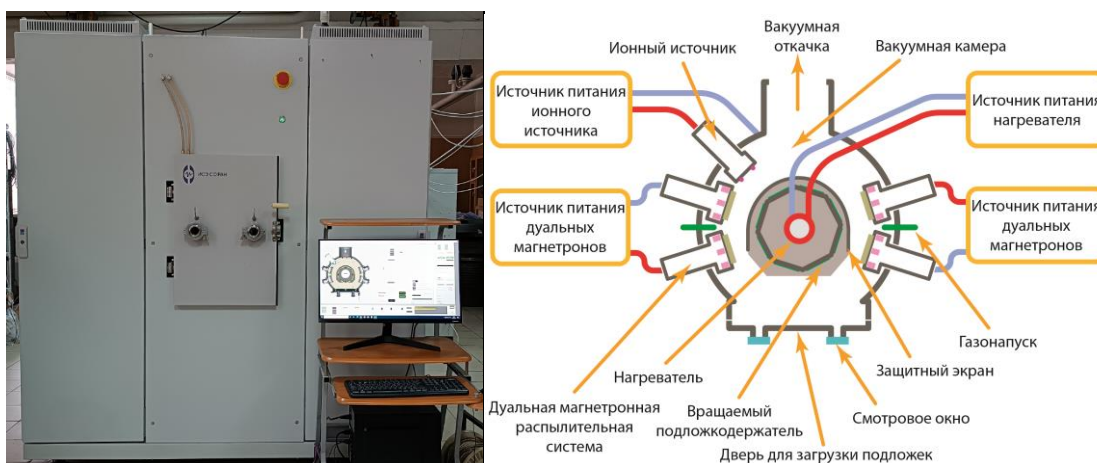


Рисунок 1. Внешний вид (слева) и схема (справа) автоматизированной установки для нанесения тонкопленочного электролита ТОТЭ.

Система перемещения позволяет изменять скорость и направление вращения подложкодержателя, а также осуществлять сканирование (перемещение вперед-назад) возле заданного технологического устройства. Система нагрева и контроля температуры обеспечивает нагрев обрабатываемых образцов до температуры не менее 500°C и поддержание необходимой температуры в процессе нанесения покрытий.

Для нанесения пленок электролита в вакуумной камере установлены два дуальных планарных магнетрона с размером мишени 500×100 мм. Реализованная конструкция магнетронов имеет косвенное охлаждение сменной распыляемой мишени и обеспечивает однородность покрытий по толщине не хуже $\pm 10\%$.

В состав установки входят два источника питания дуальных магнетронных распылительных систем, которые формируют асимметричные биполярные импульсы. Это позволяет независимо регулировать амплитуду и длительность положительных и отрицательных импульсов.

Распределительная часть, источники электропитания, контроллеры ввода-вывода, исполнительные механизмы вакуумного оборудования, персональный компьютер с сенсорным экраном и кнопки аварийного отключения размещены в стойке управления (рис. 2в).

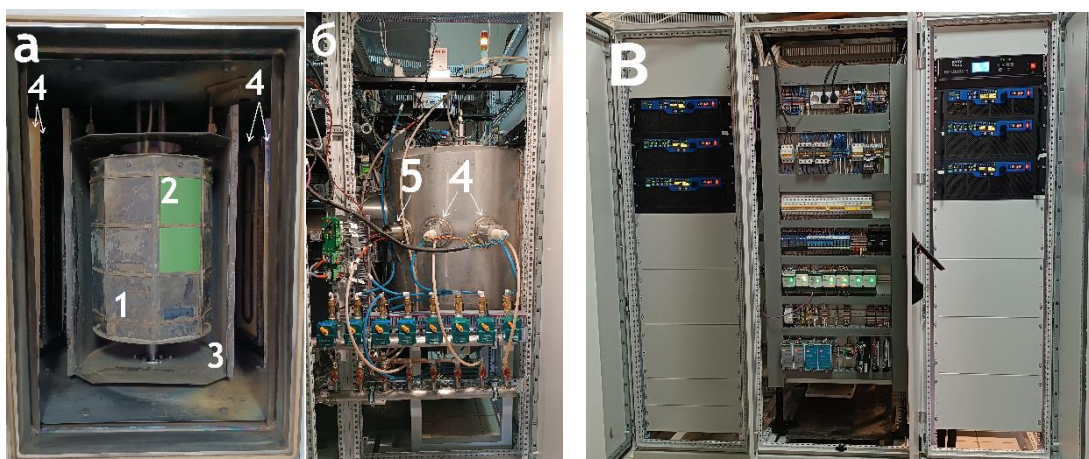


Рисунок 2. Внутренний (а) и внешний (б) вид вакуумной камеры, шкаф управления (в) автоматизированной установки: 1 – вращающийся барабан; 2 – анодные подложки; 3 – защитный экран; 4 – дуальные планарные магнетроны; 5 – ионный источник.

