

**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации**

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

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

Российский научный фонд

**ОДИННАДЦАТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

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

Сборник трудов



24 – 27 июня 2024 г.

Черноголовка

**ОДИННАДЦАТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

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



**Российский
научный фонд**

ОФИЦИАЛЬНЫЙ СПОНСОР



**ТВЭЛ
РОСАТОМ**

СПОНСОРЫ



ISBN 978-5-6045956-8-8

ISBN 978-5-6045956-8-8



9 785604 595688

Оглавление

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

От управления синтезом к оптимизации микроструктуры и функциональных характеристик платиносодержащих электрокатализаторов для ПОМ ТЭ В.Е.Гутерман, И.А.Герасимова, К.О.Паперж, Э.А.Зайцева, И.В.Канцыпа, А.В.Худолей	9
Разработки энергоустановок на топливных элементах в НПК ВЭ ФГУП «Крыловский государственный научный центр» для развития судостроения и достижения технологического суверенитета страны С.А.Живулько, Б.Ф.Калмыков, А.Е.Карпович, В.Н.Половинкин	12
Первый в мире источник тока на основе процесса восстановления хлората Д.В.Конев, О.И.Истакова, М.А.Воротынцев	15
Разработки ВятГУ в области твердооксидных топливных элементов А.В. Кузьмин.....	17
Удельная электропроводность и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония Е.Е.Ломонова, М.А.Борик, Б.Е.Комаров, А.В.Кулебякин, И.Е.Курицына, Ф.О.Милович, В.А.Мызина, А.А.Реу, Н.Ю.Табачкова, А.С.Числов, Д.М.Захаров	19
Разработка микротрубчатых ТОТЭ А.П.Немудрый, М.П.Попов, Е.С.Тропин, Е.Ю.Лапушкина, В.П.Сивцев, Р.Д.Гуськов	21
Структурированные катализаторы для приложений водородной энергетики В.Н.Рогожников, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин.....	24
Новые углеродные материалы для электрохимических систем генерации и накопления энергии Н.В.Смирнова, Д.В.Чернышева, В.А.Клушин, Д.А.Токарев	26
Реактивное дуальное магнетронное осаждение YSZ пленок распылением Zr и Y мишеней А.А.Соловьев, А.В.Шипилова, С.В.Работкин	27
Метод высокотемпературной магнетохимии для интерпретации электротранспортных свойств оксидных материалов А.Ю.Сунцов, Д.А.Шишкин, Б.В.Политов	30
Металлогидридный способ хранения водорода: проблемы и перспективы Б.П.Тарасов, М.В.Лотоцкий	32
Развитие электрохимических технологий водородной энергетики А.Б.Ярославцев	35

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Создание высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов: компромисс между активностью и стабильностью А.А.Алексеев, С.В.Беленов, А.С.Павлец, К.О.Паперж, В.С.Меньшиков, Е.А.Могучих, Ю.А.Баян.....	39
Отечественные платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной С.В.Беленов, А.А.Алексеев, В.С.Меньшиков, Е.Р.Бескопыльный, И.А.Герасимова, Д.В.Алексеев, Е.А.Могучих, К.О.Паперж, В.Е.Гутерман.....	41
Разработка и внедрение нормативных требований, предъявляемых к судовым энергетическим установкам на топливных элементах А.М.Белов, М.А.Макаров.....	44
Разработка металлгидридной установки для аккумулирования водорода Д.В.Блинов, Д.О.Дуников.....	47
Использование гибридных схем энергоустановок с использованием топливных элементов, тепловых машин и накопителей электрической энергии для утилизации свалочного газа Ю.А.Борисов, С.В.Киселева, А.Б.Тарасенко.....	50
Computational and experimental studies of bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, creation of a prototype D.K.Grebtsov, I.A.Lomakin, Yu.A.Dobrovolsky.....	53
Оценка характеристик модифицированных углеродных носителей для электрокатализаторов катода ПОМТЭ электрохимическими методами Д.Е.Гринёва, А.А.Засыпкина, Н.А.Иванова, Н.В.Панченко.....	56
Сравнение способов получения синтез-газа при проектировании энергоустановок на твердооксидных топливных элементах А.В.Долгих, В.Н.Коротаев, А.В.Самойлов, И.А.Вялых, Р.Д.Арасланов.....	59
$\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ как анодный материал ТОТЭ, работающих на метан- и сероводород-содержащих топливах М.С.Дякина, А.У.Шарафутдинов, Д.В.Матвеев, Е.В.Ципис, Д.В.Жигачева, О.Ю.Иванов, С.И.Бредихин, В.В.Хартон.....	63
Разработка основ изготовления металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственной <i>in-situ</i> высокотемпературной обработкой И.С.Ерилин, И.Н.Бурмистров, О.В.Пикалов, А.У.Шарафутдинов, Е.А.Смолянский, А.А.Соловьев, С.И.Бредихин.....	66
Кристаллизация в стеклокерамических герметиках на основе силиката бария-кальция для ТОТЭ А.О.Жигачев, М.А.Алексеева, И.И.Зверькова, Е.В.Ципис, С.И.Бредихин.....	69
Временная эволюция состава сернокислого хлоратного электролита в ходе восстановительного электролиза П.А.Задер, О.А.Гончарова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев.....	72

Комбинированная установка с ГТУ и высокотемпературными топливными элементами	
Е.Ю.Золотухина	74
Очистка биоводорода с помощью металлгидридов	
А.Н.Казаков, Д.В.Блинов, Д.О.Дуников	77
Изучение влияния диоксида церия в составе анода на внутреннюю углекислотную конверсию метана на ТОТЭ второго поколения	
Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин.....	80
Разработка программно-аппаратного комплекса и изучение процессов сорбции-десорбции водорода в гидридообразующих функциональных и конструкционных материалах	
В.Н.Кудияров, А.М.Лидер, Д.Е.Халеев, Р.Р.Эльман, Н.Е.Курдюмов.....	83
Воздухонезависимые энергетические установки на твердооксидных топливных элементах для высотных и стратосферных аэростатных комплексов	
М.Н.Левин, И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов, С.В.Метелица.....	84
Источники тока с высокой энергоемкостью на базе топливных элементов	
В.И.Матренин, Д.Г.Кондратьев, А.С.Стихин, К.Г.Большаков	88
Проблемы энергообеспечения аэростатических комплексов	
С.В.Метелица, А.Б.Песняк, М.Н.Левин	91
Энергоснабжение тепличного комплекса на Сахалине с использованием ветрогенераторов и электрохимических преобразователей энергии	
С.И.Нефедкин, В.Е.Елецких, В.Д.Михневич.....	93
Перенос заряда в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$: новый подход к описанию данных	
С.С.Никитин, А.А.Марков, О.В.Меркулов, М.В.Патракеев.....	96
Получение микротрубчатых ТОТЭ совместным спеканием набора полимер-керамических пленок	
А.В.Никонов, Н.Б.Павздерин, В.Р.Хрустов	99
Равновесие дефектов и электропроводность $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$	
В.Д. Никонов, С.С.Никитин, М.В.Патракеев.....	102
Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного электролизного элемента при работе вблизи напряжения термонеutrальности	
А.В.Перфилов, Д.В. Яловенко, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин	105
Методика измерений характеристик ячейки ванадиевой проточной батареи с двумя внешними электродами сравнения	
Э.А.Петухова, А.А.Усенко, Д.В.Конев	108
Исследование механических характеристик новой отечественной ферритной нержавеющей стали X24, рассматриваемой в качестве материала для изготовления токовых коллекторов батарей ТОТЭ и ТОЭЛЭ	
С.Д.Родионова, Н.В.Деменова, В.И.Орлов, О.А.Когтенкова, С.И.Бредихин	111

Влияние локальной структуры кристаллов на электрофизические характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония	
П.А.Рябочкина, С.А.Букарев, М.А.Борик, Т.В.Волкова, Н.А.Ларина, Е.Е.Ломонова, В.А.Мызина, А.В.Кулебякин, И.Е.Курицына, Ф.О.Милович, А.А.Реу, Н.Ю.Табачкова	113
Влияние режимов получения и легирования РМ, РЗМ на свойства металлогидридных сплавов типа АВ5 и АВ	
В.В.Саннин, Ю.С.Егорова., А.А.Ржеуцкий, С.А.Мельников, Е.Б.Солнцева	115
Вызовы и перспективы использования металлокомпозитных баллонов высокого давления для транспортировки и хранения водорода	
В.В.Тимофеев, И.К.Лебедев	118
Материалы и технологии гибридной 2D и 3D-печати компонентов ТОТЭ	
А.И.Титков, А.С.Багишев, И.А.Мальбахова, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко, О.А.Логутенко	121
Покрытия для токовых коллекторов ТОТЭ: синтез и исследование физико-химических свойств	
А.В.Храменкова, О.А.Финаева, Д.Н.Изварина, О.В.Пикалов, Н.В.Деменева.....	123
Исследование возможности получения покрытий на основе $CoMn_2O_4$ для токовых коллекторов ТОТЭ с использованием переменного асимметричного тока	
А.В.Храменкова, О.А.Финаева, Д.Н.Изварина, О.В.Пикалов, Н.В.Деменева.....	126
Генерация водорода в процессе химического циклирования на основе $SrFe_{12}O_{19}$ и Fe_2O_3/Al_2O_3 кислородных аккумуляторов	
И.В.Шамсутов, Д.А.Рыжов, М.А.Завьялов, А.А.Марков, О.В.Меркулов	129
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
АСУ СКВ Измерение затрат тепла на хранение водорода в МГМ	
Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, А.В.Самойлов	132
Производство линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов	
Д.В.Алексеев, С.В.Беленов, К.О.Паперж, И.А.Новомлинская, А.А.Алексеев	134
Особенности механической постобработки композитных биполярных пластин топливных элементов с протонообменной мембраной	
М.А.Беличенко, Н.А.Фаддеев, Н.В.Смирнова	136
Электрофоретическое защитное покрытие токовых коллекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии	
А.Н.Бушуев, Н.С.Саевова, А.В.Пугачева, И.В.Толстобров, О.В.Елькин, А.В.Кузьмин.....	138
Бариево-силикатные стеклогерметики для протонно-керамических топливных элементов	
А.И.Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, К.А.Кузьмина, Н.С.Саевова, А.В.Кузьмин.....	140

Математическое моделирование высокотемпературного блока электрохимической энергетической установки на основе ТОТЭ	
М.М.Гончаров, П.В.Краузин, А.Н.Кондрашов, А.В.Любимов, Р.Д.Арасланов, Н.Н.Кондрашов, В.Н.Коротаев	141
Определение коэффициентов диффузии бромид-аниона и молекулярного брома в концентрированных сернокислых электролитах	
О.А.Гончарова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев	144
Мощностные характеристики топливных элементов симметричной конфигурации с близким ионным составом функциональных слоёв	
Е.В.Гордеев, Д.А.Осинкин	146
Экспериментальные исследования работы топливного элемента в динамических режимах в условиях отравления катализатора монооксидом углерода	
С.О.Грудинин, Н.В.Смирнова.....	149
Электрохимические характеристики планарных электролит- и анод-поддерживающих среднетемпературных ТОТЭ с катодом на основе купрата празеодима	
Ю.О.Добровольский, Н.В.Лысков, Г.В.Нечаев, В.Е.Пуха, Г.Н.Мазо	152
Композитные материалы для электрической коммутации твердооксидных топливных элементов	
Д.Ю.Дубовцев, И.Д.Устюжанинов, Н.С.Саева, А.В.Кузьмин.....	155
Высокотемпературное поведение стеклогерметиков для ТОТЭ на основе силиката бария-кальция	
А.О.Жигачев, М.А.Алексеева, С.И.Бредихин	157
Моделирование основных параметров процесса парциального окисления метана в каталитическом реакторе на основе кислород-проницаемой мембраны	
М.А.Завьялов, О.В.Меркулов	160
Фазовый состав и ионная проводимость кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$	
Д.М.Захаров, Е.Е.Ломонова, Б.Е.Комаров, А.В.Кулебякин, А.А.Рев, И.Е.Курицына, Н.Ю.Табачкова, М.К.Таперо.....	163
Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $SrFe_{0.9}V_{0.1}O_{3-\delta}$ и $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}V_{0.1}O_{3-\delta}$	
А.И.Иванов, М.С.Дякина, С.С.Никитин, Е.В.Ципис, И.И.Зверькова, М.В.Патракеев, С.И.Бредихин, В.В.Хартон	165
Получение пленок полипорфина марганца с различной степенью шивки макроцепей электрохимическим способом	
О.И.Истакова, Д.В.Конев, М.А.Воротынцев.....	168
Единичная ячейка водородно-ванадиевого накопителя электроэнергии с высокой мощностью разряда	
О.И.Истакова, Д.В.Конев, М.С.Красикова, Е.А.Рубан, М.А.Воротынцев	169
Изучение внутренней паровой конверсии метана на ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в зависимости от состава анода	
Д.С.Катрич, Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, А.В.Самойлов, С.И.Бредихин.....	171

АСУ ЭУ ТОТЭ и разработка квазирезонансного режима работы на индуктивности рассеяния, интегрированного 2кВт 100 кГц DC/DC преобразователя с гальванической развязкой на SiC

С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин..... 174

Влияние толщины никель-кобальтовых покрытий токовых коллекторов ТОТЭ на удельное поверхностное сопротивление перехода «токовый коллектор - катод»

О.В.Пикалов, С.Д.Родионова, Н.В.Деменева, С.И.Бредихин..... 176

Применение стеклополимерных композиций для герметизации трубчатых ТОТЭ

**И.В.Толстобров, Е.С.Широкова, А.И.Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, Н.С.Саева,
А.В.Кузьмин..... 179**

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

SmartStat..... 180

ООО «Сигм плюс инжиниринг»..... 182

ООО «Флюид-Лайн»..... 182

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

От управления синтезом к оптимизации микроструктуры
и функциональных характеристик платиносодержащих
электрокатализаторов для ПОМ ТЭ

**В.Е.Гутерман^{1,2}, И.А.Герасимова^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2}, Э.А.Зайцева¹, И.В.Канцыпа¹,
А.В.Худолей¹**

¹*Южный федеральный университет, химический факультет, 344090, Ростов-на-Дону,
ул. Зорге, д.7*

²*ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», 344090, Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова, д. 4г, к. 3б*

From synthesis control to optimization of microstructure and functional
characteristics of platinum-containing electrocatalysts for PEM FCs

**V.E.Guterman^{1,2}, I.A.Gerasimova^{1,2}, K.O.Paperzh^{1,2}, E.A.Zaitseva¹, I.V.Kantsypa¹,
A.V.Khudoley¹**

¹*Southern Federal University, Faculty of Chemistry, 344090, Rostov-on-Don, Zorge st., 7*

²*Prometheus RD LLC, 344090, Rostov-on-Don, Zhmailova st., 4g, 3b*

e-mail: guter@sfedu.ru

Платиносодержащие материалы являются базовым компонентом электрокаталитических слоев водородного электрода электролизеров, катода и анода топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ). Использование бесплатиновых катализаторов в подобных устройствах маловероятно, как минимум, в среднесрочной перспективе [1]. Высокая стоимость драгоценного металла, ограниченность его запасов в земной коре обуславливают потребность в снижении загрузки Pt в каталитических слоях. При этом активность и стабильность каталитических слоев не должны снижаться. Решение такой задачи невозможно без совершенствования способов управления дизайном слоев, без разработки новых электрокатализаторов, обладающих оптимизированным составом и микроструктурой. Последнее, в свою очередь, требует совершенствования технологий синтеза, изыскания возможностей контроля за ходом и управлением результатом процесса – составом и микроструктурой платиносодержащего катализатора.

Технологии жидкофазного синтеза широко используются для приготовления нанесенных платиносодержащих катализаторов. Известно, что состав реакционной среды и условия синтеза существенно влияют на форму наночастиц платины и ее сплавов, их размер, размерное и пространственное распределение. К сожалению, высокая концентрация реагентов, перемешивание реакционной среды и продувка через неё газов затрудняют контроль за изменением состава реакционной среды и кинетикой превращения в технологических условиях. На практике управление размером наночастиц основано скорее на стратегиях проб и ошибок, использовании определенных экспериментально найденных условий или факторов влияния, чем на направленном проектировании процесса синтеза. Нами разработана методика контроля за кинетикой

синтеза наночастиц платины и нанесенных платиноуглеродных материалов, позволяющая идентифицировать момент начала и общую продолжительность стадии нуклеации/роста зародышей металла. При этом мы полагаем, что реализация фазового превращения в условиях мгновенного механизма нуклеации и последующего роста зародышей, приводит к получению моноразмерных наночастиц, весьма эффективных в электрокатализе. В основе разработанной методики контроля лежит одновременное изучение динамики изменения окраски и редокс потенциала реакционной среды. Окраска раствора, изменяющаяся в ходе многостадийного превращения $Pt(IV) \rightarrow Pt(0)_x$, определяется составом и концентрацией различных платиносодержащих соединений. Наиболее существенно она изменяется на стадии нуклеации/роста металлических наночастиц. Изменение редокс потенциала во времени связано с изменением природы и концентрации окисленных и восстановленных форм компонентов реакционной среды.

Проведенное исследование позволило получить информацию о влиянии температуры, pH, составов атмосферы и двухкомпонентного растворителя на кинетику многостадийного превращения $Pt(IV) \rightarrow Pt(0)_x$ применительно к различным методам синтеза. В качестве примера на рисунке 1 приведены характерные зависимости, демонстрирующие изменение интенсивности трех компонент окраски раствора и редокс потенциала среды в процессе восстановления $Pt(IV)$ лимонной кислотой.

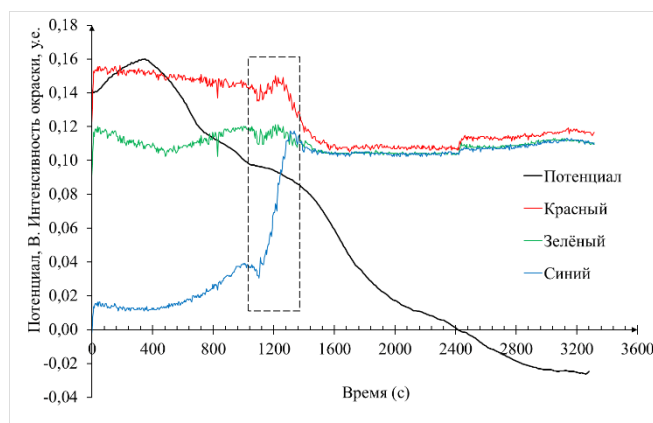


Рисунок 1. Изменение редокс потенциала и интенсивности красной, зеленой и синей компонент окраски реакционной среды в процессе восстановления $Pt(IV)$ лимонной кислотой. Температура $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, атмосфера N_2 . Потенциал приведен относительно хлоридсеребряного электрод сравнения. Отсчет времени идет с момента добавления H_2PtCl_6 в реактор.