На данной установке получена первая партия ячеек ТОТЭ на несущем NiO-YSZ аноде с двухслойным YSZ/GDC электролитом размером 100×100 мм. Качество электролита было оценено путем исследования его микроструктуры и измерения вольтамперных характеристик. Фото анодов с нанесенным на них YSZ/GDC электролитом, а также изображение его микроструктуры после отжига при температуре 1200°C в воздушной атмосфере приведены на рис. 3.

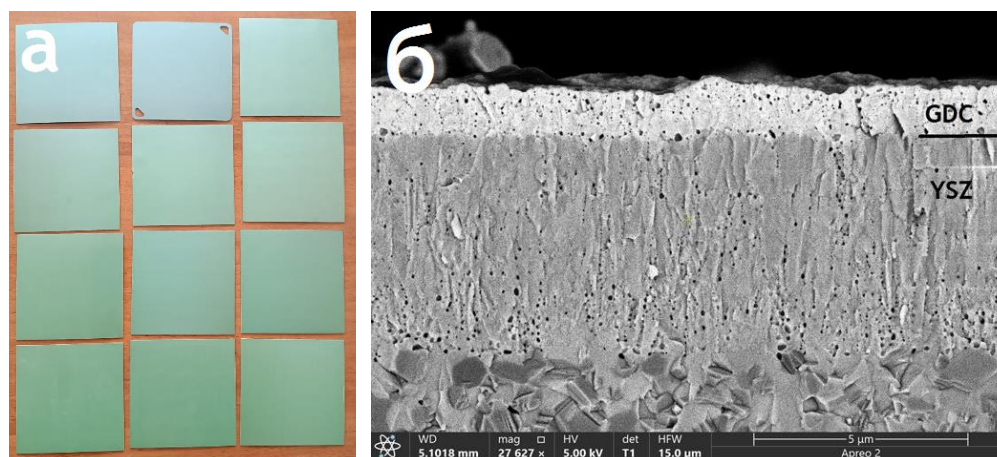


Рисунок 3. Фото анодов с нанесенным на них YSZ/GDC электролитом, а также изображение микроструктуры электролита (сканирующая электронная микроскопия).

Суммарная толщина двухслойного YSZ/GDC электролита составила около 6 мкм. Несмотря на наличие закрытой пористости в слое электролита были получены высокие значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) – не ниже 1,1 В, что свидетельствует о достаточной газонепроницаемости слоев электролита. Результаты измерения вольтамперных и мощностных характеристик топливной ячейки диаметром 20 мм, вырезанной лазером из образцов 100×100 мм, с LSC катодом (площадь катода 1 см²) приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений характеристик ТОТЭ с двухслойным YSZ/GDC электролитом, осажденным методом магнетронного распыления.

Температура, °С	НРЦ, В	P _{max} , мВт/см ²	R _{ом} , Ом·см ²
800	1,107	1904	0,056
750	1,121	1590	0,078
700	1,131	1231	0,112

Примечание: НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; P_{max} – максимальная плотность мощности; R_{ом} – омическое сопротивление ТОТЭ, определенное из спектров импеданса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348, мероприятие № 2.1.2).

Литература

[1] A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, A.N. Lauk, S.A. Linnik, E.A. Smolyanskiy, “Fabrication and performance investigation of three-cell sofc stack based on anode-supported cells with magnetron sputtered electrolyte”, J. Electrochem. Energy Convers. Storage, vol.15, N4, p. 044501 (2018).

Высокотемпературные исследования структуры и кислородной проницаемости композиционных материалов на основе LSCF-SDC

Е.В.Шубникова¹, О.В.Черендина^{1,2}, М.О.Хохлова¹, О.А.Брагина¹, А.П.Немудрый¹

¹*ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18*

²*НГУ, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д.2*

High-Temperature Studies of the Structure and Oxygen Permeability of Composite Materials Based on LSCF-SDC

E.V.Shubnikova¹, O.V.Cherendina^{1,2}, M.O.Khokhlova¹, O.A.Bragina¹, A.P.Nemudry¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Kutateladze, 18*

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, st. Pirogova, 2*

e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.113

Широко известно, что перовскитоподобные оксиды на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) обладают смешанной кислород-электронной проводимостью и являются перспективными электродными материалами в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), а также материалами для каталитических мембранных реакторов [1]. Однако низкие химическая стабильность и механическая прочность материалов на основе данных оксидов серьезно ограничивают их применение в высокотемпературных средах, содержащих CO_2 , или в атмосферах с низким парциальным давлением кислорода. Согласно работе [2], для увеличения стабильности в атмосфере CO_2 данные перовскиты можно комбинировать с флюоритовыми фазами (SDC, GDC, YSZ), проводящими ионы кислорода, для формирования двухфазных материалов.