Исследование полученных Pt/C материалов методами XRD and TEM, измерение площади их электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК), позволили оценить роль «фактора влияния» и найти корреляции между кинетикой превращения, и параметрами, характеризующими микроструктуру и электрохимическое поведение платиноуглеродных катализаторов.

Действительно, реализация синтеза в условиях быстрой нуклеации и последующего роста металлических наночастиц, способствует их моноразмерности, что приводит к получению Pt/C катализаторов с высокими функциональными характеристиками. Так, например, в результате целенаправленного изменения одного из факторов влияния ЭХАП Pt/C катализатора, полученного посредством восстановления $Pt(IV)$ муравьиной кислотой возрастает от 40 до $95\text{ м}^2/\text{г}(Pt)$.

Используя результаты кинетических исследований, мы провели синтез Pt/C катализаторов, содержащих ультрамалые моноразмерные наночастицы платины размером от 2 до 2.6 нм, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя Vulcan XC72. При уменьшении загрузки платины от 40 до 20% масс. ЭХАП полученных катализаторов изменялась от 88 до $120\text{ м}^2/\text{г}(Pt)$, в то время как для коммерческих аналогов HiSPEC4000 и HiSPEC3000 (Johnson Matthey, Ink.), ЭХАП,

соответственно, составила 65 и 85 м²/г(Pt). Значения масс-активности полученных катализаторов в РВК в 0.1 М НСlО₄ примерно в 1.5 раза превышали таковые у коммерческих аналогов. При этом скорость деградации катализаторов, оцененная по уменьшению ЭХАП в процессе многократного циклического изменения потенциала электрода в диапазоне 0.6 – 1.0 В (5000 циклов), оказалась одинаковой для коммерческих катализаторов и полученных нами образцов с одинаковой загрузкой платины (рисунок 2). Активность синтезированных нами катализаторов в РВК после стресс-теста также оказалась выше, чем у катализаторов HiSPEC. Таким образом, моноразмерность и упорядоченное распределение наночастиц платины по поверхности носителя компенсировало негативное влияние их малого размера на стабильность катализаторов, что может быть обусловлено снижением вклада Оствальдового созревания частиц в снижение ЭХАП.

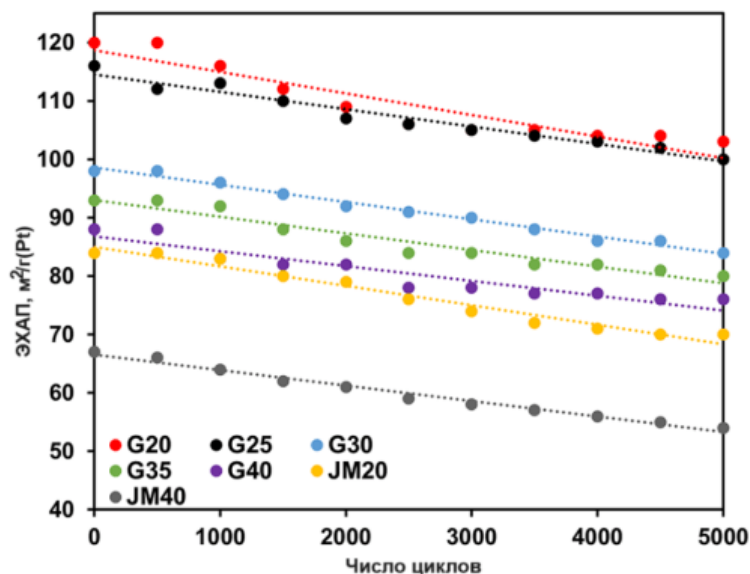


Рисунок 2. Зависимость ЭХАП Pt/C электрокатализаторов от числа циклов развертки потенциала в диапазоне значений 0.6 – 1.0 В. 0.1 М НСlО₄, Аг. 25 °С. Коммерческие катализаторы JM и синтезированные нами катализаторы G. Число в названии соответствует массовой доле платины в образце.

Проведенное исследование показало, что разработанные нами методы контроля удобны для изучения кинетики жидкофазного синтеза платиноуглеродных катализаторов как в концентрированных растворах, так и в углеродных суспензиях. Они позволяют выбрать условия, оптимальные для нуклеации/роста наночастиц платины, и тем самым улучшить управление микроструктурой образующихся электрокатализаторов. Это сделало возможным повышение ЭХАП и активности Pt/C электрокатализаторов в РВК без снижения их стабильности.

Разработанные методы контроля за кинетикой фазообразования применяются компанией ПРОМЕТЕЙ РД при производстве платиносодержащих катализаторов, не уступающих зарубежным аналогам. На наш взгляд эти методы могут быть использованы при жидкофазном синтезе различных моно- и биметаллических наночастиц, и содержащих их нанесенных материалов.

Авторы благодарят ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», резидента Сколково, за помощь в выполнении исследования.

Литература

[1] Dustin Banham, Siyu Ye «Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective», *ACS Energy Letters*, vol. 2, N3, 629–638, (2017).

Разработки энергоустановок на топливных элементах в НПК ВЭ
ФГУП «Крыловский государственный научный центр» для развития
судостроения и достижения технологического суверенитета страны

С.А.Живулько, Б.Ф.Калмыков, А.Е.Карпович, В.Н.Половинкин

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

Development of fuel cell power plants at Hydrogen R&D Branch FSUE Krylov
State Research Centre for development of the shipbuilding and the technological
sovereignty of the country

S.A.Zhivulko, B.F.Kalmykov, A.E.Karpovich, V.N.Polovinkin

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

e-mail: szhivulko@mail.ru

Уже на протяжении достаточно длительного времени в мировой энергетике идет процесс глобальной трансформации, направленный на смягчение нарастающих кризисных ситуаций в экологии. Для будущего отечественной энергетики вопрос трансформации приобретает особую актуальность также в связи с напряженной геополитической обстановкой в стране, обуславливающей необходимость принятия на государственном уровне срочных мер для снижения импортозависимости и обеспечения самодостаточности в технологиях. Одним из наиболее перспективных направлений для развития в этой области до настоящего времени остается внедрение энергетических установок (ЭУ) на твердополимерных топливных элементах (ТЭ), так как благодаря непосредственному преобразованию химической энергии водорода в электрическую они оказываются почти вдвое экономичнее традиционных ЭУ и выгодно отличаются от них практически полным отсутствием вредных выбросов в окружающую среду и бесшумностью. Вместе с тем, в нашей стране, бывшей пионером в этой области энергетике на ранней стадии ее развития (в сфере подводного кораблестроения и космической техники), внутренний рынок энергетической продукции на ТЭ все еще находится в стадии формирования. Однако все больший интерес к новым источникам энергии проявляют в том числе производители специальной техники - как пример, для продажи уже предлагаются карьерные самосвалы Китайского и Белорусского производства, серийно оснащаемые ЭУ на ТЭ.

В гражданском судостроении за рубежом ТЭ уже нашли применение при создании ЭУ для судов различного назначения, однако количество реализованных там проектов не многочисленно. Тем не менее, для России принципиально важно обеспечить полноценное присутствие на рынке передовых энергетических технологий,

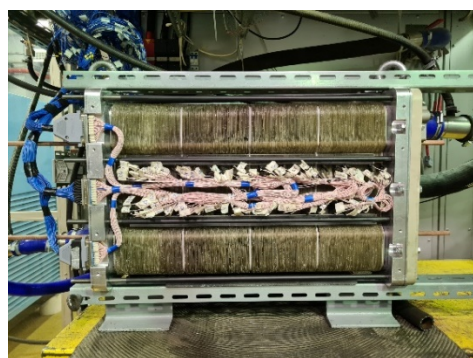
обеспечивающих полноценное участие в мировом грузовом транспортном и пассажирском морском и речном сообщении при высоких современных требованиях к экологической охране окружающей среды, что будет способствовать росту экономики и укреплению позиций страны на международном уровне.

ФГУП «Крыловский государственный научный центр», являясь одним из крупнейших мировых исследовательских центров кораблестроения и, вместе с тем, правопреемником наиболее опытного и известного в стране Головного предприятия в области корабельной водородной энергетики [1, 2], успешно продолжает реализацию ключевых проектов по водородной энергетике, имеющих высокую государственную важность для нужд развития судостроительной промышленности и достижения технологического суверенитета страны. Имеющийся у предприятия предшествующий научно-технический задел и опыт в области энергетики, формировавшийся на протяжении нескольких десятилетий, описан в докладе [2].

К настоящему времени уже завершено изготовление универсальной платформы - универсального функционального модуля (УФМ) судовой ЭУ на ТЭ с твердополимерным электролитом (см. рисунок 1а). Характеристики УФМ и его батареи ТЭ (см. рисунок 1б) находятся на уровне близком к мировому, что смогло быть достигнуто за счет освоения и внедрения новых технологий производства в кооперации с рядом специализированных отечественных предприятий. Так, например, удельная масса энергоблока УФМ составляет около 7 кг/кВт против 10,4 кг/кВт и 16,3 кг/кВт, заявленных для образцов иностранного производства РМ 600 «Proton Motor» и МТ-FCPP-40 «Nedstack» соответственно, которые также предназначены для судовых применений. При этом удельная масса изготовленной батареи ТЭ составляет 1,5 кг/кВт.



(а)



(б)

Рисунок 1. Универсальный функциональный модуль судовой ЭУ на ТЭ с твердополимерным электролитом в сборе (а) и его батарея ТЭ (б).

В том числе при создании ЭУ на ТЭ:

- разработана и апробирована технология мелкосерийного изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ) с активной поверхностью до 840 см² с использованием ламинирующего материала в периферийной области. Основной способ нанесения активных слоев на протонпроводящую мембрану – напыление каталитических «чернил». Предварительно отработка проводилась с проведением краткосрочных и длительных круглосуточных макетных испытаний МЭБ с активной площадью 25 см², 245 см² и 840 см²;

- освоены технологии мелкосерийного изготовления биполярных холодильных камер (БХК) из нержавеющей стали с защитными покрытиями с площадью активной поверхности до 840 см². В ходе модельных и макетных испытаний проведены исследования покрытий нержавеющей стали на основе золота, нанесенные разными методами. Результаты показали, что применение покрытия в БХК может позволить снизить величину контактного сопротивления по сравнению со сталью без покрытия в 3÷5 раз и повысить вольтамперные характеристики МЭБ.

Анализ вольт-амперной характеристики (см. рисунок 2), полученной при испытаниях батареи ТЭ, подтвердил ее соответствие проектным параметрам и выявил потенциальную возможность выработки повышенной электрической мощности. Прогнозируемая часть характеристики показана на рисунке 2 пунктирной линией.

На АО «Зеленодольский завод имени А.М. Горького» завершается строительство прогулочно-экскурсионного судна проекта 00393 (бюро-проектант - ЦКБ «Балтсудопроект») с обеспечением монтажа на нем УФМ. Впоследствии заправку водородом бортовой баллонной системы хранения при проведении испытаний судна планируется осуществлять от береговой заправочной станции, позволяющей генерировать водород из воды методом электролиза.

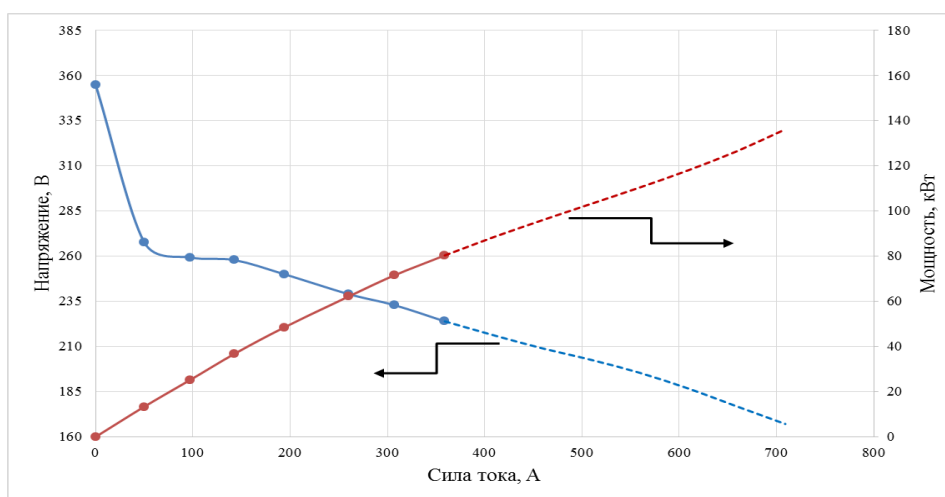


Рисунок 2. Вольт-амперная характеристика батареи ТЭ (без избыточного давления, 100 % отн. влажность, 55 °С).

Для решения стратегически важных задач в сфере судостроения рассматриваются различные варианты дальнейшего развития проекта по созданию УФМ. Так, например, в обеспечение развития решения межправительственной группы по Байкалу под председательством Левитина Игоря Евгеньевича о создании на озере Байкал инфраструктуры, необходимой для развития круизного пассажирского судоходства с учетом экологических требований, прорабатывается применение экологически чистого транспорта. Подписано соглашение о сотрудничестве, на основании которого с непосредственным участием ФГУП «Крыловский государственный научный центр» рассматривается вопрос серийного строительства проектов водородных прогулочных судов с оснащением их ЭУ на ТЭ. При этом серийное производство ЭУ на ТЭ с проведением их приемо-сдаточных испытаний может быть организовано на объекте опытно-экспериментальной базы во ФГУП «Крыловский государственный научный центр». Опытно-экспериментальная база, достраиваемая под патронажем Министерства промышленности и торговли Российской Федерации в непосредственной близости от Санкт-Петербурга, позволит в ближайшие 3-5 лет осуществить рывок в научно-техническом прогрессе всем участникам отрасли Водородной энергетики в России, как в научном так и в производственном планах.

Вопрос достижения технологического суверенитета в части сырья и материалов для МЭБ и создания на отечественной элементной базе энергомодулей-платформ низкотемпературных энергоустановок киловаттного и мегаваттного классов, предназначенных также для нужд транспортной и распределенной стационарной энергетики, остается открытым, однако должен будет решаться при соответствующей Государственной поддержке в кооперации специализированных и располагающих опытом предприятий. Предстоит осуществить переход от имеющегося лабораторного к промышленному уровню разработки технологий создания сырья и материалов.

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, Черногловка, 20–23 июня 2022 года. – Черногловка: Издательство Черногловка, 2022. – P. 92-94. – DOI 10.26201/ISSP.2022/FC.33.

Первый в мире источник тока на основе процесса восстановления хлората

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

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черногловка, Россия*

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

The very first example of a power source based on chlorate reduction process

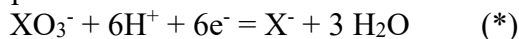
D.V.Konev^{1,2}, O.I.Istakova¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2}

¹*FRC of Problems of Chemical Physics & Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

e-mail: dkfrvzh@yandex.ru (Д.В. Конев), mivo2010@yandex.com (М.А. Воротынцев)

Проточные редокс-батареи на основе восстановления галогенатов:



как катодного процесса обладают важными потенциальными достоинствами [1]. В частности, теоретические величины их удельной редокс-емкости для насыщенного водного раствора LiClO₃ очень велики: 1580 Ah/kg, or 3100 Ah/dm³ раствора при комнатной температуре благодаря его высокой растворимости и 6-электронного процесса восстановления. Его комбинация с реакцией окисления водорода на аноде дает 1.45 V для ЭДС и около 1150 Wh/dm³ для теоретической оценки плотности энергии батареи H₂-LiClO₃ (при давлении в 700 atm для источника H₂).

Тем не менее, источники тока на основе хлоратов *никогда ранее* не были описаны в литературе, поскольку хлорат-анион не проявляет какой-либо электроактивности в нужном интервале потенциалов даже на специально модифицированных электродах.

Способ преодоления этой трудности мог бы быть основан на использовании редокс-медиаторного цикла, где Ох-компонент редокс-пары восстанавливается на катоде до ее Red-формы, тогда как этот продукт реагирует химически внутри фазы раствора с *основным окислителем* (ClO₃⁻) с регенерацией Ох-формы, которая может снова участвовать в электродной реакции (EC' механизм). Такой подход имеет серьезный недостаток: для этого механизма протекающий ток пропорционален объемной концентрации Ох-компонента, так что разрядное устройство должно иметь дополнительный резервуар для его хранения (помимо резервуара для раствора хлората).

Нами было открыто альтернативное решение этой проблемы на примере аналогичного процесса восстановления бромата по реакции (*) при X = Br [2]. Оказалось, что ток за счет этого процесса может достигать очень больших величин благодаря *автокаталитическому редокс-медиаторному циклу*, состоящему из двух этапов: Br₂ + 2e⁻ = 2Br⁻ на катоде, BrO₃⁻ + 5Br⁻ + 6H⁺ = 3Br₂ + 3H₂O внутри фазы раствора – даже при *пренебрежимо низкой объемной концентрации молекулярного брома Br₂*.

Согласно анализу литературных данных, проведенному до начала наших экспериментов, могут проходить оба этапа аналогичного редокс-медиаторного механизма для соединений хлора: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ на катоде, $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ внутри фазы раствора, однако константа скорости химической стадии (реакции конпропорционирования между хлорат- и хлорид-анионами) *на несколько десятичных порядков величины меньше, чем для соединений брома*. Это означает, что этот механизм не может обеспечить прохождения достаточно сильного тока для соединений хлора.

При таком пессимистическом априорном прогнозе совершенно неожиданным явился результат наших экспериментальных исследований процесса восстановления хлората при достаточно высокой кислотности раствора. Оказалось, что этот процесс может проходить со скоростью, вполне достаточной для его использования в источниках тока, причем *без добавления в раствор Ох-компонента какой-либо посторонней редокс-пары*. Было показано [3], что трансформация хлората проходит снова посредством *автокаталитического редокс-медиаторного цикла*, однако в этом случае ключевую роль играет *диоксид хлора* ClO_2 , который накапливается до высокой концентрации при средних степенях прохождения процесса, тогда как конечным продуктом является в основном Cl^- - в соответствии с глобальным уравнением процесса (*) при $X = \text{Cl}$.

Тестирование изготовленных нами образцов водородно-хлоратных разрядных ячеек (H_2ClO_3^- MEA cells) [4] показали, что для начального состава раствора: 1М NaClO_3 + (4-6)М H_2SO_4 плотность тока разряда может достигать при комнатной температуре примерно 0,8 А/см², фарадеевская эффективность глобального процесса (*) от 90% до 99%, степень преобразования химической энергии в электрическую от 44 % до 48 %, максимальная удельная мощность от 290 до 400 мВт/см² (до 500 мВт/см² при 50°C, средняя удельная мощность во время процесса разряда от 145 до 350 мВт/см². Наиболее высокие характеристики устройства наблюдались для 5М H_2SO_4 .

In operando (во время функционирования системы) контроль посредством спектроскопии в УФ-видимом диапазоне показал, что концентрация диоксида хлора ClO_2 постепенно возрастает во время начального этапа функционирования ячейки – с достижением его максимальной концентрации, которая составляет значительную долю начальной концентрации хлората и сильно зависит от концентрации кислоты, после чего начинается монотонный спад вплоть до его нулевого уровня к концу процесса. Эти данные подтверждают ключевую роль ClO_2 в прохождении редокс-медиаторного цикла, за счет которого происходит превращения хлората в хлорид по схеме (*).

Авторы благодарят РФФ за финансовую поддержку (грант РФФ 23-13-00428).

Литература

- [1] Yu.V. Tolmachev, A. Pyatkovskiy, V.V. Ryzhov, D.V. Konev, M.A. Vorotyntsev // J. Solid State Electrochem., 2015, 19(9), 2711-2722.
- [2] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, D.V. Konev // Pure Applied Chemistry, 2017, vol. 89, № 10, 1429—1448.
- [3] D.V. Konev, O.A. Goncharova, Yu.V. Tolmachev, M.A. Vorotyntsev // Russ. J. Electrochem., 2022, 58, n. 11, 978-988.
- [4] D.V. Konev, O.I. Istakova, E.A. Ruban, A.T. Glazkov, M.A. Vorotyntsev // Molecules, 2022, 27, n. 17, 5638.

Разработки ВятГУ в области твердооксидных топливных элементов

А.В. Кузьмин

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

Developments of VyatSU in the field of solid oxide fuel cells

A.V. Kuzmin

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

e-mail: h2@vyatsu.ru

Важнейшей задачей настоящего времени является переход к новым высокоэффективным технологиям генерации электроэнергии. 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 энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут занять широкий сегмент рынка источников электроэнергии в области стационарных и мобильных применений различного 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, доступных технологий изготовления единичных топливных элементов и других компонентов энергоустановок, позволяющих обеспечить их высокие удельные характеристики, длительный ресурс работы и приемлемую рыночную стоимость.



Рисунок 1 – Экспериментальные образцы трубчатых ТОТЭ.

В настоящем докладе представлены 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. Рассмотрены основные факторы, лимитирующие высокую производительность и длительный срок службы таких устройств, а также качество, технологичность и себестоимость их изготовления.

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».

Удельная электропроводность и механические свойства кристаллов
частично стабилизированного диоксида циркония

**Е.Е.Ломонова¹, М.А.Борик¹, Б.Е.Комаров¹, А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына²,
Ф.О.Милович^{1,3}, В.А.Мызина¹, А.А.Реу¹, Н.Ю.Табачкова^{1,3},
А.С.Числов^{1,3}, Д.М.Захаров^{1,3}**

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

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

³*Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 119049
г. Москва, Ленинский пр., 4.*

Electrical conductivity and mechanical properties of partially stabilized zirconia
crystals

**E.E.Lomonova¹, M.A.Borik¹, B.E.Komarov¹, A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna²,
F.O.Milovich^{1,3}, V.A.Myzina¹, A.A.Reu¹, N.Yu.Tabachkova^{1,3},
A.C.Chisiov^{1,3}, D.M.Zakharov^{1,3}**

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow 119991, Vavilova st. 38, Russia*

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

³*National University of Science and Technology MISIS, Moscow 119049 Leninskii pr. 4,
Russia*

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Твердые электролиты с кислородно-ионной проводимостью на основе диоксида циркония широко используются в различных электрохимических устройствах. Материал твердого электролита может быть получен в виде керамики, пленок и монокристаллов. Для достижения высокой эффективности работы ТОТЭ в современных конструкциях ячеек используются тонкие функциональные слои (анод, катод, электролит), толщина которых может составлять ~10 – 150 мкм. Для длительной надежной работы устройства, а также масштабирования твердооксидных топливных элементов и электролизеров, важным требованием к характеристикам его компонентов является механическая прочность.

Как электропроводность твердых электролитов на основе диоксида циркония, так и механические свойства такие, как: микротвердость, трещиностойкость, прочность, существенно зависят от структуры твердого раствора, определяемой видом и концентрацией, а также числом введенных стабилизирующих оксидов.

Диоксид циркония имеет несколько полиморфных модификаций. При введении в диоксид циркония оксидов редкоземельных элементов, иттрия, скандия, оксидов щелочноземельных металлов, образуются твердые растворы, которые в зависимости от концентрации вводимых стабилизирующих оксидов могут сохранить либо тетрагональную ($t - P4_2/nmc$), либо кубическую структуру ($c - Fm3m$) вплоть до комнатной температуры. Отсутствие деструктивного тетрагонально-моноклинного перехода позволяет использовать эти материалы для практических применений. При недостаточном количестве стабилизирующего оксида в твердом растворе сохраняется моноклинная фаза, а высокие концентрации стабилизирующего оксида приводят к образованию однофазного кубического твердого раствора. Между этими концентрациями лежит концентрационная область стабилизирующих оксидов, позволяющая получать тетрагональные твердые растворы. Такие растворы, как правило, не являются однофазными и состоят из двух тетрагональных фаз с различным содержанием стабилизирующего оксида и разной степенью тетрагональности. Одна из тетрагональных фаз (t) способна испытывать тетрагонально-моноклинный переход под действием различных факторов, например, при механическом воздействии, в атмосфере повышенной температуры и влажности и т.д, и называется трансформируемой тетрагональной фазой. А вторая тетрагональная фаза (t') имеет меньшую степень тетрагональности и не испытывает фазового превращения в моноклинную фазу, и называется нетрансформируемой. И наконец, при концентрациях близких к концентрации, необходимых для однофазных кубических твердых растворов, может образовываться и однофазный тетрагональный твердый раствор со структурой t'' -фазы. Концентрационные границы различных фаз и фазовые соотношения определяются видом используемых стабилизирующих оксидов.

В работе, методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле, были выращены тетрагональные кристаллы бинарных $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$, и трехкомпонентных систем $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_x$ где $R = Y, Gd, Sm, Yb, Sc$. Проведено исследование фазового состава, структуры, электропроводности, трещиностойкости и микротвердости полученных кристаллов. Для исследования использовались методы рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, импедансной спектроскопии и индентирования. Получены концентрационные зависимости исследованных характеристик кристаллов. Показано, что увеличение концентрации стабилизирующего оксида в пределах области существования тетрагональных твердых растворов приводит к уменьшению количества трансформируемой t -фазы и уменьшает значение трещиностойкости кристаллов. При этом наблюдается уменьшение размеров двойников и увеличение дефектности структуры, что сопровождается незначительным уменьшением электропроводности тетрагональных твердых растворов. Установлено, что увеличение значений трещиностойкости и уменьшение высокотемпературной электропроводности тетрагональных твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ наблюдается в ряду $Yb_2O_3 \rightarrow Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$, при сравнимых концентрациях стабилизирующих оксидов. Показано, что проводимость всех исследованных кристаллов превышает 0,01 См/см при температуре 1173 К и соответствует требованиям, предъявляемым к электролитическим мембранам по удельной электропроводности. Наибольшей проводимостью обладают тетрагональные твердые растворы с высокой концентрацией стабилизирующего оксида, имеющие структуру t'' -фазы. Аналогичные зависимости механических свойств и электропроводности от структуры тетрагональных кристаллов характерны и для тройных систем $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_x$ где $R = Y, Gd, Sm, Yb, Sc$.

Показано, что дополнительное введение в твердые растворы бинарных систем Sc_2O_3 приводит к увеличению проводимости тетрагональных кристаллов почти в 2 раза.

Разработка микротрубчатых ТОТЭ

**А.П.Немудрый, М.П.Попов, Е.С.Тропин, Е.Ю.Лапушкина, В.П.Сивцев,
Р.Д.Гуськов**

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

Development of microtubular SOFCs

A.P.Nemudry, M.P.Popov, E.S.Tropin, E.Yu.Lapushkina, V.P.Sivcev, R.D.Guskov

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

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

В последние годы усилия мирового сообщества направлены на повышение эффективности использования углеводородного топлива и энергосбережение, в том числе на переход от централизованной энергетики к распределенной [1]. В этом отношении топливные элементы (ТЭ), способные эффективно преобразовывать энергию топлива непосредственно в электрическую энергию с высоким КПД, а также возможность их размещения непосредственно у потребителя, привлекают все большее внимание. Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является гибкость в выборе топлива, включая возможность использования традиционных углеводородов, а также практически полное отсутствие благородных металлов

В настоящее время доступны два основных типа ТОТЭ: планарные и трубчатые. Планарные ТОТЭ имеют оптимальную конструкцию, обеспечивающую наименьшее сопротивление и, следовательно, более высокую удельную мощность. Однако с точки зрения скорости запуска, простоты герметизации и стабильности при термоциклировании предпочтительными являются трубчатые ТОТЭ. Удельную мощность трубчатых ТОТЭ можно существенно увеличить за счет уменьшения внешнего диаметра ячеек до нескольких миллиметров. Топливные элементы этого типа выделяют в отдельный тип микротрубчатых ТОТЭ (МТ-ТОТЭ). Первые МТ ТОТЭ были разработаны в 1990-х годах [2]. Исследования показали, что компактность, высокая удельная мощность и быстрый запуск делают МТ-ТОТЭ перспективными автономными портативными электрогенераторами, отвечающими потребностям современного общества [3].

В ИХТТМ СО РАН ведутся работы по созданию единичных микротрубчатых анод поддерживаемых ТОТЭ. В докладе будут приведены сравнительные характеристики микротрубчатых анодных подложек состава NiO/10YSZ (60/40), полученных разными способами: экструзией с фазовой инверсией, фазовой инверсией при замораживании и методом окунания. На рисунке 1а и таблице 1 приведены последовательность и состав слоев, наносимых на анодную подложку. На рисунке 1б приведены фотография МТ ТОТЭ в различной стадии готовности и микрофотография МТ ТОТЭ на сломе.

Таблица 1. Состав нанесенных слоев

Анодная подложка (Support)	NiO/10YSZ: (60/40)
Анодный функциональный слой (AFL)	NiO/10YSZ: (40/60)
Электролитный слой (EL)	Zr _{0.9} Y _{0.1} O _{1.95} (10YSZ)
Буферный слой (BL)	Ce _{0.9} Sm _{0.1} O _{1.95} (SDC)
Катодный функциональный слой (CFL)	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.75} Fe _{0.2} Mo _{0.05} O _{3-δ} (BSCFM5) BSCFM5/SDC: (60/40)
Катодный токосъемный слой (CCCL)	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} (LSCF)

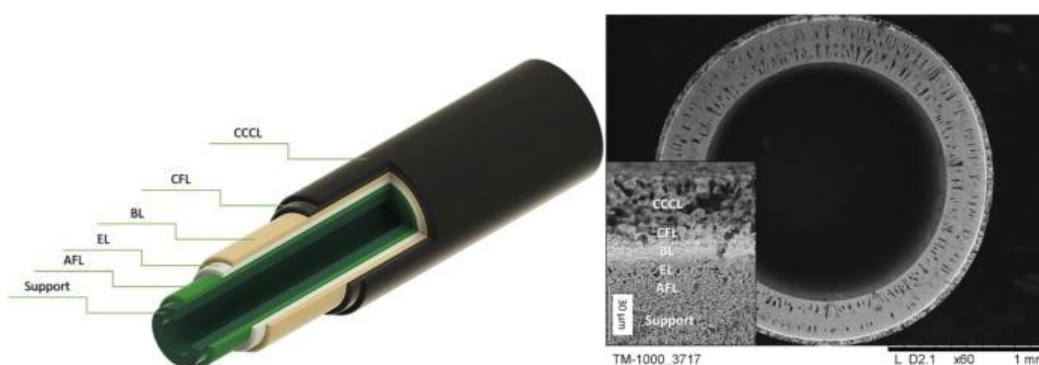


Рисунок 1. (а) – последовательность слоев в МТ ТОТЭ; (б) - микрофотография МТ ТОТЭ на сломе.

Одной из основных характеристик, определяющих мощность МТ ТОТЭ является потери на катоде, которые состоят из омического и поляризационного сопротивлений. Для минимизации потерь предложено использовать в качестве катодного функционального слоя, непосредственно контактирующего с электролитом, материал, обладающий максимальными скоростями кислородного обмена с газовой фазой. Для этого были проведены сравнительные исследования кинетики кислородного обмена на катодных материалах, традиционно используемых в ТОТЭ и разработанных в ИХТТМ СО РАН. Для определения материала катодного токосъемного слоя были проведены измерения электропроводности и отобраны материалы с минимальным омическим сопротивлением. Перспективность данного подхода продемонстрирована на рис. 2.

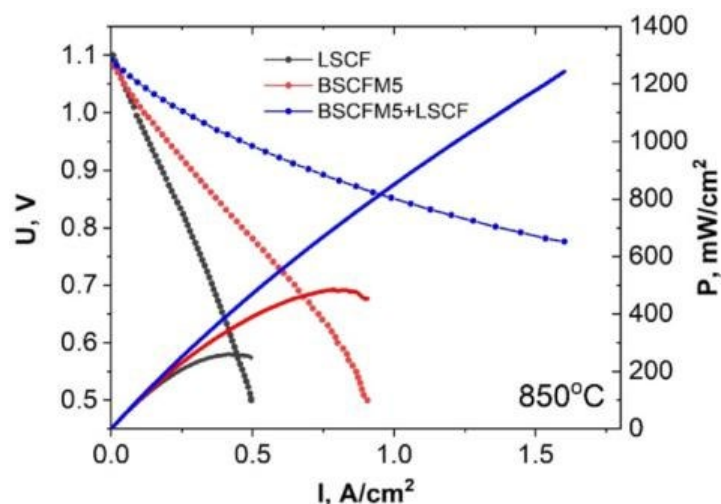


Рисунок 2. Вольтамперные характеристики МТ ТОТЭ с различной комбинацией катодных материалов: 1- LSCF одновременно в качестве КФС и КТС, 2- BSCFM5 одновременно в качестве КФС и КТС и 3 – (BSCFM5 – КФС) + (LSCF – КТС).

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №21-79-30051.

Литература

- [1] Mahyar Kamali Saraji, Dalia Streimikiene «Challenges to the low carbon energy transition: A systematic literature review and research agenda», *Energy Strategy Reviews*, 49 101163-101183 (2023).
- [2] K. Kendall, G. Sales “A rapid heating ceramic fuel cell”, *Ceramics in energy applications*, Institute of Energy, London (1994).
- [3] Z. Xuebai, J. Yingmin, L. Dong, X. Yueping, “A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, 506, 230135 (2021).

Структурированные катализаторы для приложений водородной энергетики

В.Н.Рогожников, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин

*ИК СО РАН, 630060, Новосибирск, Новосибирская область, пр. Академика
Лаврентьева, 5*

Structured catalysts for production

V.N.Rogozhnikov, P.V.Snytnikov, D.I.Potemkin

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

mail: rvn@catalysis.ru

Доклад посвящён результатам выполненных и продолжающихся работ в Институте катализа СО РАН, которые направлены на разработку различных структурированных катализаторов, их методов синтеза, охарактеризации различными физико-химическими методами и применению в процессах, связанных с водородной энергетикой, в первую очередь получения синтез-газа из различных источников: природного газа, пропан-бутановых смесей (сжиженных углеводородных газов – СУГ), спиртов (в первую очередь этанола и бутанола, как перспективных носителей водорода с точки зрения возобновляемых растительных источников), жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Предложены подходы по изготовлению катализаторов для последующей очистки (дожига) анодных газов от неутилизованных в ТОТЭ монооксида углерода, водорода и метана.

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

В качестве исходных подложек (первичного носителя) предложены различные материалы на металлической основе – вспененные металлы, сетки, фольга. В качестве

сплава предлагается использовать фехралевый сплав, который обладает высокой температурой плавления и теплопроводностью, благодаря которой можно нивелировать температурные неоднородности, возникающие на поверхности катализатора в процессах паровой, автотермической конверсии или парциального окисления исходного топлива, которые возникают из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта исследуемых реакций. Для последующего нанесения носителя активного компонента предложено использовать промежуточный (защитный) слой оксида алюминия с высокими адгезионными свойствами и развитой удельной поверхностью. Слой оксида алюминия может быть получен путем выращивания на поверхности металлической подложки кристаллов гидроксида алюминия, который, в зависимости от температуры термической обработки может переходить в фазы η - Al_2O_3 или θ - Al_2O_3 . Таким образом, использование промежуточного слоя оксида алюминия позволяет добиваться высокой адгезии с металлической подложкой, высокой механической прочности и термической стойкости покрытия в высокотемпературных реакционных условиях. Получаемое покрытие не является однородным (т.е. формируется не в виде сплошной пленки, покрывающей всю поверхность подложки), а представлено игольчатой структурой кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 мкм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. За счет такой структуры, получаемое покрытие, по сути, является подвижным и при термическом расширении металлической подложки кристаллы оксида алюминия перемещаются друг относительно друга без нарушения связей с металлом. При охлаждении процесс идет в обратном направлении и при этих расширениях-и сжатиях кристаллы оксида алюминия не сталкиваются и не нарушают целостность покрытия. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как промежуточный носитель для нанесения слоя твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий), который выступает в качестве носителя активного компонента и является эффективным в ряде процессов, связанных с конверсии исходных топлив в синтез газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWUR-2024-0033

Новые углеродные материалы для электрохимических систем генерации и накопления энергии

Н.В.Смирнова, Д.В.Чернышева, В.А.Клушин, Д.А.Токарев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения 132

New carbon materials for electrochemical energy generation and storage systems

N.V.Smirnova, D.V.Chernysheva, V.A.Klushin, D.A.Tokarev

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Russia

e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Широкий спектр возможного применения углеродных материалов (УМ) в электрохимических системах генерации и накопления энергии обуславливает необходимость разработки технологии, позволяющей получать материалы с определенной морфологией и составом в зависимости от сферы их практического использования [1]. Уникальной особенностью УМ является возможность их получения из растительного сырья, продуктов и даже отходов его первичной переработки. Особый интерес представляет возможность сохранения молекулярной сложности исходного природного соединения в готовом УМ в процессе термохимической конверсии, а также сохранение или преобразование 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.