Целью данной работы является синтез, исследование структуры и кислородной проницаемости композиционных материалов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF-SDC).

Материалы состава LSCF-SDC были получены путем смешивания и гомогенизации оксидов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в специализированной установке с бисерной мельницей. Структурные исследования были проведены с помощью *in situ* высокотемпературной рентгенографии при нагревании на воздухе и в вакууме. Микротрубчатые (МТ) мембраны на основе LSCF-SDC были получены с помощью метода фазовой инверсии с последующим спеканием (рисунок 1 (а)).

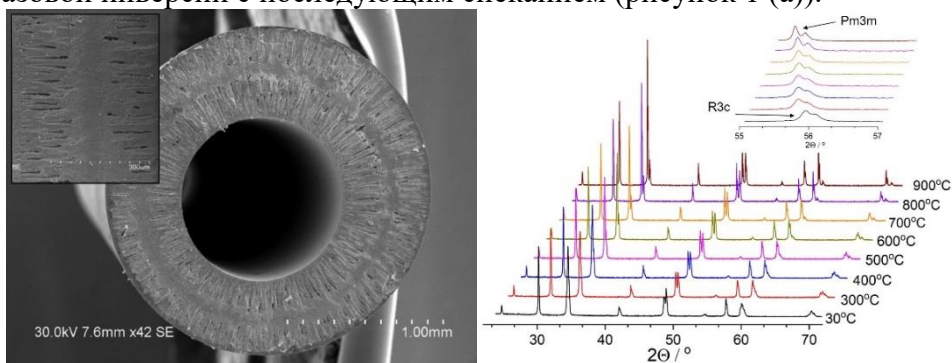


Рисунок 1. а) Микрофотография СЭМ МТ LSCF-SDC мембраны; б) данные *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции композита состава LSCF-SDC на воздухе.

С помощью *in situ* дифракционных исследований были изучены структурные превращения композита состава LSCF-SDC при высоких температурах и различных атмосферах (воздух, вакуум). Согласно полученным данным, представленным на рисунке 1 (б), исследуемые материалы стабильны на воздухе в температурном интервале 30–900 °С. В температурном диапазоне $800\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ для LSCF происходит структурный переход из ромбоэдрической фазы R_{3c} в высокотемпературную кубическую $Pm\bar{3}m$.

Согласно высокотемпературным исследованиям кислородной проницаемости МТ LSCF-SDC мембран, полученные материалы обладают стабильностью кислородных потоков в воздушной атмосфере, а также в атмосфере CO_2 .

Литература

- [1] X. Tan, Z. Pang, K. Li, “Oxygen production using $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (LSCF) perovskite hollow fibre membrane modules”, *Journal of membrane science*. Vol. 310, pp. 550-556 (2008).
- [2] B. Hu, Y. Wang, C. Xia, “Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF–SDC composite”, *Journal of Power Sources*. vol. 269, pp. 180-188 (2014).

Моделирование двухфазного транспорта в анодном проточном поле твердополимерного электролизера, образованного биполярной пластиной сетчатой структуры

А.С.Панкин^{1,2}, Е.В.Герасимова¹, А.В.Левченко¹

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-кт. Академика Семенова, д.1

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

Simulation of two-phase transport in the anode flowing field of a polymer electrolyte membrane electrolyzer formed by a bipolar grid plate

A.S.Pankin^{1,2}, E.V.Gerasimova², A.V.Levchenko¹

¹Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9

e-mail: pankin.as@phystech.edu

DOI 10.26201/ISSP.2023/FC.114

Твердополимерный электролизёр отличается от щелочного и твёрдооксидного широким интервалом работы с плотностью тока от 0 до 3 А/см², с увеличением КПД при низкой плотности тока (до 1 А/см²), высоким давлением выделяемого водорода (до 30 атм.), что снижает затраты на его сжатие. Режим работы твердополимерного электролизёра варьируется от 0 до 100% номинальной мощности и соответствует непостоянной выработке электроэнергии возобновляемыми источниками энергии [1]. Поэтому данный тип является перспективным в рамках 4-го энергетического перехода. Вырабатываемый водород обладает высокой чистотой и может применяться для создания восстановительной среды в металлургии и электротехнике, в энергетике для охлаждения электрогенераторов и накопления энергии, в химии для создания продуктов.

Анодная полуреакция окисления воды является лимитирующей и оказывает существенное влияние на рабочие характеристики в анодном проточном поле: давление, распределение кислорода и воды, скорость потока жидкой и газовой фаз, равномерность распределения плотности тока и выделение тепла, доступную для транспортного обмена вещества площадь [2, 3]. Для изучения распределения транспорта воды и кислорода в программной среде COMSOL Multiphysics® смоделировано анодное проточное поле (АПП) с двухфазным транспортом.