В работе рассмотрены перспективы получения УМ из отходов химической переработки растительного сырья в 5-гидроксиметилфурфурол – твердых [2] и жидких [3] гуминов и применения их в суперконденсаторах и топливных элементах. Другим источником углеродсодержащего сырья являются отходы переработки сахарной свеклы [4]. В качестве биотemplates для получения углеродных волокон могут быть использованы грибы (*Fomes fomentarius*) [5]. Установлены корреляции между составом сырья, условиями получения и структурными и электрохимическими свойствами полученных углеродных материалов в суперконденсаторах.

Литература

- [1] Chernysheva D.V., Smirnova N.V., Ananikov V.P., Recent Trends in Supercapacitor Research: Sustainability in Energy and Materials. *ChemSusChem*, 2024.
- [2] Chernysheva, D.V., Chus, Y.A., Klushin, et al. Sustainable Utilization of Biomass Refinery Wastes for Accessing Activated Carbons and Supercapacitor Electrode Materials *ChemSusChem*, 2018, **11** (20).
- [3] Chernysheva, D.V., Sidash, E.A., et al. "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*, 2023, **16**(8).
- [4] Chernysheva, D.V., Konstantinov, M.S., et al. Tuning Sugar Biomass Waste Conversion for the Preparation of Carbon Materials for Supercapacitors and Catalysts for Oxygen Reduction. *Energy Technology*, 2023, **11**(3).
- [5] Chernysheva, D.V., Konstantinov, M., et al. Fomes fomentarius as a Bio-Template for Heteroatom-Doped Carbon Fibers for Symmetrical Supercapacitors. *Symmetry* 2023, **15**.

Реактивное дуальное магнетронное осаждение YSZ пленок распылением
Zr и Y мишеней

А.А.Соловьев, А.В.Шипилова, С.В.Работкин

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

Reactive dual magnetron deposition of YSZ films by sputtering of Zr and Y
targets

A.A.Solovyev, A.V.Shipilova, S.V.Rabotkin

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

e-mail: andrewsol@mail.ru

На сегодняшний день достигнуты большие успехи в области получения тонких пленок электролита ТОТЭ методом магнетронного распыления [1]. При этом пленки $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-δ}$ (8YSZ) в основном получают либо методом ВЧ магнетронного распыления оксидных катодов (мишеней), либо методом реактивного распыления металлических Zr-Y мишеней в атмосфере аргона с кислородом. Применение ВЧ распыления связано с рядом трудностей (дорогостоящее оборудование, сложность изготовления оксидных мишеней, особенно большого размера). Поэтому масштабирование ВЧ метода затруднено. Метод реактивного распыления металлических Zr-Y мишеней более соответствует требованиям промышленного производства.

Получение пленок YSZ с содержанием Y_2O_3 8 мол. % происходит распылением металлических мишеней Zr-Y с атомным соотношением Zr:Y, близким к 85:15 (или весовым соотношением 92:8). Однако состав осажденной пленки не всегда соответствует ожидаемому [2]. Иногда наблюдается отличие характеристик YSZ электролита, полученного распылением Zr-Y сплавных катодов различных производителей. Это может быть связано с фактическим несоответствием содержания Y в распыляемой мишени с заявленным составом. Решением этой проблемы может быть распыление однокомпонентных катодов из Zr и Y. При этом содержание Y_2O_3 в осаждаемой пленке можно регулировать мощностью Y магнетрона и при необходимости получать пленки с разным молярным содержанием Y_2O_3 .

Целью данной работы было получение пленок YSZ реактивным распылением Zr и Y мишеней и сравнение их характеристик с YSZ электролитом, полученным распылением $Zr_{0,85}Y_{0,15}$ мишеней.

Использовался метод дуального магнетронного распыления, при котором два одинаковых магнетрона подключены к одному источнику питания. В зависимости от полярности приложенного напряжения мишени магнетронов поочередно выполняют роль катода и анода в разрядной системе. Для питания магнетронов использовался источник электропитания APEL-M-10DUHPP-1500 производства ООО «Прикладная электроника» (г. Томск) с асимметричными импульсами электропитания. Последние позволяют регулировать мощность на каждом магнетроне по отдельности, что дает возможность получать пленки различного состава. Во всех экспериментах мощность Zr магнетрона составляла 1 кВт, длительность импульсов составляла 11 мкс, частота следования 30 кГц. Процесс осаждения пленок был реализован при суммарном давлении Ar и O₂ в вакуумной камере 0,3 Па.

Соотношения мощностей Zr и Y магнетронов, соответствующие им рабочие значения напряжения и тока, а также содержание Y₂O₃ в пленке, определенное методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), приведены в Таблице 1. Видно, что при увеличении мощности Y магнетрона со 150 до 700 Вт, содержание Y₂O₃ в пленке увеличивается с 4 до 13 мол. %. Содержание ~8,4 мол. % Y₂O₃ в YSZ пленке было получено при соотношении мощностей $P_{Zr}/P_Y = 1000/300$ (Образец № 2, Таблица 1). Скорость осаждения YSZ пленок находилась в диапазоне 500–600 нм/ч.

Таблица 1. Параметры осаждения пленок YSZ.

	P_{Zr}/P_Y , Вт	Y ₂ O ₃ , мол. %	U_{Zr} , В	I_{Zr} , А	$I_{Zr\text{ умн}}$, А	U_Y , В	I_Y , А	$I_{Y\text{ умн}}$, А
1	1000/150	4	651	1,52	15	259	0,57	4
2	1000/300	8,4±0.5	571	1,72	15	287	1,03	5
3	1000/400	9,3±0.6	570	1,75	15	310	1,3	7
4	1000/500	11.6±0.5	577	1,7	15	331	1,5	8
5	1000/700	13	598	1,65	15	354	1,97	15

где I_{Zr} , U_{Zr} , P_{Zr} – ток, напряжение и мощность Zr магнетрона; I_Y , U_Y , P_Y – ток, напряжение и мощность Y магнетрона; I_{Zr} и I_Y – средние за период значения тока; $I_{Zr\text{ умн}}$ и $I_{Y\text{ умн}}$ – максимальные значения тока в импульсе.

Общепринято, что наибольшей ионной проводимостью обладают пленки 8YSZ. Однако, как утверждают Lim и др. в [3], для использования в качестве электролита ТОТЭ подходят пленки YSZ, содержащие от 8 до 10 мол. % Y₂O₃, поскольку нет заметной разницы в ионной проводимости нанокристаллических пленок YSZ с содержанием Y₂O₃ 8,7 мол. % и 9,9 мол. %. Учитывая эти данные, дальнейшие исследования были проведены для образцов с YSZ пленками, осажденными в режимах №№ 2–4 (Табл. 1). Пленки YSZ толщиной около 5 мкм были нанесены на NiO/YSZ аноды (Kceracell Co., Корея) диаметром 20 мм. На их основе были изготовлены единичные топливные элементы (ТЭ) путем нанесения La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ (LSC) катода методом трафаретной печати.

Результаты измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и спектров импеданса ТЭ представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры ТОТЭ с YSZ электролитом, нанесенным методом дуального магнетронного распыления однокомпонентных Zr и Y мишеней, а также $Zr_{0,85}Y_{0,15}$ мишени.

Мишень	P_{Zr}/P_Y , Вт	Параметры ТОТЭ	
		800°C	700°C

			OCV, В	P_{max} , мВт/см ²	R_{ohm} , Ом·см ²	P_{pol} , Ом·см ²	OCV, В	P_{max} , мВт/см ²	R_{ohm} , Ом·см ²	P_{pol} , Ом·см ²
Zr и Y	№4	1000/500	1,0	367	0,31	0,58	1,006	130	0,49	3,45
	№3	1000/400	1,09	700	0,19	0,55	1,1	257	0,32	1,61
	№2	1000/300	1,06	868	0,09	0,47	1,08	230	0,14	2,25
Zr _{0,85} Y _{0,15}		700/700	1,03	498	0,1	0,53	0,89	104	0,18	2,55

где OCV – напряжение разомкнутой цепи, P_{max} – максимальная плотность мощности, R_{ohm} and P_{pol} – омическое и поляризационное сопротивление ТЭ, определенные из спектров импеданса.

Анализ ВАХ показывает, что напряжения разомкнутой цепи ТЭ №2 и №4 были немного ниже теоретического значения и составляли 0,89–1,1 В. Это может свидетельствовать о не идеальной газоплотности электролита. Наибольшую плотность мощности 868 мВт/см² и наименьшее омическое сопротивление 0,09 Ом·см² при температуре 800°C имеет ТЭ №2 с электролитом, содержащим 8,4 мол. % Y₂O₃.

На рис. 1 приведено СЭМ изображение поперечного излома и поверхности 8,4YSZ электролита. Электролит имеет плотную структуру и хорошую адгезию к анодной подложке. Поверхность электролита имеет зернистую структуру с размером зерна 200–500 нм.

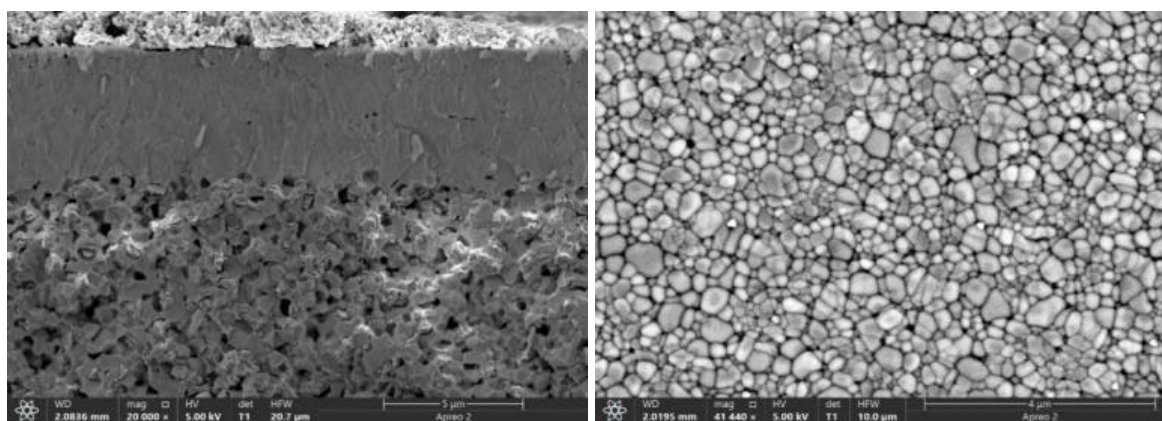


Рисунок 1. СЭМ изображения 8,4YSZ электролита. Слева – скол ТОТЭ, справа – поверхность электролита.

Для сравнения в Таблице 2 представлены результаты испытания ТЭ с YSZ электролитом, нанесенным дуальным распылением Zr_{0,85}Y_{0,15} мишеней производства ООО «Гирмет» (Россия). На каждый из магнетронов подавалось одинаковая мощность по 700 Вт. Был определен элементный состав Zr_{0,85}Y_{0,15} мишеней и YSZ пленок, полученных распылением этих мишеней. Энергодисперсионный анализ показал, что отношение Zr/Y равно 82/18 ат. %, что соответствует содержанию 10 мол. % Y₂O₃. Содержание Y₂O₃ в электролите, определенное методом ЭДС, оказалось равным ~9,5±0,2 мол. %. Повышенное содержание Y₂O₃, по-видимому, и объясняет более низкие значения плотности мощности у ТЭ с электролитом, нанесенным распылением Zr_{0,85}Y_{0,15} мишеней (см. Таблицу 2).

Таким образом, подтверждена перспективность реализованного способа получения пленок YSZ методом дуального реактивного магнетронного распыления однокомпонентных Zr и Y мишеней.

Литература

- [1] Y. Pan, J. Wang, Z. Lu, R. Wang, Z. Xu, “A review on the application of magnetron sputtering technologies for solid oxide fuel cell in reduction of the operating temperature.”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.50, pp.1179-1193 (2024).
- [2] S. Hong, D. Lee, Y. Lim, J. Bae, Y.-B. Kim, “Yttria-stabilized zirconia thin films with restrained columnar grains for oxygen ion conducting electrolytes.”, *Ceram. Int.*, vol.42, N15, pp. 16703-16709 (2016).
- [3] Y. Lim, S. Hong, J. Bae, H. Yang, Y.B. Kim, “Influence of deposition temperature on the microstructure of thin-film electrolyte for SOFCs with a nanoporous AAO support structure.”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 10199–10207 (2017).

Метод высокотемпературной магнетохимии для интерпретации
электротранспортных свойств оксидных материалов

А.Ю.Сунцов¹, Д.А.Шишкин², Б.В.Политов¹

¹*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Первомайская, д.91*
²*ИФМ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Софьи Ковалевской,
д.18*

A method of high-temperature magnetochemistry for the interpretation of
electrotransport properties of oxide materials

A.Yu.Suntsov¹, D.A.Shishkin², B.V.Politov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovsk region,
Pervomayskaya, 91*
²*Institute of Metal Physics UB RAS, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, S. Kovalevskaya, 18*

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

Актуальные запросы общества к повышению экологичности, эффективности и безопасности производства электроэнергии формируют круг наиболее перспективных направлений развития науки и современной техники. Заметная роль здесь отводится разработке эффективных энергоустановок, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые должны обладать высоким ресурсом и восприимчивостью к различным видам газообразного топлива. Основными функциональными элементами таких устройств являются сложные оксиды, способные активно реагировать с газовой фазой, поддерживая стабильность кристаллической структуры и фазового состава. Такие оксидные материалы, вступающие в электрохимическую реакцию, исполняют роль электродов и обладают смешанной проводимостью. Кроме того, в технологии ТОТЭ используется коллекторный слой, состоящий также из сложного оксида и выполняющий функции токосъема и/или токоподвода. [1]

Общим свойством, объединяющим перечисленные выше материалы, является электронная проводимость, уровень которой определяется концентрацией и

подвижностью носителей заряда. В основном, такие соединения представлены сложными оксидами щелочноземельных и/или редкоземельных элементов, а также 3d металлов, ответственных за электроперенос. Известно, что ионы переходных металлов восприимчивы к изменению температуры: легко меняют степень окисления при удалении кислорода из оксида, а также допускают внутренние электронные переходы, известные в литературе как процессы диспропорционирования. Таким образом, структура электронных дефектов представляет собой сложную систему, которая допускает различные сценарии переноса заряда, сменяющие друг друга при изменении температуры. Кроме того, переходные металлы могут стабилизироваться в различных спиновых конфигурациях, которые также влияют на процесс переноса заряда и усложняют интерпретацию экспериментальных данных. Поскольку для успешного дизайна новых оксидных фаз с высокой электропроводностью следует понимать механизмы электропереноса для дальнейшей модификации свойств, то необходимы аргументированные модельные представления, учитывающие сочетание описанных выше факторов.

В настоящей работе был реализован комплексный подход, позволяющий с высокой точностью описать температурные зависимости электропроводности в нестехиометрических по кислороду фазах $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$. Сочетание методов кулонометрического титрования, термогравиметрии, электропроводности на постоянном токе, дополненных методом высокотемпературной магнетохимии позволили учесть реакции восстановления переходных металлов, непрерывно протекающие при повышении температуры, локальные процессы перераспределения заряда и вероятные спиновые переходы. В результате, были обнаружены некоторые особенности электропереноса. В частности было показано, что ионы октаэдрически координированного трехзарядного иона кобальта не принимают участия в переносе заряда ввиду так называемой «спиновой блокады», наблюдаемой ранее при температурах ниже комнатной. [2] Анализ полученных результатов дает основания для дальнейшего выбора легирующих добавок, позволяющих без ущерба электропроводности воздействовать на такие характеристики кобальтитов как термодинамическая стабильность и температурное расширение. Последнее является одной из важнейших характеристик функциональных слоев ТОТЭ, определяющих качество интерфейса с электролитом и стабильность характеристик электрохимического устройства в условиях термоциклирования.

Работа выполнена в рамках реализации темы №124020600008-5 для ИХТТ УрО РАН

Литература

- [1] Zulfirdaus Zakaria, Zuraida Awang Mat, Saiful Hasmady Abu Hassan, Yap Boon Kar «A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature», *Int. J. Ener. Res.*, vol.44, N2, 594-611, (2020).
- [2] Andrey Taskin, Yoichi Ando «Electron-Hole Asymmetry in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: Evidence for Spin Blockade of Electron Transport in a Correlated Electron System», *Phys. Rev. Lett.*, vol.95, 176603, (2005).

Металлогидридный способ хранения водорода:
проблемы и перспективы

Б.П.Тарасов^{1,2}, М.В.Лотоцкий^{1,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

²НИУ «Высшая школа экономики», Москва

³HySA Systems, University of the Western Cape, Bellville, South Africa

Metal Hydride method of hydrogen storage:
problems and prospects

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

¹FIC of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of RAS, Chernogolovka

²NIU Higher School of Economics, Moscow

³HySA Systems, University of the Western Cape, Bellville, South Africa

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

Безопасное хранение и транспортировка водорода являются одними из основных проблем водородных энерготехнологий, интенсивно развиваемых в России и за ее пределами в последние годы. Основной причиной этого является чрезвычайно низкая плотность газообразного водорода (0.09 кг/м^3 при 1 атм, 0°C). Существующие промышленно освоенные методы хранения водорода и его транспортировки основаны либо на компримировании водорода до высоких (от 150 до 750 атм) давлений, либо на его ожижении с использованием сверхнизких (-253°C) температур. Оба метода имеют существенные недостатки, включая проблемы безопасности, надежности и дороговизны компрессорного и криогенного оборудования. Высокие энергозатраты на компримирование до 750 атм и ожижение водорода, достигающие до 15 и 30–50% его теплотворной способности, обуславливают низкий КПД и высокие расходы на эксплуатацию водородных систем, использующих традиционные системы хранения водорода. Близкие энергозатраты (20-25%) характерны и для систем хранения водорода в химически связанном состоянии [1-2].

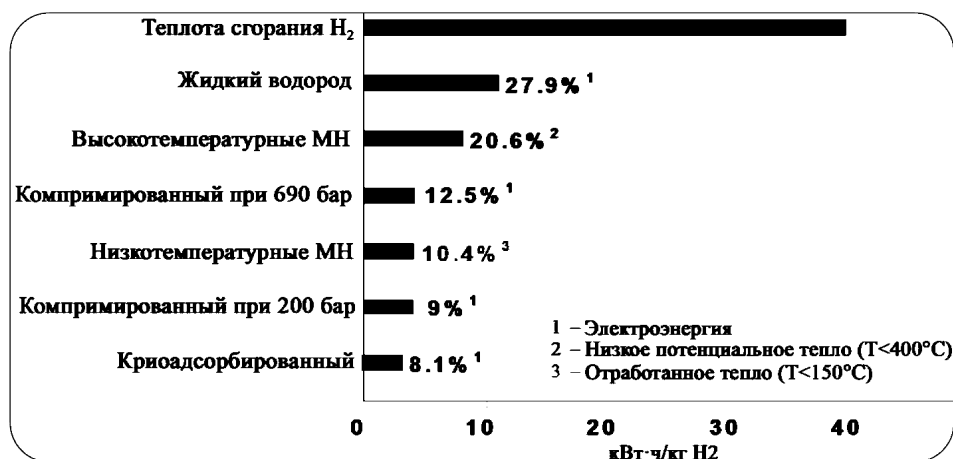


Рисунок 1. Сравнение методов хранения водорода по энергозатратам.

Для малого и среднего масштаба перспективны системы хранения водорода, основанные на применении обратимых «низкотемпературных» металлгидридов. Такие системы характеризуются высокой плотностью хранения (до 150 кг/м³), умеренными рабочими температурами (0–100°C) и давлениями водорода (1–100 атм), высокой безопасностью и требуют умеренных энергозатрат (7–14% теплотворной способности водорода). Другим преимуществом металлгидридных систем является возможность сочетания нескольких функций (хранение, компримирование и очистка водорода) [2].

В настоящее время используются металлгидридные аккумуляторы водорода на основе сплавов типа AB₅ (A – редкоземельный и B – переходный металлы), типа AB₂ (A – Ti+Zr; B – Mn+Cr+V+Fe), типа AB (A – Ti, B – Fe) и типа ОЦК-твердых растворов (на основе ванадия и системы Ti–Cr). Основные характеристики типичных сплавов-поглотителей водорода приведены в табл. 1 [2].

Стоимость сплавов-поглотителей водорода в основном определяется стоимостью металлов, поэтому сплавы типа LaNi₅ в 2–3 раза дороже сплавов типа (Ti,Zr)(CrMnFe)₂ и в 3–4 раза дороже сплавов типа TiFe [2–4]. Сплавы на основе TiFe имеют близкие водород-аккумулирующие характеристики и наименьшую стоимость сырья для их производства. Однако использование сплавов TiFe для хранения водорода сдерживается катастрофическим влиянием кислородсодержащих примесей: загрязнение сплава 2.5 мас. % кислорода приводит к падению водородоемкости до нуля, а присутствие 0.1% кислорода и/или водяных паров в водороде – к пассивации поверхности сплава и, как следствие, резкому ухудшению кинетики абсорбции им водорода [4].

Таблица 1. Основные характеристики некоторых сплавов-поглотителей водорода и стоимость сырья для их производства [2–4].

Группа	Состав сплава	Водородоемкость (мас. %)	Равновесное давление диссоциации гидрида, P _D , при T = 25°C (атм)	Гистерезис абсорбции / десорбции H ₂ , ln(P _A /P _D)	Стоимость сырья в пересчете на 1 г водорода, \$ ^a
AB ₅	MmNi ₅ ^b	1.46	23	1.65	0.64
	LaNi ₅	1.49	1.8	0.13	0.77
	LaNi _{4.25} Al _{0.75}	1.13	0.024	0.23	1.24
AB ₂	Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	1.90	11	–	0.37

	ZrFe _{1.5} Cr _{0.5}	1.50	4.0	0.34	1.21
	ZrMn ₂	1.77	0.001	0.99	1.25
AB	TiFe	1.86	4.1	0.64	0.31
	TiFe _{0.85} Mn _{0.15}	1.90	2.6	0.62	0.32
ОЦК- твердые растворы	(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Fe _{0.05}	3.7 ^c 1.8 ^d	0.5	0.8	0.59

Примечания: a – по курсу 1999 г. [3], b – Mm = мишметалл, c – максимальная водородоемкость, d – обратимая водородоемкость.

В последние годы поиск путей повышения устойчивости водородсорбционных характеристик сплавов титана с железом к «отравлению» кислородсодержащими примесями в газовой и твердой фазах приобрел особую актуальность. Данное обстоятельство подтверждается анализом библиографической базы данных Scopus: после спада интенсивности исследований в данной области (1990–2000 гг.) начиная с 2015 г. ее рост возобновился и с 2019 г. публикационная активность превысила таковую в начальный период (1980–1990 гг.). В последних обзорах сплавы на основе TiFe отмечаются как наиболее перспективные для создания стационарных металлгидридных систем хранения водорода [5–7].

В докладе приводится обзор исследований и разработок, направленных на получение, исследование свойств сплавов титана с железом и их применение для аккумуляции водорода. Особое внимание уделяется методам повышения водородоемкости, облегчения активации, улучшения кинетики гидрирования/дегидрирования и возможности производства модифицированных сплавов. Выявлено, что улучшения водород-аккумулирующих характеристик сплавов на основе TiFe можно добиться:

- оптимизацией процесса сплавления,
- легированием и изменением состава,
- введением раскислителей,
- формированием небольших количеств фаз внедрения,
- модификацией поверхности наночастицами металлов-катализаторов,
- созданием композитов с металл-углеродными наноматериалами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00418, <https://rscf.ru/project/23-13-00418/>.

Литература

- [1] F. Qureshi, M. Yusuf, K. M. Arham et al. *Fuel*. **340** 127574 (2023).
- [2] M.V. Lototskyu, B.P. Tarasov, V.A. Yartys. *Energy Storage*. 108165 (2023).
- [3] G.Sandrock. *Alloys Compd.* **293** 877 (1999).
- [4] М.В. Лотоцкий, М.В. Дэвидс, Б.П. Тарасов. *Теплоэнергетика* **71** 85 (2024).
- [5] E.M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas et al. *Mat. Adv.* **2** 8 2524 (2021).
- [6] Y.-H. Zhang, C. Li, Z.-M. Yuan, Y. Qi et al. *Iron&Steel Res* **29** 4 537 (2022).
- [7] H. Liu, J. Zhang, P. Sun et al. *Energy Storage*. **68**. 107772 (2023).

Развитие электрохимических технологий водородной энергетики

А.Б.Ярославцев

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

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

Evolution of electrochemical hydrogen energy technologies

A.B.Yaroslavtsev

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

По данным Международного энергетического агентства с 2020 года рост энергопотребления в мире удалось приостановить, а глобальным трендом становится переход к энергосбережению и возобновляемой энергетике. Однако энергопотребление приостановило свой рост лишь на один 2020 год, причем, если в Европе и Северной Америке оно остается стабильным с 2008 года, то основной прирост обеспечивается за счет развивающихся стран, в первую очередь Азии и Ближнего Востока. Поэтому внимание мирового сообщества к декарбонизации экономики и альтернативной энергетике только усиливается. Основное количество антропогенных выбросов диоксида углерода связано с производством энергии, включая ее генерацию транспортными средствами. С этой точки зрения высокую актуальность имеют программы развития водородной энергетики, принятые большинством индустриально развитых стран. В связи с этим основной целью данного доклада является рассмотрение основных тенденций развития водородной энергетики, включая получение водорода и его высокоэффективное преобразование в энергию в топливных элементах.

Основное количество водорода по-прежнему получается паровым риформингом метана и его парциальным окислением, существенно меньшая часть водорода производится из угля. Значительное внимание уделяется и пиролизу природного газа,

продуктами которого должны являться водород и уголь [1]. Однако реально все эти методы не позволяют получать высокочистый водород, который необходим для использования в микроэлектронике и наиболее востребованных топливных элементах на протонообменных мембранах. Водород, произведенный с использованием таких традиционных методов, нуждается в глубокой очистке, что значительно увеличивает затраты на его производство. Вместе с тем, согласно провозглашенному курсу, страны Евросоюза намерены потреблять так называемый «зеленый» водород, полученный без выбросов CO₂. В связи с этим наиболее перспективными технологиями считаются технологии производства водорода из биомассы и электролизом воды. Электролиз воды с использованием возобновляемых источников энергии (солнечные батареи, ветрогенераторы и др.) является полностью экологически чистым методом получения водорода. Однако, в настоящее время водород, полученный электролизом, в 2–4 раза дороже полученного из природного газа.

Стоит остановиться на наиболее распространенных типах ТЭ, перечень которых за последние годы существенно изменился. Наиболее распространенной ранее являлась классификация, основанная на типе используемой мембраны (электролита). С этой точки зрения обычно выделяли твердополимерные, щелочные, фосфорнокислотные, расплавленные карбонатные и твердооксидные топливные элементы. Однако, в мировой литературе первые из них в последнее время не очень удачно стали называть ТЭ на протонообменных мембранах. Щелочные ТЭ по сути трансформировались в ТЭ на анионообменных мембранах, хотя это понятие не очень подходит для установок, в которых используют пористые мембраны, пропитанные раствором щелочи, хотя последние также относятся к этому типу. Стоит отметить, что именно такие установки производятся в настоящее время ООО «НПО «**Центротех**». Фосфорнокислотные ТЭ в настоящее время преобразовались в установки на основе полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой (которые часто называют высокотемпературными полимерными ТЭ). Наконец, от твердооксидных ТЭ отделились еще два типа устройств на основе среднетемпературных мембран на безводных кислых фосфатах и/или сульфатах и набирающие популярность высокотемпературные ТЭ на основе оксидов с протонной (или смешанной протонной и кислородной проводимостью) [2].

Наиболее распространенными являются водородно-воздушные ТЭ на основе полимерных протонпроводящих мембран, которые на сегодняшний день занимают порядка 90% мирового рынка. Невысокая рабочая температура (порядка 80°C) позволяет проводить быстрый запуск и отключение. В силу этого они лучше всего подходят для питания различных видов транспорта (автомобилей, автобусов, грузовиков). Уже сейчас есть достаточно успешные проекты городских автобусов на водородном топливе, поскольку в крупных населенных пунктах общественный транспорт производит существенную долю выбросов. Такие автобусы могут проходить 7000 ч без ремонта и проезжать на одной заправке порядка 250-300 км при расходе водорода порядка 1,2 кг/10 км [3].

Напрямую использоваться в ТЭ на основе протонпроводящих мембран может и метанол. Достоинством таких ТЭ в транспортных средствах является более быстрый процесс заправки и компактность хранения топлива. Однако поскольку продукты переработки метанола содержат фрагменты СО, преимущественно сорбирующиеся на платиновых катализаторах, эффективность окисления топлива на катализаторе оказывается невысокой, что определяет низкую удельную мощность таких систем.

Преимуществом ТЭ на основе анионообменных мембран является более низкая коррозионная активность среды, в которой концентрация ионов водорода очень низка. Это позволяет рассчитывать на то, что в них могут быть использованы неперфорированные мембраны и катализаторы на основе никеля, кобальта, серебра и ряда других металлов. Исключение дорогостоящих компонентов позволяет рассчитывать на понижение стоимости как самих ТЭ, так и вырабатываемой с их

использованием электроэнергии. Основными проблемами ТЭ на анионообменных мембранах являются низкая скорость окисления водорода и падение проводимости мембран при сорбции углекислого газа, поэтому для их питания можно использовать лишь глубоко очищенные от CO_2 газы. Вместе с тем использование новых конструктивных решений и катализаторов позволяет преодолеть проблемы, связанные с поглощением углекислого газа и нарушением водного баланса.

Большинство мембран, используемых в описанных ТЭ, при температурах выше 90°C теряют воду, а вместе с ней и резко понижается их ионная проводимость. Это не позволяет осуществлять их более сильный нагрев. Однако при низких температурах платиновые катализаторы предпочтительно сорбируют молекулы CO , что приводит к резкому понижению удельной мощности ТЭ, что делает невозможным использование в качестве топлива сравнительно дешевого водорода, получаемого по технологии конверсии угля, газа или даже биомассы без глубокой очистки. В связи с этим весьма актуальными считаются исследования, направленные на повышение рабочей температуры топливных элементов, позволяющие повысить их толерантность к примесям CO . ТЭ на основе полибензимидазолов, допированных фосфорной кислотой, могут работать не только при наличии в водороде примесей CO , но и при использовании в качестве топлива метанола, а также при низкой влажности. В то же время недостатками ТЭ на основе полибензимидазолов является вымывание фосфорной кислоты парами воды, формирующейся в процессе работы, что определяет повышенную коррозию материалов, используемых в их конструкции. В этой же области температур работают ТЭ на основе кислых сульфатов или фосфатов щелочных металлов $\text{M}_n\text{H}_m(\text{XO}_4)_p$.

Еще более кардинальным решением является переход к высокотемпературным топливным элементам на основе кислородпроводящей керамики. Несомненными преимуществами таких ТЭ является использование значительно более дешевых катализаторов и электролитов. Кроме того, несомненным преимуществом является то, что для их питания можно использовать практически любое углеводородное топливо. Однако, реально эффективность работы ТЭ при этом значительно снижается, поэтому углеводороды предварительно конвертируют в синтез-газ. Кроме того, запуск таких ТЭ требует постепенного нагревания в течение нескольких часов для достижения рабочих температур. Это ограничивает область применения твердооксидных ТЭ постояннодействующими стационарными устройствами. В связи с этим предпринимаются попытки понизить температуру работы твердооксидных ТЭ и повысить их эффективность.

Вместе с тем рассматриваются и другие возможности снижения температуры работы ТЭ с керамической мембраной, среди которых можно выделить использование протонпроводящих оксидов. Более низкая температура их работы обусловлена меньшей энергией активации ионного транспорта за счет меньшего заряда протона. Такие ТЭ еще не получили широкого распространения, однако ведется интенсивный поиск материалов для их конструирования [4].

Среди электролизеров воды можно выделить три основных разновидности, различающиеся типом используемого электролита. Наиболее распространенной технологией является щелочной электролиз, в котором могут использоваться катализаторы на основе благородных металлов и более дешевые неплатирированные мембраны. Однако щелочные электролизеры, как правило, содержат коррозионно-активный жидкий электролит и характеризуется пониженной плотностью тока. Кроме того, скорость электровосстановления водорода в щелочных средах обычно на 2 – 3 порядка меньше, чем в кислых средах [5].

С этой точки зрения существенные преимущества имеют электролизеры на протонпроводящих мембранах, которые характеризуются компактностью, более высокой производительностью и безопасностью. Так же, как и для ТЭ, недостатком таких электролизеров является высокая стоимость, поскольку в них используются те же

перфторированные мембраны и катализаторы с высоким содержанием благородных металлов (Pt, Ir, Ru).

Стоит отметить зарождающееся в настоящее время направление, основанное на использовании микробных электролизеров. В этом случае значительные энергопотери, связанные с электролитическим выделением кислорода можно понизить за счет окисления на аноде органических веществ, например, глюкозы или других органических веществ, присутствующих в биомассе или пищевых отходах. Электрохимически активные бактерии в них окисляют органические вещества с образованием на аноде углекислого газа. За счет этого образование водорода происходит при сравнительно низкой разности потенциалов, которая может достигать 0,2 В [6]. В то же время использование микроорганизмов принуждает использовать растворы с нейтральными значениями pH и низкой концентрацией солей. Это определяет низкую электропроводность и снижает эффективность производства водорода, поэтому рассчитывать на практическое применение таких электролизеров пока сложно.

Перспективным может считаться и высокотемпературный электролиз с использованием твердооксидных электролизеров. Обычно он характеризуется высокими энергозатратами из-за высоких рабочих температур и давлений. Повысить его эффективности можно за счет использования пара при повышенных температурах [7]. Особенно эффективным он может стать при наличии дешевых источников тепла и электроэнергии, как, например, при его осуществлении на атомных электростанциях.

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

Литература

1. Stenina I., Yaroslavtsev A. “Modern Technologies of Hydrogen Production”. *Processes*. vol.11, 56 (2023).
2. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. “Prospects for the Development of Hydrogen Energy. Polymer Membranes for Fuel Cells and Electrolyzers”. *Membranes and Membrane Technologies*. vol.6, 15 (2023).
3. Müller K.K. “Clean Hydrogen in European Cities”. [efaidnbmnnnibpcajpeglclefindmkaj/https://ruter.no/globalassets/dokumenter/fossilfri-2020/final-report-chic-2016.pdf](https://ruter.no/globalassets/dokumenter/fossilfri-2020/final-report-chic-2016.pdf).
4. Khan K., Babar Z.u.D., Qayyum S., Hanif M.B., Rauf S., Sultan A., Mosiałek M., Motola M., Lin B. “Unveiling Structure–Property Relationships in Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}, an Electrode Material for Symmetric Solid Oxide Fuel Cells” *Ceramics Int.* vol.49. 16826 (2023).
5. Grigoriev S.A., Porembsky V.I., Fateev V.N. “Pure Hydrogen Production by PEM Electrolysis for Hydrogen Energy”. *Int. J. Hydrogen Energy*. vol.31. 171 (2006).
6. Abanades S. *Chem. Eng.* “Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy”. vol.3. 63 (2019).
7. Nechache A., Hody S. “Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review”. *Renew. Sustain. Energy Rev.* vol.149. 111322 (2021).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Создание высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов: компромисс между активностью и стабильностью

**А.А.Алексеев^{1,2}, С.В.Беленов^{1,2}, А.С.Павлец^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2},
В.С.Меньщиков^{1,2}, Е.А.Могучих¹, Ю.А.Баян¹**

¹*Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7*

²*ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону*

Creation of highly efficient electrocatalysts for fuel cells:
trade-off between activity and stability

**A.A.Alekseenko^{1,2}, S.V.Belenov^{1,2}, A.S.Pavlets^{1,2}, K.O.Paperzh^{1,2},
V.S.Menshchikov^{1,2}, E.A.Moguchikh¹, Yu.A.Bayan¹**

¹*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Zorge St., d. 7*

²*LLC "Prometheus RD", Rostov-on-Don*

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

Платиносодержащие электрокатализаторы являются важнейшим компонентом топливных элементов с протонообменной мембраной (ТЭПОМ), 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]. Это затрудняет выбор материалов, оптимальных по соотношению активности и стабильности.