АПП образовано геометрией биполярной пластины, выполняющей функции подведения воды к транспортному слою и отведения с него пузырьков кислорода, а также проводника электронов из зоны электрохимической реакции через транспортный слой к внешней электрической цепи.

Она может применяться в катодном проточном поле для обеспечения баланса по жесткости материала, при выполнении условия по защите от водородного охрупчивания. Для незначительного улучшения характеристик отвода водорода из электролизёра на катодной стороне структуру сетки можно рассчитать в программной среде COMSOL Multiphysics® в режиме работы в катодном проточном поле.

При вертикальном расположении рабочие характеристики электролизёра улучшаются, но возникает затруднение поступления воды на границу к транспортному

слою. При горизонтальном расположении АПП в пространстве входной поток воды распределяется неравномерно – основной поток воды направляется через центральные каналы, а в боковых могут возникать застойные зоны, заметные при объёмном распределении кислорода (красный) и воды (синий) в АПП и сечениях перпендикулярных входящему потоку воды, что отражено на рисунке 1.

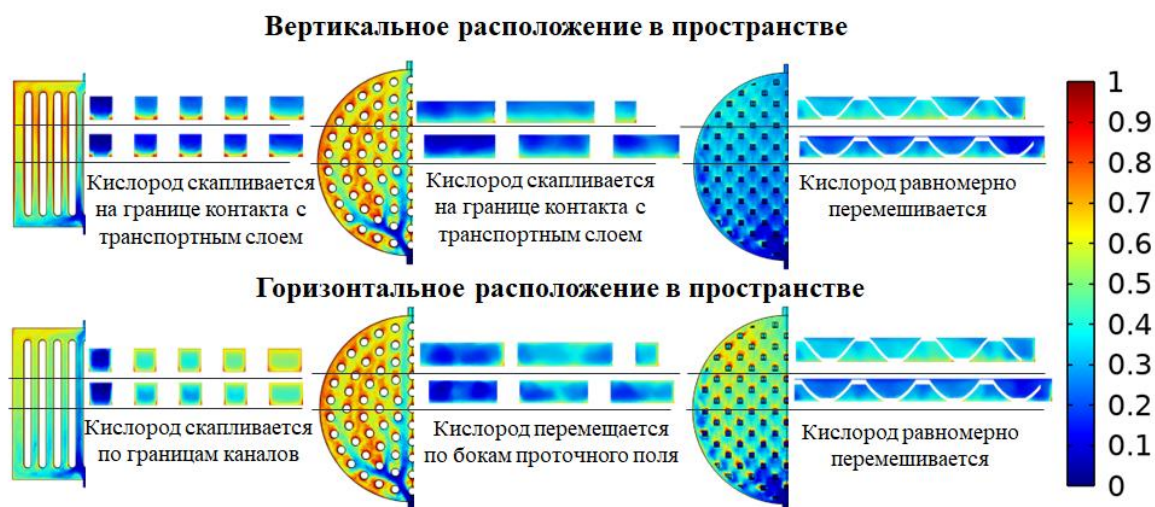


Рисунок 1. Объёмная доля кислорода и его распределение в плоскостях, перпендикулярных водящему потоку воды.

Угол просечно-вытяжной сетки значительно влияет на диффузионные стадии электрохимической реакции, располагаясь под углом к входящему в активную зону потоку воды, он его направляет в зону электрохимической реакции. Кислород, выделяющийся на активных центрах, образует пузырьки, которые активнее удаляются под направленными потоками воды. Пузырьки кислорода проникают в транспортный слой в участках с уходящими от зоны анодной полуреакции потоками, а затем выделяется в свободных зонах, расположенных за местами контакта сетки и транспортного слоя, попадает в каналы АПП и свободно удаляется из анодной зоны потоками воды.

На рисунке 2 представлено сравнение распределения кислорода в объёмах АПП, образованных сетчатой геометрией каналов. Расположение сетки, обозначенное буквой а, представляет конфигурацию каналов не способствующую подводу воды к зоне реакции, б отражает оптимальное расположение просечно-вытяжной сетки, осуществляющее подвод воды к зоне реакции при горизонтальном расположении, в – при вертикальном.

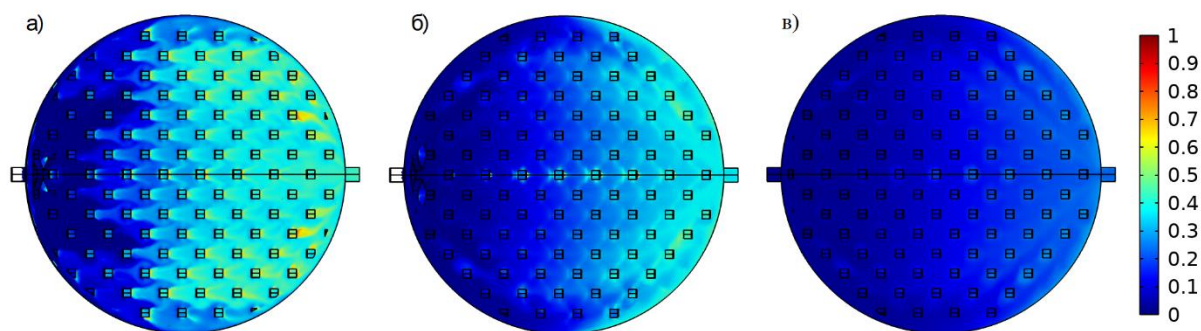


Рисунок 2. Распределение объёмной доли кислорода в объёме каналов, образованных сетчатой геометрией, а – горизонтальное, б – горизонтальное оптимальное, в – вертикальное оптимальное при входном потоке 21,5 мл/мин.

В таблице 1 указаны значения объёмной доли кислорода в анодных проточных полях, образованных прямой параллельной (а), колончатой (б) и сетчатой (в) структурами.

Таблица 1. Средняя объёмная доля кислорода.

mm.Ис (мл/мин)	65,0	43,5	21,5	11,0	2,2
Проточное поле, образованное прямыми параллельными каналами					
а	0,25	0,30	0,39	0,50	0,77
Проточное поле, образованное колончатой структурой					
б	0,21	0,26	0,36	0,48	0,77
Проточное поле, образованное сетчатой структурой					
в (гор)	0,12	0,17	0,27	0,40	0,71
г (гор+)	0,11	0,16	0,26	0,39	0,73
д (вер+)	0,11	0,15	0,25	0,36	0,68

Перепад давления, возникающий в каналах, образованных сетчатой структурой на порядок больше, чем в других конфигурациях и объясняется активным изменением потока воды и его перемешиванию с кислородом в анодном проточном поле

На рисунках 3 представлено центральное сечение, перпендикулярное входному потоку воды, отражающее распределение скоростей воды и кислорода. В АПП, образованном сетчатой структурой, происходит равномерное распределение скорости воды и газа, в отличие от проточных полей других конфигураций.

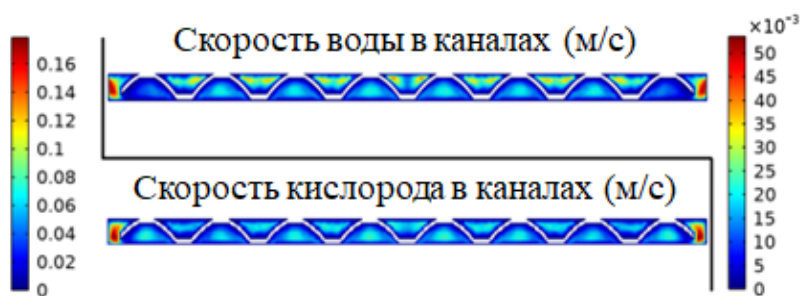


Рисунок 3. Скорость потока воды и кислорода в проточном поле, образованном сетчатой структурой.

При увеличении АПП, входного и выходного канала на порядок эффективность распределения воды и кислорода в объёме АПП, образованного сетчатой структурой, оказалось стабильной и лучшей среди других конфигураций АПП. При значительном увеличении площади стоит учитывать перепад давления.

На основании результатов работы рекомендуется исследование биполярных пластин с сетчатой структурой, разработка технологий их изготовления и тестирования в формате лабораторных ячеек, а затем и в промышленном исполнении.

Литература

- [1] Mohebbali Nejadian M., Ahmadi P., Houshfar E. «Comparative optimization study of three novel integrated hydrogen production systems with SOEC, PEM, and alkaline electrolyzer», *Fuel*, vol. 336, (2023).
- [2] Ni A. et al. «Anode analysis and modelling hydrodynamic behaviour of the multiphase flow field in circular PEM water electrolyzer», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, № 43, P. 16176–16183, (2023).
- [3] Aouali F.Z. et al. «Analytical modelling and experimental validation of proton exchange membrane electrolyser for hydrogen production», *Int J Hydrogen Energy*. vol. 42, № 2, (2017).



Спонсор конференции ООО «Бирюч»

Разработка
универсальных
технологических
платформ
беспилотных
авиационных
систем



Белгородская область, Красногвардейский р-н,
п. Белая Вежа, ул. Академика Ливанова, д.1
тел: +7 (800) 250 50 60
e-mail: hr@biruch.ru
www.biruch.ru/
www.efko.ru/

ГК «ЭФКО» – одна из крупнейших компаний в российской пищевой и масложировой отрасли на территории РФ и Евразийского экономического союза. В компании работает более 20 тыс. сотрудников. Ответом на увеличение темпов появления новых технологий и необходимость обеспечивать эффективное развитие компании стало создание **инновационного центра «Бирюч»**, где реализуются более 20 проектов по различным научным направлениям.