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего ТЭПОМ в

процессе работы. Такое явление принято называть деградацией материала. Установлено, что деградация электрокатализатора может быть связана с процессами, влияющими на нано/микроструктуру, и, как следствие, на электрохимическое поведение материала (Рис. 1) [2]:

- 1) растворение наночастиц платины малого размера (менее 3 нм);
- 2) переосаждение платины из мелких наночастиц на более крупные;
- 3) селективное растворение d-металлов из биметаллических наночастиц;
- 4) агломерация наночастиц в ходе их поверхностной диффузии;
- 5) изменение формы наночастиц;
- 6) окисление углеродного носителя, обуславливающее отрыв наночастиц платины и потерю их контакта с носителем;
- 7) отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений в процессе работы ТЭПОМ.

Важно понимать, что вопрос о вкладе того или иного механизма в процесс деградации катализатора в зависимости от его состава, структуры и условий эксплуатации изучен недостаточно.

Добиться сочетания высоких значений каталитической активности и устойчивости к деградации является сложной задачей, поскольку эти параметры антибатно зависят от структурно-морфологических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов [3]. Среди различных путей решения проблемы долговечности Pt-содержащих катализаторов нами были предприняты следующие подходы: получение катализаторов на основе равноразмерных и равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя Pt и PtM наночастиц, где M = Co, Ni, Cu; модифицирование углеродных и создание композитных носителей, менее подверженных процессам окисления [5-8]. Благодаря применению указанных подходов нам удалось получить ряды Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов, характеризующихся повышенной активностью и стабильностью. По результатам тестирования в мембранно-электродном блоке полученный катализатор на основе модифицированного углеродного носителя Pt/CBN демонстрирует более высокие мощностные характеристики по сравнению с коммерческим аналогом топового производителя JM40 (Johnson Matthey) (Рис. 1б).

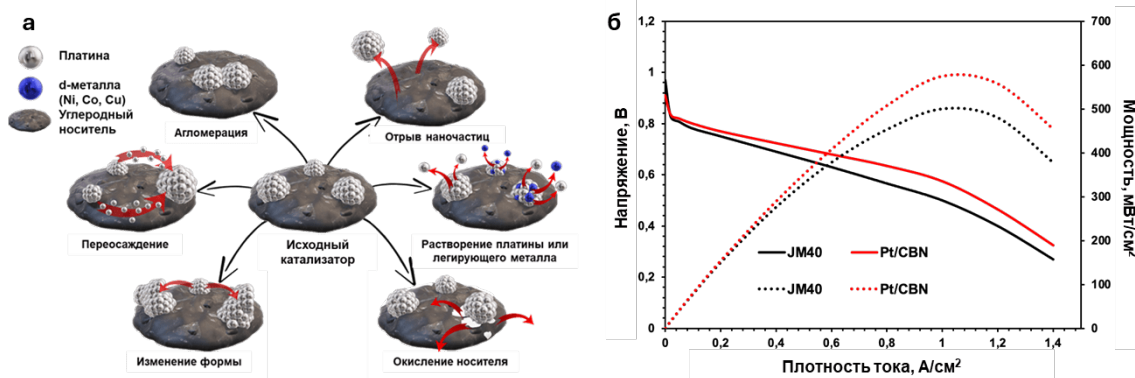


Рисунок 1. Схематическое изображение механизмов деградации электрокатализаторов, содержащих наночастицы платины или ее сплавов на поверхности углеродного носителя (а). Разрядные и мощностные кривые Pt/C катализаторов, на катоде Pt/CBN и JM40 (~0.3 мг(Pt)/см² загрузка платины на катоде), мембрана Nafion 212, анодный катализатор - JM40 (0.4 мг(Pt)/см²). Условия измерений в мембранно-электродной сборке площадью 5 см²: 80°C, 100% влажность, давление 1.5 Бар, скорость потока газов 0.220/0.680 л/мин для H₂/воздуха (б).

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

Литература

- [1] S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev «Hydrogen energy: development prospects and materials», *Russ. Chem. Rev.*, vol. 90, 627-643 (2021).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] A.A. Alekseenko, E.A. Moguchikh, O.I. Safronenko, V.E. Guterman «Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure» // *Int. J. Hydr. Energy.*, vol. 43, 22885-22895 (2018).
- [5] 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*, том 58, 295-306 (2022).
- [6] A.S. Pavlets, A.A. Alekseenko, I.V. Pankov, V.E. Guterman «Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction International», *Int. J. Hydr. Energy*, vol. 47, 30460-30471 (2022).

Отечественные платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной

**С.В.Беленов^{1,2}, А.А.Алексеенко^{1,2}, В.С.Меньшиков^{1,2}, Е.Р.Бескопыльный^{1,2},
И.А.Герасимова^{1,2}, Д.В.Алексеенко^{1,2}, Е.А.Могучих^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2},
В.Е.Гутерман²**

¹ООО «Прометей РД», 344090, Ростов-на-Дону, ул. Жмайлова 4г, кв 36

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 344090, Ростов-на-Дону, Зорге 7, к.215

Platinum-containing electrocatalysts for fuel cells and electrolyzers with proton exchange membrane

**S.V.Belenov^{1,2}, A.A.Alekseenko^{1,2}, V.S.Menshikov^{1,2}, E.R.Beskopylny^{1,2},
I.A.Gerasimova^{1,2}, D.V.Alekseenko^{1,2}, E.A.Moguchikh^{1,2}, K.O.Paperzh^{1,2},
V.E.Guterman²**

¹LLC "Prometey RD", 344090, Rostov-on-Don, st. Zhmailova 4g, apt 36

² Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal University", 344090, Rostov-on-Don, Zorge 7, room 215

e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются одним из наиболее перспективных источников энергии для использования на транспорте и в портативных источниках энергии благодаря высокой удельной плотности энергии и низким выбросам вредных веществ. Для эффективной работы топливных элементов необходимо использовать катализаторы, ускоряющие реакции окисления топлива на аноде и электровосстановление кислорода на катоде [1]. Большинство современных производителей катализаторов предлагают широкий ассортимент материалов с различной массовой долей платины от 10 до 70 % [2]. Это связано с тем, что в зависимости от типа топливного элемента и используемого электрода (анода или катода)

необходим материал с разным содержанием платины. Именно поэтому важно разработать широкую линейку катализаторов с высокими удельными характеристиками и различным содержанием платины.

Основная задача ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» – коммерческое производство платиноуглеродных электрокатализаторов для электролизеров и низкотемпературных топливных элементов с полимерной мембраной. Разработан и запатентован метод синтеза платиносодержащих катализаторов в жидкой фазе [3], который позволяет получать высокодисперсные Pt/C катализаторы с содержанием платины от 10 до 60 % Pt. По данным порошковой дифрактометрии показано, что получены Pt/C-катализаторы со средним размером кристаллитов от 2.0 до 3.5 нм, при этом при увеличении массовой доли платины в материале от 20 до 60 % средний размер кристаллитов возрастает. По данным ПЭМ (рисунок 1) полученные катализаторы характеризуются равномерным распределением наночастиц платины размером от 2 до 4 нм по поверхности углеродного носителя и узким размерным распределением.

По результатам испытаний полученной серии катализаторов с различным содержанием Pt в мембранно-электродных блоках показано превосходство этих катализаторов над аналогами. Максимальная мощность, полученная в модельном топливном элементе с использованием катализатора с содержанием платины 30%, составила 407 мВт/см² при загрузке платины 0.382 мг/см² (удельная мощность 1066 Вт/г), что значительно превышает мощность единичных топливных элементов на основе коммерческих материалов JM 40 и JM 20 (HiSpec 4000 и HiSpec 3000, Johnson Matthey Fuel Cells), испытанные в аналогичных условиях (рисунок 2), мощность которых соответственно составила 253 и 271 мВт/см². Мембранно-электродная сборка водородно-воздушных топливных элементов, сформированная с использованием исследованных катализаторов, продемонстрировала максимальную мощность в диапазоне от 100% (60% Pt) до 170% (30% Pt) мощности МЭБ на основе коммерческого электрокатализатора HiSPEC4000 (Johnson Matthey Fuel Cells), содержащего 40% Pt.

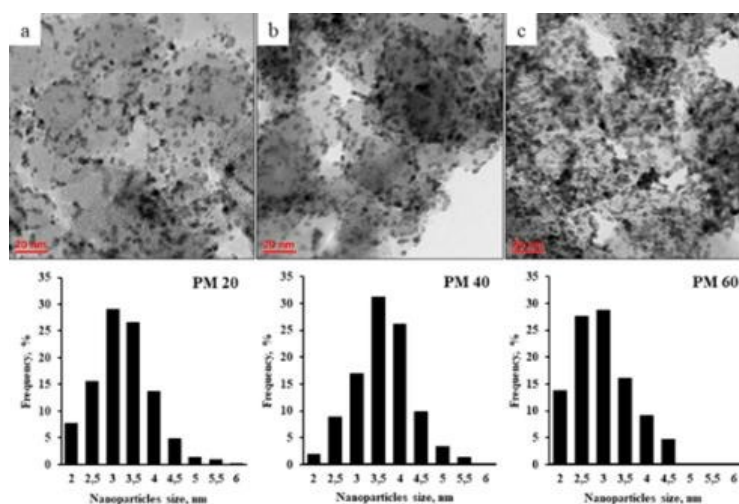


Рисунок 1. ПЭМ-изображения Pt/C-катализаторов с различным массовым содержанием Pt: а – 20 %, б – 40 %, с – 60 % и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размерам.

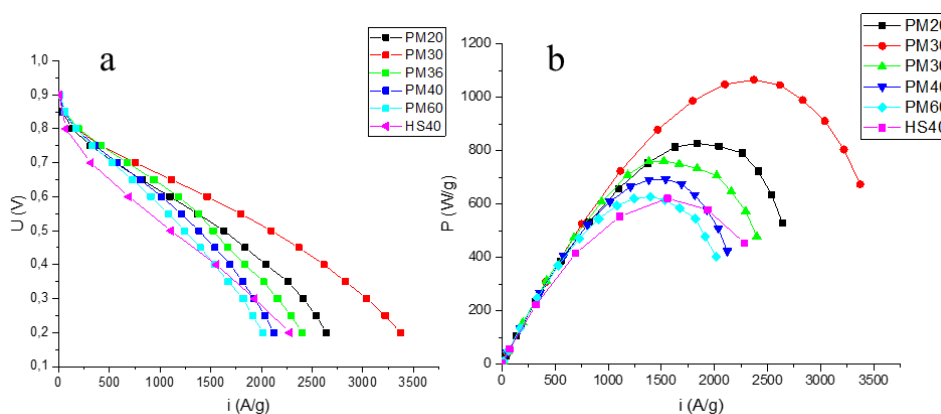


Рисунок 2. Вольтамперные (а) и мощностные (б) удельные характеристики МЭБ с исследованными Pt/C катализаторами с различной массовой долей платины.

Таким образом ряд Pt/C-материалов с содержанием Pt от 10 до 70%, полученные по запатентованной методики жидкофазного синтеза [3] характеризуются малым средним размером и узким размерным распределением наночастиц по результатам рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии и высокой каталитической активностью по результатам испытания в единичном блоке топливного элемента.

В настоящее время ведется НИОКР над усовершенствованием методик синтеза, а также над разработкой новых подходов к получению PtM/C (M=Cu, Ni, Co, Ru) катализаторов [4-5]. Разработанные методы синтеза позволяют получать электрокатализаторы с более высокими функциональными характеристиками по сравнению с аналогами, благодаря сочетания оригинальной методики предобработки углеродного носителя и оптимизации условий многостадийного синтеза. Компания ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» заинтересован в сотрудничестве с производителями топливных элементов по внедрению биметаллических катализаторов и готова предоставить опытные образцы для совместных исследований.

В рамках исследовательской работы получены образцы Ir/IrOx катализаторов с характеристиками, превышающими коммерческие аналоги, успешно проведено масштабирование методики и налажен выпуск продукции. ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» заинтересован в сотрудничестве с производителями электролизеров с ПОМ по

внедрению отечественных катализаторов и готов предоставить опытные образцы для совместных исследований.

Литература

- [1] V.A. Grinberg, T.L. Kulova, N.A. Mayorova, et al., «Nanostructured cathodic catalysts for oxygen-hydrogen fuel cells». *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 43, pp. 77-86 (2007).
- [2] <https://matthey.com/products-and-services/fuel-cells/fuel-cell-catalysts>.
- [3] А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами Патент RU 2695999 .
- [4] S. Belenov, D. Mauer, E. Moguchikh, A. Gavrilova, A. Nevelskaya, E. Beskopylny, I. Pankov, A. Nikulin, A. Alekseenko, «New Approach to Synthesizing Cathode PtCo/C Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells». *Nanomaterials*, vol.14, p.n.856 (2024).
- [5] S. Belenov, A. Pavlets, K. Paperzh, D. Mauer, V. Menshikov, A. Alekseenko, I. Pankov, M Tolstunov, V. Guterman, «The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability». *Catalysts*, vol.13 p.n. 243 (2023).

Разработка и внедрение нормативных требований, предъявляемых к судовым энергетическим установкам на топливных элементах

А.М.Белов, М.А.Макаров

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

Development and implementation of regulatory standards for marine fuel cell-based power plants.

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

В настоящее время особое внимание международного сообщества обращено на проблемы глобального потепления, загрязнения окружающей среды и поиска альтернативных источников энергетических ресурсов взамен традиционных, получаемых из природных ископаемых.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений в современной энергетике является водородно-ориентированная энергетика.

В этом плане актуальными являются разработка энергетических установок на топливных элементах (ЭУТЭ), проблемы получения, транспортирования и хранения водорода. Наиболее остро эти задачи стоят в отношении энергетических установок транспортных средств, в частности – судовых энергетических установок.

ФГУП «Крыловский государственный научный центр» выполняет опытно-конструкторскую работу «Создание технологии и универсального функционального модуля энергетической установки на топливных элементах для экологически чистого водного транспорта с оснащением и сертификацией водородного прогулочного экскурсионного судна и созданием заправочной станции» по заключенному контракту с Министерством промышленности и торговли Российской Федерации.

Совместные консультации с ФАУ «Российское Классификационное Общество» (ФАУ «РКО») показали необходимость дальнейшей инициализации работ по разработке соответствующих правил и требований ФАУ «РКО» к энергетическим установкам, использующим компримированный водород в качестве топлива, с последующей реализацией требований на опытном образце инновационной установки, размещаемой на пр. 00393, и их уточнению по результатам опытной эксплуатации за рамками ОКР. Такой принцип обеспечит возможность освидетельствования водородной энергетической установки и организации ее серийного производства.

Общим правилом считается, что на судах применяется топливо с температурой вспышки выше 60 °С. Исходя из этого условия сформулированы требования к конструкции и оборудованию судов.

При разработке требований к судовым ЭУТЭ было рассмотрено множество зарубежных примеров.

С принятием ИМО Международного кодекса по безопасности судов, использующих газы или иные виды топлива с низкой температурой вспышки (Кодекс МГТ), и внесением соответствующих поправок в МК СОЛАС на судах допускается применение топлива с низкой температурой вспышки, т.е. топлива с температурой вспышки 60 °С и ниже [1]. В смысле Кодекса МГТ под топливом понимается природный газ в сжиженном либо в газообразном состоянии. К другим видам топлива, которые рассматривают как альтернативные, относят метанол, этанол, водород и аммиак. После принятия Кодекса МГТ ИМО были разработаны Временное руководство по безопасности судов, использующих метиловый/этиловый спирт в качестве топлива, Временное руководство по обеспечению безопасности судов, использующих энергетические установки на топливных элементах. В настоящее время ИМО ведется разработка аналогичного

Руководства по применению аммиака в качестве топлива. Эти Руководства следует рассматривать как дополнения к Кодексу МГТ [1].

Временное Руководство ИМО «Interim Guidelines for the Safety of Ship Using Fuel Cell Power Installations» состоит из пяти частей: общие требования; принципы проектирования энергетических установок на топливных элементах; пожарная безопасность; электрооборудование; системы управления, контроля и безопасности [2]-[4].

Правила классификационных обществ также регламентируют вопросы проектирования, постройки и применения энергетических установок на топливных элементах.

Руководство ABS «Guide for Fuel Cell Power Systems for Marine and Offshore Applications» состоит из восьми разделов и двух приложений: общие положения; требования к проектированию топливных элементов; требования к общему расположению и монтажу на судне; пожарная безопасность; электрооборудование; системы управления, контроля и безопасности; освидетельствование в процессе изготовления; освидетельствование после изготовления (в эксплуатации) [6].

Руководство BV «Ships using Fuel Cells» состоит из десяти разделов: общие положения; оценка безопасности; материалы; общее расположение; энергетическая установка на топливных элементах; пожарная безопасность; электрооборудование; системы управления, контроля и безопасности; испытания на борту; освидетельствование при изготовлении и сертификация [7].

Руководство CCS «Guidelines for Application of Fuel Cell Power Systems» состоит из восьми разделов: общие положения; общее расположение; топливные системы; противопожарная защита; защита от взрыва; системы управления, контроля и безопасности; дополнительные требования для символов класса энергетической установки на топливных элементах; освидетельствования и испытания [8].

Правила DNV: Rules for Classification. Pt. 6, Ch. 2, Sec. 3 Fuel Cell Installation – FC состоит из девяти глав: общие требования; материалы; принципы проектирования для символа FC(Power); требования к энергетическим системам на топливных элементах; принципы проектирования помещений для топливных элементов; пожарная безопасность; электрооборудование; системы управления, контроля и безопасности; производство, качество изготовления и испытания [9].