Одним из ключевых инновационных проектов ГК ЭФКО является разработка универсальных технологических платформ беспилотных авиационных систем (БАС). По мнению ГК «ЭФКО», отрасль БАС в РФ и в мире в ближайшее время ожидает взрывной рост. Основные драйверы роста – это потребность в более эффективных видах транспорта, экологические вызовы, вызовы урбанизации, вызванные несовершенством существующей транспортной системы, растущая потребность в решении специфических логистических задач по доставке грузов в труднодоступные регионы или срочной доставке. Мировая отрасль БАС привлекает все больше инвестиций: за один лишь 2021 год в отрасль было инвестировано более 8 миллиардов долларов. К 2027 году объем инвестиций достигнет 241 миллиардов долларов.

Ключевым элементом любого летательного аппарата является его энергетическая установка. Можно выделить следующие типы наиболее перспективных энергетических установок сегодня: литий-ионные и другие виды аккумуляторов, гибридные системы, топливные элементы на основе протонообменных мембран и твердооксидные топливные элементы. ГК «ЭФКО» планирует следующие шаги в области совершенствования энергетических установок для БАС собственного производства: строительство пилотного производства литий-ионных аккумуляторов для БАС мощностью 5 МВт·ч в год (запуск в декабре 2023), финансирование исследований с целью повышения удельной энергоёмкости литий-ионных аккумуляторов для БАС, финансирование исследований в области альтернативных типов энергетических установок для БАС (гибридных систем, ТОТЭ) – для значительного повышения эффективности энергетических установок в долгосрочной перспективе.



Оборудование для электрохимических исследований
Electrochemical Instruments

спонсор конференции



www.potentiostat.ru

Черноголовка 2023

Оборудование для электрохимических исследований

Electrochemical Instruments

Компания Electrochemical Instruments основана в 2004 году и специализируется на разработке, серийном выпуске и поставке оборудования для электрохимических исследований.

Нашей основной продукцией являются приборы для электрохимических измерений - потенциостаты-гальваностаты. Среди них выделяется новая профессиональная серия прецизионных многофункциональных приборов SmartStat. Они отличаются очень широкой функциональностью, высокими характеристиками и возможностями, соответствующими уровню лучших мировых брендов.



Также имеется классическая линейка потенциостатов Electrochemical Instruments. Это более простые модели, разработанные восемь лет назад, однако модернизированные до современных цепей защит и других технологий, заимствованных у SmartStat. Главная же их особенность – это крайне доступная для российских пользователей цена.



Помимо потенциостатов мы также поставляем сопутствующее оборудование и материалы, например, электрохимические ячейки и электроды для них разных типов и назначения, а также экранирующие шкафы и мелкие расходники.

Более чем двадцатилетний, непрерывный опыт разработки оборудования для электрохимических исследований, позволяет нам создавать отечественную продукцию, способную достойно конкурировать с труднодоступными зарубежными приборами. Именно для этого мы проектировали линейку SmartStat, ставшую весьма популярной в год своего выхода, и получившую высокие оценки и отзывы от пользователей.

Отличительные особенности работы нашей компании:

- Производимая нами продукция всегда есть в наличии на нашем складе и может быть поставлена буквально на следующий день;
- Мы открыты для диалога с пользователем – большинство наших разработок и их функционал появляются по просьбам наших клиентов;
- Наш офис и производство находятся в Московской области, благодаря этому мы выполняем обслуживание оборудования также в кратчайшие сроки;
- Наши разработчики являются действующими учеными электрохимиками, поэтому мы можем действительно грамотно проконсультировать и научить неспециалиста;
- Имеется возможность поставки нашего оборудования в вместе с необходимой офисной техникой, комплектация которой подбирается и согласовывается с заказчиком;
- Мы следим за мировыми тенденциями науки и внедряем в наши разработки наиболее передовые и востребованные идеи, с обязательным учетом ценовой специфики российского рынка научного оборудования.

www.potentiostat.ru

8(495)720-31-57

sales@potentiostat.ru



Точность и надежность управления расходом газов и жидкостей



Четыре инструмента для Энергоперехода 4.0



Измерители и регуляторы расхода газа

расходы от 0,1 н.мл/мин

Измерители и регуляторы расхода жидкости

расходы от 0,04 г/ч



Измерители и регуляторы давления

регулирование давления «до себя», «после себя», в объеме

Газовые системы

индивидуальное решение под каждую конкретную задачу



Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, д. 3

T: (495) 789-3664; 333-3325

E: sales5@siplus.ru

I: www.massflow.ru

Широкая гамма цифровых регуляторов расхода и давления для газов и жидкостей



Компания ООО «Сигм плюс инжиниринг» более пятнадцати лет поставляет высокоточные цифровые измерители и регуляторы расхода и давления от ведущих мировых производителей. Наша основная специализация – контроль малых потоков. В этой нише мы предлагаем приборы с различными принципами действия и технологиями производства, стараясь охватить максимально широкий диапазон условий эксплуатации (измеряемые газы или жидкости, рабочие температуры и давления). По каждой поступающей заявке, учитывая характеристики и особенности предлагаемого оборудования, наши специалисты подбирают оптимальное решение, обеспечивающее стабильную и надежную работу.

Работа по подбору и тестированию новых образцов приборов для включения в нашу продуктовую линейку ведется постоянно. Особенно она активизировалась в прошлом году. К настоящему моменту мы готовы предложить тепловые и кориолисовые расходомеры и регуляторы расхода, расходомеры переменного перепада давления, электронные регуляторы давления в конфигурациях «до себя», «после себя», «в объеме». Остановимся на каждом типе приборов подробнее.



Термомассовые регуляторы расхода газа

Тепловые измерители и регуляторы массового расхода газа обеспечивают работу в диапазоне от 0,16 н.мл/мин до 300 н.м3/ч. Здесь и далее в качестве единиц массового расхода газа используются объемные единицы с указанием условий.

Нормальные условия (символ «н»): температура газа 0°С и давление 101,325 кПа (абс). Тепловые расходомеры газа используют проверенную временем технологию измерения расхода и обеспечивают высокую точность вплоть до 0,5% от показаний (см. таблицу). Сам принцип измерения обеспечивает малую зависимость показаний от рабочих температуры и давления, которые могут варьироваться в широких диапазонах. Наличие унифицированных аналоговых и цифровых интерфейсов позволяет легко интегрировать приборы в современные автоматизированные системы управления. Для локальной индикации и управления по месту установки расходомеры могут комплектоваться встроенными сенсорными экранами. Тепловые расходомеры газа успешно применяются в самых разных областях промышленности, отлично подходят для научных исследований.



МЭМС-регуляторы расхода газа

Технология тепловых расходомеров получила дальнейшее развитие при переходе к сенсорам на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС), что позволило значительно уменьшить время реакции измерительного и регулирующего контуров при сохранении или даже улучшении точности и долговременной стабильности приборов. Предлагаемые нами тепловые МЭМС-расходомеры работают вплоть до расходов 100 н.л/мин. МЭМС-расходомеры и регуляторы в ультракомпактном исполнении являются отличным решением для производителей оборудования, обеспечивая автоматизацию процесса управления расходом и занимая при этом минимум пространства. Вместе с тем, использование полупроводниковых материалов накладывает определенные ограничения на условия эксплуатации приборов: максимальное давление не должно превышать 10 бар, а рабочие газы не должны взаимодействовать с материалами сенсора.

Еще один вид приборов в нашей линейке – расходомеры переменного перепада давления. Как известно, сигнал сенсора этих приборов пропорционален объемному расходу рабочей среды. Предлагаемые нами расходомеры оснащены дополнительными датчиками давления и температуры, а также специализированным вычислителем, который «на лету» осуществляет пересчет объемного расхода в массовый. Как и тепловые расходомеры, эти приборы перекрывают широкий диапазон расходов вплоть до 180 н.м3/ч, а также могут эксплуатироваться даже с влажными или загрязненными газами. Эти приборы дают хорошее сочетание точности измерения и стабильности показаний во времени. Специальное исполнение ACU10HT позволяет работать с горячими газами и жидкостями при температурах до 200°С.



Регуляторы расхода газа переменного перепада давления

Технология расходомеров переменного перепада давления позволяет работать как с газами, так и с жидкостями. Мы поставляем расходомеры и регуляторы расхода жидкости в диапазоне от 12 г/ч до 1200 кг/ч. Как видно, приборы могут работать с очень малыми расходами, что в сочетании со встроенным счетчиком позволяет реализовывать функционал микродозирования.



Кориолисовый регулятор расхода

Отличительная особенность кориолисовых расходомеров и регуляторов расхода состоит в том, что они напрямую измеряют массовый расход проходящей через них среды. В отличие от тепловых расходомеров и расходомеров переменного перепада давления один и тот же кориолисовый прибор может работать с несколькими средами без необходимости пересчета показаний. При этом среды не обязательно должны быть в одном и том же агрегатном состоянии: можно переходить с газа на жидкость и обратно. Также кориолисовые расходомеры независимо измеряют температуру рабочей среды и ее плотность. Работая в диапазоне расходов от 1 г/ч до 300 кг/ч, кориолисовые приборы обладают высокой точностью: 0,5% ВПИ по газу и 0,25% ВПИ по жидкости. При работе с жидкостью также возможен режим микродозирования.