Руководство KR «Guidance for Fuel Cell Systems on Board of Ships» состоит из двух частей: часть 1 «Общие положения» содержит один одноименный раздел; часть 2 «Изготовление и монтаж» состоит из 7 разделов: общие требования; принципы проектирования энергетических установок на топливных элементах; пожарная безопасность; электрооборудование; топливные элементы и сопутствующие компоненты; производство, качество изготовления и испытания [10].

Руководство LR «Guidance Notes on the Installation of Fuel Cells on Ships» состоит из четырех частей: часть 1 «Общие требования» состоит из 3 разделов: общие требования; термины; технология топливных элементов; часть 2 «Концептуальное проектирование» состоит из 4 разделов: общие требования; размещение установки на борту; помещение установки и расположение; интерфейс между судовыми системами; часть 3 «Руководство по детализированному проектированию» состоит из 3 разделов: общие требования; энергетическая установка на топливных элементах; пожаро-взрывобезопасность; часть 4 «Эксплуатация» состоит из одного раздела – техническое обслуживание и освидетельствование [11].

Руководство NK «Guidelines for Fuel Cell Systems on Board of Ships» состоит из трех частей: часть 1 «Общие требования»; часть 2 «Вопросы безопасности, связанные с использованием водорода» [12], [13].

Несмотря на отличие в структуре и объеме перечисленных документов, общим для них являются: требования к размещению элементов ЭУТЭ на судне; требования по

обеспечению пожаро- и взрывобезопасности; требования к электрооборудованию; требования к системам управления, контроля и безопасности; требования к освидетельствованиям при изготовлении и при эксплуатации. Следует отметить большое количество отсылочных норм к инструментам ИМО и стандартам МЭК.

В результате тесной работы специалистов научно-производственного комплекса водородной энергетики ФГУП «Крыловский государственный научный центр» и ЦКБ «Балтсудопроект» были разработаны «Требования к энергетическим установкам на топливных элементах (ЭУТЭ)», которые согласно приказу №84-п от 02.10.2023 ПКПС была дополнена частью XV, в которой отражены требования к судовым ЭУТЭ.

Литература

- 1 International Code of Safety for Ships Using Gases or Other Low-Flashpoint Fuels (IGF Code), Resolution MSC.391(95) 11.06.2015.
- 2 Interim Recommendation for Carriage of Liquefied Hydrogen in Bulk, Resolution MSC.420(97) 25.11.2016.
- 3 Interim Guidelines for the Safety of Ships using methyl/ethyl Alcohol as Fuel, MSC.1/Circ.1621 07.12.2020.
- 4 Interim Guidelines for the Safety of Ship Using Fuel Cell Power Installations, MSC.1/Circ.1647 15.06.2022.
- 5 Draft global technical regulation on hydrogen and fuel cell vehicles, ECE/TRANS/WP.29/2013/41.
- 6 ABS: Guide for Fuel Cell Power Systems for Marine and Offshore Applications, November 2019.
- 7 BV: Ships using Fuel Cells, January 2022.
- 8 CCS: Guidelines for Application of Fuel Cell Power Systems, July 2015.
- 9 DNV: Rules for Classification. Pt. 6, Ch. 2, Sec.3 Fuel Cell Installation – FC.
- 10 KR: Guidance for Fuel Cell Systems on Board of Ships, 2020.
- 11 LR: Guidance Notes on the Installation of Fuel Cells on Ships, April 2023.
- 12 NK: Guidelines for Fuel Cell Systems on Board of Ships, June 2019.
- 13 NK: Guidelines for Ships Using Alternative Fuels (Edition 2.0) (Methyl/Ethyl Alcohol /LPG/Ammonia), June 2022.

Разработка металлгидридной установки для аккумуляирования водорода

Д.В.Блинов, Д.О.Дуников

ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

Development of a metal hydride hydrogen storage system

D.V.Blinov, D.O.Dunikov

Решением проблемы долговременного и безопасного хранения водорода может стать система аккумулирования на основе металлгидридов. Целью настоящей работы является разработка и создание пилотной установки для безопасного накопления и хранения водорода емкостью не менее 30 норм. м³ с максимальным рабочим давлением не более 1 МПа, обеспечивающая номинальный расход водорода в 10 часовом цикле разряда не менее 3 норм. м³/ч.

Исследования в области металлгидридных систем начались начиная с 1950-х годов, в связи с открытием гидридов интерметаллидов и началом их практического применения. Существуют две основных реакции образования гидридов металлов, газофазная и электрохимическая, и в настоящее время массово коммерциализированы только электрохимические применения металлгидридов [1]. В то же время, несмотря на некоторое снижение интереса к металлгидридным технологиям относительно периода до 1985 г., интерес газофазным приложениям в наше время не пропадает, и количество публикаций по теме растет экспоненциально.

Одним из основных препятствий перед широким распространением газофазных металлгидридных систем аккумулирования водорода является проблема тепломассопереноса. Поглощение водорода происходит с выделением значительного количества тепловой энергии, например, для интерметаллида LaNi₅ теплота реакции равна 30 кДж/моль H₂ (1.3 МДж/норм.м³), что составляет 12.5% от низшей теплоты сгорания водорода. При этом металлгидрид обычно находится в устройстве в виде мелкодисперсной засыпки, состоящей из частиц размером порядка 1-10 мкм с низкой эффективной теплопроводностью (порядка 1 Вт/м К). В результате засыпка перегревается, и реакция останавливается, поскольку с ростом температуры экспоненциально возрастает и равновесное давление, определяемое по уравнению Вант-Гоффа:

$$\frac{p_s(T)}{p_{ref}} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (1)$$

здесь ΔS и ΔH - изменение энтропии и энтальпии в реакции водорода и металла, давление p_{ref} равно давлению в стандартных условиях (1 бар). Более того, равновесное давление также зависит от концентрации водорода C_H и начинает резко возрастать, после фазового превращения твердого раствора водорода в металлгидрид, что дополнительно замедляет реакцию поглощения водорода.

Задачей конструирования металлгидридной системы является подбор водородопоглощающего материала, его массы и условий охлаждения/нагрева, которые позволяли бы достичь согласия с запланированными характеристиками. По аналогии с электрохимическими устройствами (см. ГОСТ Р МЭК 61436-2004) для металлгидридных аккумуляторов водорода можно дать определение номинальной емкости C_n , соответствующей количеству водорода (норм.м³ или кг), которое может отдать аккумулятор при разряде с постоянным расходом до конечного давления при установленной температуре теплоносителя, где n - продолжительность разряда основного режима (ч), для которого установлена номинальная емкость. Рекомендуемый расход разряда в этом подходе устанавливается как $Q_t = C_n / 1$ ч, разрядные потоки испытаний устанавливаются как кратные величины от Q_t . Таким образом, для случая

разрабатываемой металлгидридной установки устанавливается $C_{10} = 30$ норм. м³ и номинальный расход водорода $0.1 Q_t = 3$ норм. м³/ч.

Требование обеспечения постоянства расхода водорода на входе в устройство во всем диапазоне номинальной емкости отражает требование к управляемости системы, гарантируя предсказуемый отклик на изменение управляющих параметров. Также для случая постоянного расхода водорода на входе в реактор можно найти аналитическое решение для температуры металлгидридной засыпки (рис. 1а). Если рассмотреть балансовые соотношения для условий однородных полей давления и температуры, и неизменных теплофизических свойств, можно получить [2]:

$$T - T_0 = \frac{\Delta H Q_{H_2}}{\alpha A_{HEX}} \frac{\rho_{H_2}^{ST}}{M_{H_2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha A_{HEX}}{C_p^{MH} m_{MH} (1+B)} t \right) \right] \quad (2)$$

здесь α - коэффициент теплопередачи от засыпки к окружающей среде, A_{HEX} - площадь теплообменника, C_p^{MH} - теплоемкость металлгидрида, B - коэффициент балласта, определяющий отношение термических масс реактора и засыпки.

Общий вид решения уравнения (2) при зарядке реактора представлен на рис. 1б. Температура $T(t)$ внутри реактора возрастает до максимального значения, определяемого балансом выделения теплоты реакции и интенсивности охлаждения. Зарядка реактора с постоянным расходом возможна до тех пор, пока давление не достигнет уровня входного давления $p(t) = p_0$, после чего происходит кризис тепломассопереноса [3], реакция затормаживается и становится неуправляемой, поскольку в закритическом режиме расход водорода на входе определяется скоростью остывания реактора, а не входными параметрами.

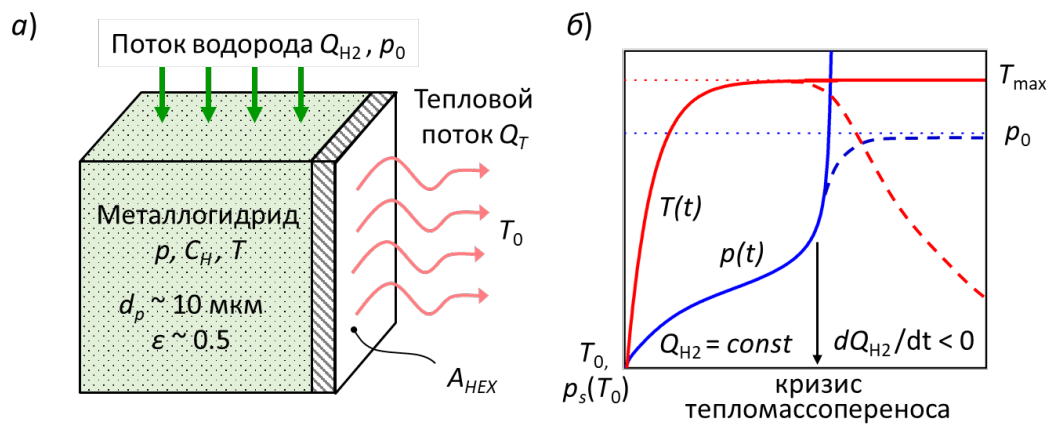


Рисунок 1. Основные процессы тепломассопереноса в металлгидридной засыпке (а), схема эволюции температуры и давления при зарядке реактора с постоянным расходом.

Решение проблемы интенсификации тепломассопереноса в металлгидридных устройствах является одним из наиболее актуальных направлений исследований [4]. В нашем случае особенности конструкции определялись по результатам математического моделирования, по результатам которого предложено отдать предпочтение трубчатому типу конструкции металлгидридных реакторов на основе металлгидридных патронов, содержащих охлаждаемую жидкостью герметичную камеру, и рекомендовать к дальнейшим исследованиям и разработке именно этот тип конструкции, обеспечивающий хороший теплообмен за счет увеличенной площади контакта засыпки со стенкой теплообменника.

В ходе исследований изготовлены и исследованы образцы водородоглощающих материалов, выполнен подбор состава, равновесное давление которого соответствует требованиям технического задания к системе аккумулирования водорода (рис. 2).

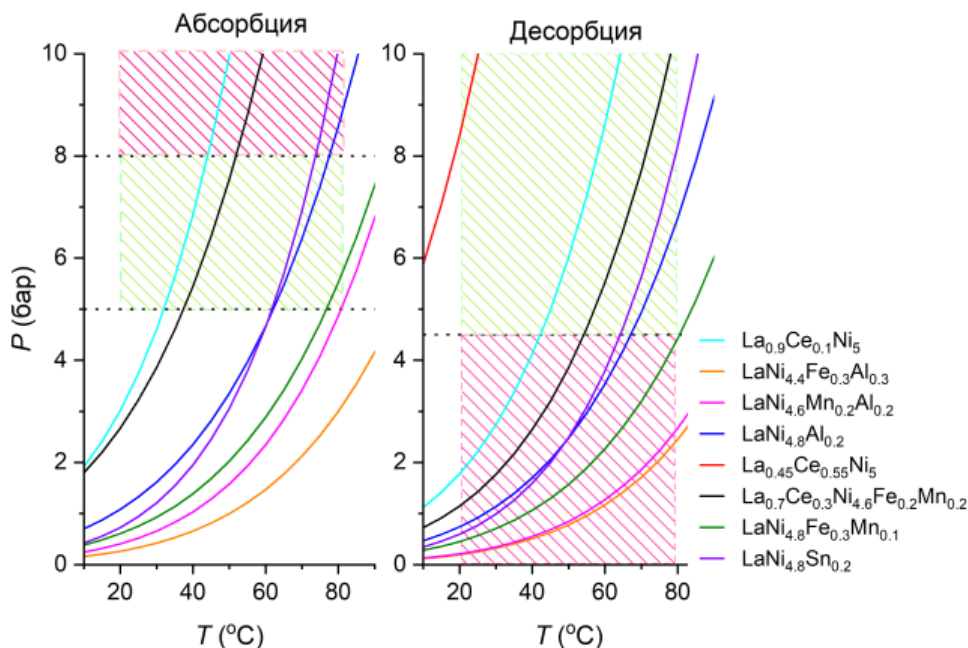


Рисунок 2. Допустимые зоны (зеленый) и недопустимые зоны (красный) параметров при зарядке и разрядке реактора и подбор состава сплава по равновесным давлениям.

Выполнено математическое моделирование работы реактора трубчатого типа, заполненного выбранным сплавом $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$. Расчетные характеристики реактора превосходят требования ТЗ в том числе и для повышенных температур теплоносителя при зарядке (до 40°C) и пониженных (до 60°C) при разрядке.

Литература

- [1] M.V. Lototskyu, B.P. Tarasov, V.A. Yartys, "Gas-phase applications of metal hydrides", *Journal of Energy Storage*, vol. 72 (D), 108165, (2023)
- [2] D.O. Dunikov, V.I. Borzenko, "Heat and mass transfer crisis in a metal hydride accumulator", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1683, 052018, (2020).
- [3] V. Borzenko, D. Dunikov, S. Malysenko, "Crisis phenomena in metal hydride hydrogen storage facilities", *High Temperature*, vol. 49, 249-256, (2011).
- [4] V. Kudiiarov, R. Elman, N. Pushilina, N. Kurdyumov, "State of the Art in Development of Heat Exchanger Geometry Optimization and Different Storage Bed Designs of a Metal Hydride Reactor", *Materials*, vol. 16, 4891, (2023).

Использование гибридных схем энергоустановок с использованием топливных элементов, тепловых машин и накопителей электрической энергии для утилизации свалочного газа

Ю.А.Борисов¹, С.В.Киселева^{1,2}, А.Б.Тарасенко¹

¹ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13с2

Digester gas utilization using hybrid schemes including fuel cells, heat engines and electric energy storage systems

Yu.A.Borisov¹, S.V.Kiseleva^{1,2}, A.B.Tarasenko¹

¹RAS JIHT, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13, bldg 2

²MSU, 119991, GSP-1 Moscow, Leninskiye Gory, 1, bldg 19

e-mail: tarasenkoab@inbox.ru

Использование высокотемпературных топливных элементов открывает широкие возможности для создания гибридных схем, в которых электрохимические генераторы комбинируются либо с тепловыми машинами [1,2], либо друг с другом [3]. Высокие рабочие температуры с одной стороны позволяют использовать водород с большим количеством примесей, а также СО и метан в качестве топлива. Поток отходящих газов также несет достаточно большое количество тепловой энергии, что делает возможной эффективную утилизацию высокопотенциального тепла. С другой стороны, высокие рабочие температуры требуют обязательного подогрева топлива и окислителя на входе в батарею (что обычно реализуется за счет тепла отходящих газов), а также существенно ограничивают маневренность системы, так как изменение рабочих токов влечет за собой колебания температуры, что не лучшим образом сказывается на электрод-электролитной структуре, представляющей собой композит из различных керамических и металлокерамических материалов [4].

Свалочный газ представляет собой смесь CO_2 и CH_4 , при этом объемная доля каждого из них может варьироваться в диапазоне от 40 до 60%. Доли остальных компонентов, таких как водяной пар, водород, соединения серы, хлора и кремния обычно существенно меньше, и не вносят значительного вклада в массовый и тепловой баланс системы, однако имеют критическое значение с точки зрения подготовки топливной смеси, и, следовательно, оценки экономических аспектов работы энергетических установок. Отличительной особенностью свалочного газа (помимо необходимости удаления примесей) является большая доля углекислого газа в его составе, являющегося балластом, и не претерпевающего никаких изменений, однако забирающего тепловую энергию, получаемую преобразованием метана, на нагрев, что приводит к снижению общей эффективности любой схемы или устройства, использующих свалочный газ в качестве топлива (относительно чистого метана). Именно это обстоятельство и заставляет обратить внимание на гибридные энергоустановки.

Наиболее распространенной из них является стремление повысить эффективность использования топлива за счет срабатывания высокопотенциального тепла отходящих газов энергоустановки [5,6]. В этом случае отходящие газы электрохимического генератора (ЭХГ) направляются на газовую турбину (ГТУ), то есть ЭХГ замещает штатную камеру сгорания. Основные проблемы в этом случае связаны с низкой температурой этих газов относительно тех, которые обеспечиваются в горячем тракте газотурбинной установки (1200-1400°C), в то время как расплав-карбонатные топливные элементы (РКТЭ) имеют температуры выхлопа 600-650°C, а твердооксидные (ТОТЭ) – 800-850°C.

Одним из трендов развития современной энергетики является стремление снизить или вовсе предотвратить выбросы углекислого газа. В случае использования свалочного газа в качестве топлива такие выбросы имеют место во всех четырех рассматриваемых технологиях утилизации – ЭХГ на основе РКТЭ и ТОТЭ, ГТУ,

газопоршневых установок (ГПУ), при этом часть углекислого газа образуется в процессе переработки метана, а часть – уже входит в состав свалочного газа. При этом ЭХГ РКТЭ очень часто [7,8] рассматривается как устройство для выделения углекислого газа из выбросов не только альтернативных энергосистем (таких, как различные схемы преобразования биогаза и ему подобных газовых смесей), но и для традиционных тепловых электростанций, что возможно из-за особенностей переноса заряда в РКТЭ.

В [9] описана комбинация ТОТЭ и ГПУ при энергетической утилизации биогаза на животноводческих комплексах. Такое решение позволяет придать схеме маневренность, которая отсутствует у самих ТОТЭ, и реагировать на колебания нагрузки. При этом рассматривается возможность работы энергоустановки в режиме, когда соединение с централизованной сетью может отсутствовать.