Цифровые регуляторы давления «после себя» и «в объеме»

Предлагаемые нами цифровые регуляторы давления работают в диапазоне от 0,02 до 100 бар. Могут устанавливаться датчики абсолютного, избыточного и дифференциального давления. Приборы выпускаются в версиях для поддержания давления в объеме «до себя» или «после себя». Варьируя пропускную способность регулирующего клапана, мы можем гибко конфигурировать приборы под самые различные задачи. Регуляторы давления, также, как и расходомеры, имеют унифицированные аналоговые и цифровые интерфейсы и могут оснащаться встроенными локальными системами индикации и управления.

Таблица. Принципы действия и основные характеристики измерителей и регуляторов расхода и давления

Тип прибора, рабочая среда	Диапазон расходов	Макс. рабочее давление	Точность измерения	Особенности
Тепловые, газ	от 0,16 н.мл/мин до 300 н.м ³ /ч	100 бар	1,5% ВПИ или 0,5% показаний + 0,1% ВПИ	Универсальные
Тепловые МЭМС, газ	от 0,1 н.мл/мин до 800 н.л/мин	10 бар	1% от показаний	Высокое быстродействие, ультракомпактное исполнение
Кориолисовые, газ	от 1 г/ч до 300 кг/ч	30 бар (100 бар для измерителей)	0,5% ВПИ	Высокая точность, независимое измерение температуры и плотности
Кориолисовые, жидкость	от 1 г/ч до 300 кг/ч	30 бар (100 бар для измерителей)	0,25% ВПИ	
Переменного перепада давления, газ	от 2 н.мл/мин до 180 н.м ³ /ч	30 бар (100 бар для измерителей)	1% ВПИ	Долговременная стабильность
Переменного перепада давления, жидкость	от 12 г/ч до 1200 кг/ч	30 бар (100 бар для измерителей)	1% ВПИ	Микродозирование
Регуляторы давления	до 300 н.л/мин	0,02...100 бар	1% ВПИ	Регулирование «до себя», «после себя», «в объеме»

Подробную информацию по предлагаемой продукции можно найти на нашем сайте www.massflow.ru. Там же можно оставить заявку на выбранную модель или в общем виде описать стоящую задачу, чтобы наши специалисты подобрали оптимальное решение. Оперативную консультацию можно получить, воспользовавшись онлайн чатом на сайте или позвонив по телефону, указанному ниже.

Техническая поддержка и сервисное обслуживание

Специалисты, непосредственно занимающиеся эксплуатацией оборудования, прекрасно понимают значимость своевременной и качественной технической поддержки. Понимаем это и мы. Инженеры нашего сервисного центра готовы оперативно прийти на помощь специалистам заказчика, проконсультировав по самым разным вопросам, возникающим при эксплуатации поставляемой продукции. Связаться с сервисным центром можно и по общему телефону, и в WhatsApp или Telegram, а также с помощью электронной почты. С целью экономии средств и времени конечного пользователя мы проводим дистанционную диагностику работы оборудования, что позволяет решить целый ряд проблем и избежать демонтажа приборов. Также возможен выезд наших специалистов на место эксплуатации приборов для проведения шеф-монтажа, настройки, диагностики.

Особую значимость сейчас приобретает возможность проведения калибровки, технического обслуживания или ремонта на территории страны. Наша аккредитованная метрологическая служба осуществляет первичную и периодическую поверку, а также калибровку расходомеров. ООО «Сигм плюс инжиниринг» является держателем уникальных рабочих эталонов расхода газа 1-го разряда, перекрывающих диапазон от 2 мл/мин до 400 м³/ч, а также рабочего эталона единицы массового расхода жидкости 1 разряда от 1 г/ч до 600 кг/ч. В случае необходимости мы осуществляем перекалибровку поставляемых нами приборов по регламентам производителя с приведением погрешности измерения к паспортным значениям.

В ситуации, когда прибор всё же вышел из строя, на помощь придет наш сервисный центр. Сервисные инженеры определяют причины неисправности, предложат варианты восстановления работоспособности, обязательно проверят точность измерения, а также проведут многофункциональное тестирование прибора. Большой опыт практической работы, регулярное обучение у производителей, наличие необходимых комплектующих и оборудования, всё это позволяет проводить сервисные работы на высоком уровне и в короткие сроки.



ЭКСПЕРТ В ОБЛАСТИ УПРАВЛЕНИЯ РАСХОДОМ ГАЗА И ЖИДКОСТИ

☎ +7 (495) 789-3664

☎ + 1515 789-3664

✉ sales5@siplus.ru

🌐 www.massflow.ru

👤 <https://t.me/SigmPlusEngineeringBot>

ISBN 978-5-6045956-7-1



9 785604 595671