Таким образом, можно выделить три перспективные схемы построения гибридных энергосистем на основе ЭХГ и тепловых машин:

- утилизация тепла выхлопа ЭХГ в тепловой машине с целью повышения выхода электрической энергии;
- комбинация ЭХГ РКТЭ и ТОТЭ (или ГТУ/ГПУ), обеспечивающая максимальное удаление углекислого газа из продуктов сгорания;
- комбинация ЭХГ РКТЭ или ТОТЭ с ГПУ или накопителем электрической энергии для работы в условиях переменных нагрузок.

В работе выполнен анализ данных схем с оценками массовых и тепловых балансов таких схем в применении к типовому для Московской области полигону твердых коммунальных отходов с выходом свалочного газа около 10 тыс. м³/год. Оценены тепловой и электрический КПД различных схем, подобраны соотношения компонентов. Показано, что в рассматриваемом диапазоне мощностей (около 2 МВт) целесообразно использование комбинации газовой микротурбины с ЭХГ ТОТЭ, поскольку ЭХГ РКТЭ не обеспечивает достаточного теплового потока для загрузки турбины. В то же время ЭХГ РКТЭ может эффективно использоваться в комбинации как с газовыми турбинами, так и с ЭХГ ТОТЭ для очистки отходящих газов от CO₂. Целесообразным также рассматривать использование совместно с РКТЭ паровых турбин с котлом, подогреваемым выхлопами ЭХГ, причем в качестве рабочего тела использовать не воду, а жидкости с малой температурой кипения. Комбинация ЭХГ ТОТЭ или ЭХГ РКТЭ с накопителем или ГПУ не очень эффективна именно в нише утилизации свалочного газа, в силу отсутствия резких колебаний его выхода (кроме достаточно плавных сезонных), а также приоритета приёма энергии в сеть, что исключает колебания со стороны нагрузки.

Данная работа поддержана Российским научным фондом (проект 20-19-00478).

Литература

- [1] Qiushi Wang, Liqiang Duan, Ziyi Lu, Nan Zheng, Thermodynamic performance comparison of SOFC-MGT-CCHP systems coupled with two different solar methane steam reforming processes, *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (71), pp. 27473-27491 (2023);
- [2] S. Campanari, P. Chiesa, G. Manzolini, A. Giannottb, F. Federici, P. Bedont, F. Parodi, Application of MCFCs for active CO₂ capture within natural gas combined cycles, *Energy Procedia* 4, 1235–1242 (2011);
- [3] Luca Mastropasqua, Stefano Campanari, Jack Brouwer, Electrochemical Carbon Separation in a SOFC–MCFC Polygeneration Plant With Near-Zero Emissions, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 140(1), DOI:10.1115/1.4037639_(2017);
- [4] M. Hanasaki, C. Uryu, T. Daio, T. Kawabata, Y. Tachikawa, S. M. Lyth, Y. Shiratori, S. Taniguchi, and K. Sasaki, SOFC Durability against Standby and Shutdown Cycling, *J. Electrochem. Soc.* 161 F850, DOI 10.1149/2.0421409jes, (2014)

- [5] Demonstration Testing Started of SOFC-MGT Hybrid Power Generation System, Toward Commercial Launch for Business and Industrial Uses (2016). <http://www.mhps.com/news/20160921.html>. Accessed June 15, 2018;
- [6] Thomas Krummrein, Martin Henke, Peter Kutne, Manfred Aigner, Numerical analysis of operating range and SOFC-off-gas combustor requirements of a biogas powered SOFC-MGT hybrid power plant Appl. Energy. 232, pp. 598-606, (2018);
- [7] Jarosław Milewski, R. Bernat, and J. Lewandowski, Reducing CO₂ Emissions from a Gas Turbine Power Plant by using a Molten Carbonate Fuel Cell, Proceedings of the World Congress on Engineering 2012 Vol III WCE 2012, July 4 - 6, London, U.K., (2012);
- [8] Imtinan Mohsin, Tareq A. Al-Attas, Kazi Z. Sumon, Joule Bergerson, Sean McCoy, Md Golam Kibria, Economic and Environmental Assessment of Integrated Carbon Capture and Utilization//Cell Reports Physical Science 1,100104, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100104>, (2020);
- [9] Соснина Е.Н., Шалухо А.В., Ворошилов А.А. О применении твердооксидных топливных элементов на биогазе для электроснабжения животноводческих предприятий // Интеллектуальная Электротехника. № 4. С. 126-134. DOI:10.46960/2658-6754_2022_4_126, (2022).

Computational and experimental studies of bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, creation of a prototype

D.K.Grebtsov¹, I.A.Lomakin², Yu.A.Dobrovolsky^{1,3}

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia*

²*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia*

³*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia.*

The performance of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) depends on the efficiency of reagent transport and water removal. As one of the key components of PEMFC, bipolar plates (BPs) provide reagent transport, water removal, heat removal, electron transfer, and are also the load-bearing frame of the fuel cell. Thus, one of the key challenges to achieve high performance of fuel cells is to design the BPs taking into account all the above functions.

This work was carried out in order to identify the most effective geometries of closed cathode fuel cells according to the above parameters, taking into account the manufacturability and cost of production as well as to perform the production of a prototype of the selected geometry for further laboratory tests.

The existing geometries of BP channels, as well as variants of their application on the BP plane of both hydrogen (anode) and oxygen (cathode) parts were studied by analyzing the literature. Thus, the work [1] presents studies of three main geometries of BP channels - serpentine, parallel, interfinger. In [2] the influence of channel height and width on the performance of serpentine channel is investigated. Taking into account scientific publications, as well as the world experience of serially produced BPs for hydrogen transportation, it was decided to produce a BP with serpentine pattern as a prototype.

The geometry of the polar plates has been constructed, and current density calculations have been performed depending on the voltage. The resulting polarization curves at different points and distributions are shown in Figure 1.

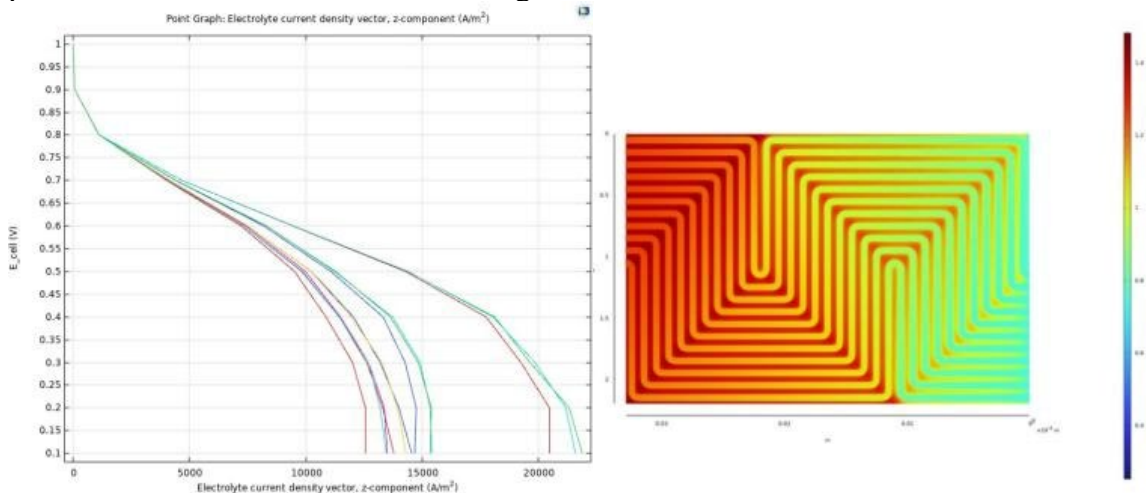


Fig. 1. Polarization curves at different points.

Also, the materials used for manufacturing of BPs were analyzed [3]. The production of BPs with closed cathode is usually carried out using metallic materials copper, aluminum, stainless steel, titanium and others. Titanium is the most preferred as it is well processable, has good conductivity and low weight. The disadvantages of using titanium are high cost and formation of oxides on the surface of the metal, which reduces its conductivity. To improve conductivity, as well as to reduce susceptibility to corrosion, BPs made of titanium and other metals are coated with special protective coatings. One of the most common and successful options is a carbon nanocoating called Pi conjugated amorphous carbon (PAC). The use of this coating instead of precious metal coating allows for cheaper BP production as well as increased conductivity of the electrode.

Based on the performed analysis, titanium of VT1-0 grade was chosen as a model material for the production of a prototype BP. The samples were manufactured using laser marking technology - by removing a part of the material and forming channels in the form of recesses in the processed material (Figure 2).

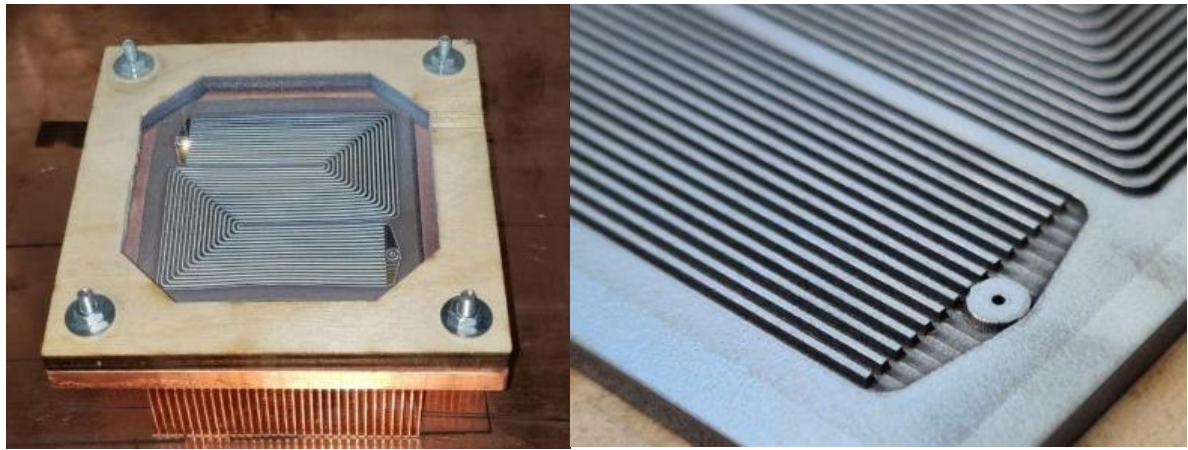


Fig. 2. Process of BP sample manufacturing by laser marking method.

The advantage of this technology is the ability to quickly reconfigure the equipment to obtain the required geometry. However, the time spent for manufacturing one wafer is quite significant (about 10-12 hours), which does not allow using this technology for industrial mass production of BPs.

Taking into account the peculiarities of this method, a 0.8 mm-thick titanium sheet was selected for obtaining 550 μm deep channels. However, as a result of laser processing, mechanical overstresses of the metal occurred and deformations appeared, which violated the flatness of the workpiece. To level the distortions of geometry, a titanium sheet of the same grade with a thickness of 2 mm was taken as a basis, the processing of which did not lead to deformations.

After engraving, mechanical grinding of the product surface was carried out, as well as laser polishing. The 3d-scan of the channels obtained on the laser profilometer is shown in Figure 3. The channel profile of the manufactured sample is shown in Figure 4.

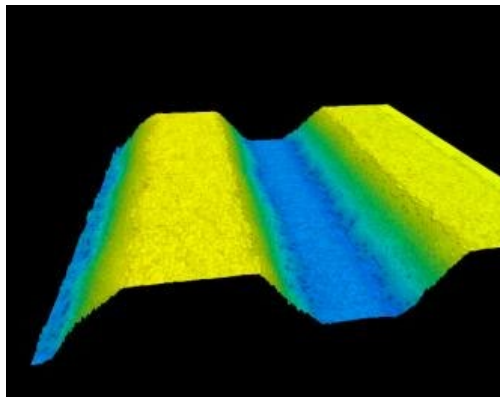


Fig. 3. 3D-scan of the surface of the manufactured specimen.

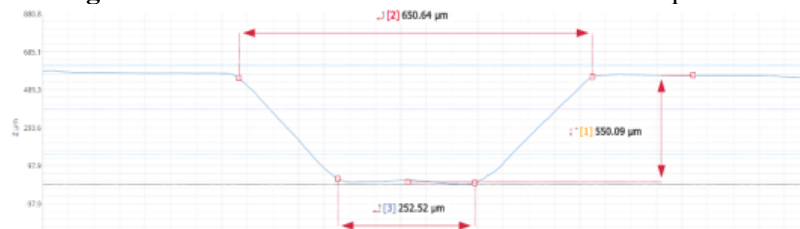


Fig. 4. Channel profile of the BP sample.

Thus, in this work the fabrication of a prototype BP by laser marking method was realized.

The next stage of the ongoing research is devoted to the development of the technology of applying a protective carbon coating on BPs, the study of mechanical and electrical characteristics of this coating, testing the anti-corrosion properties of coated BPs, as well as the

assembly of a single BTE cell in order to study its operating parameters with the manufactured BPs.

References

- [1] Son Jonghyun, Um Sukkee и Kim Young-Beom Numerical analysis of the effect of anisotropic gas diffusion layer permeability on polymer electrolyte membrane fuel cell performance with various channel types [Journal] // Fuel. - [Journal] : Elsevier BV, April 2021. - Т. 289. - pages. 119888. - ISSN: 0016-2361.
- [2] Jiao Kui [et al.] Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells [Journal] // Nature. - [Journal] : Springer Science and Business Media LLC, July 2021. - Т. 595. - pages. 361–369. - ISSN: 1476-4687.
- [3] Dobrovolsky Yu. [et al.] Materials for bipolar fuel cell plates based on proton-conducting membranes [Journal] // Russian Chemical Journal. – 2006.

Оценка характеристик модифицированных углеродных носителей для электрокатализаторов катода ПОМТЭ электрохимическими методами

Д.Е.Гринёва^{1,2*}, А.А.Засыпкина², Н.А.Иванова², Н.В.Панченко¹

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Россия, 125480, г. Москва, пл. Миусская, д. 9*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

Evaluation of modified carbon support performance for PEMFC cathode electrocatalysts using electrochemical methods

При эксплуатации топливного элемента с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) эффективность его работы постепенно снижается [1] из-за разрушения каталитического слоя (КС), которая обусловлена преимущественно коррозией углеродного носителя [2]. Для снижения скорости деградационных процессов в КС применяют модифицирование электрокатализаторов. Модификаторами для углеродных носителей могут выступать как гетероатомы, например, В, N, P, S, F [3], так и оксиды металлов, такие как SnO₂ [4] или SiO₂ [5]. Модифицирование носителя позволяет повысить электрохимическую эффективность и долговечность электрокатализатора, однако, требуется оптимизация его состава, в том числе содержания модификатора. При этом необходима предварительная оценка характеристик носителей с точки зрения их электрохимических свойств.

В данной работе исследованы модифицированные углеродные носители на основе аморфной сажи, полученные различными методами и с разным массовым содержанием модификатора, и платиносодержащие (20 мас. %) электрокатализаторы на их основе, полученные полиольным методом. Модификация носителей осуществлялась двумя способами: путем синтеза частиц SiO₂ непосредственно в реакционном объеме из кремнийорганического прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭС), а также сорбцией на носитель готовых частиц диоксида кремния (Орисил 300, размер частиц 5-20 нм). Массовое содержание модификатора в составе полученных носителей определяли методом термogravиметрического анализа. Согласно этим данным, содержание SiO₂ составило 3 и 9% для каждого метода синтеза. Для сравнения использовали немодифицированную углеродную сажу Vulcan XC.

Расчет удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемых носителей проводили методом БЭТ путем обработки изотерм сорбции и капиллярной конденсации азота, измеренных на объемной высоковакуумной адсорбционной установке Micrometrics Tristar 3000. Величины $S_{уд}$ представлены в таблице 1.

Электрохимические измерения проводили в модельных условиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке в 0.5 М H₂SO₄ в инертной атмосфере. Противоеlectродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl). Рабочий электрод – титановая пластина с нанесенной капельным методом суспензии из носителя, бидистиллированной воды и иономера Nafion (дисперсия D1021) с рабочей площадью 1 см². Регистрацию циклических вольтамперограмм (ЦВА) осуществляли в диапазоне потенциалов от 0 до 1.2 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), после предварительной обработки 100 циклов при скорости развертки 50 мВ/с, в течение 10 циклов при скорости развертки 20 мВ/с. Для определения удельной поверхности носителей ($S_{эx}$, табл.1, рис. 1А) ЦВА регистрировали в диапазоне потенциалов от 0.15 до 0.25 В. Расчет величины электрохимически активной поверхности (ЭАП) катализаторов осуществлялся по пику сорбции водорода на ЦВА, измеренных в диапазоне потенциалов от 0 до 1.2 В в течение 10 циклов при скорости развертки 20 мВ/с (рис. 1А – вставка). Для оценки деградационной устойчивости носителей проводили ускоренное стресс-тестирование, заключающееся в многократном (5100 циклов) циклировании потенциала в диапазоне от

1 до 1.5 В при скорости развертки 100 мВ/с. После каждых 300 циклов фиксировали промежуточные ЦВА. Степень деградации материалов (%) указана в таблице 1.

Установлено (табл.1), что введение частиц диоксида кремния в носитель снижает его удельную поверхность по БЭТ. Данный эффект наиболее выражен для образцов с частицами, синтезированными из кремнийорганического прекурсора, что объясняется невозможностью контроля за размером синтезируемого модификатора и образованием крупных частиц. Завышенные значения поверхности, рассчитанные по ЦВА, по сравнению с таковыми для БЭТ, связано с псевдоемкостью из-за присутствующих на поверхности носителя кислородных групп. Причем чем выше количество приповерхностных групп, тем больше разница в значениях $S_{ЭХ}$ и $S_{уд}$ (табл.1). Следует также отметить, что присутствующие кислородные группы являются центрами повышенной деградационной активности, что может привести к быстрому разрушению носителя (табл.1).

Таблица 1. Величины удельной поверхности модифицированных носителей и электрохимически активной поверхности электрокатализаторов на их основе

Носитель	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{ЭХ}$, м ² /г	Степень деградации, %	ЭАП, м ² /г
C/SiO ₂ ^{3%} (TEOS)	169.0	165.5	85	49.2
C/SiO ₂ ^{9%} (TEOS)	191.3	390.8	100	74.7
C/SiO ₂ ^{3%} (Орисил 300)	220.7	213.7	100	56.9
C/SiO ₂ ^{9%} (Орисил 300)	221.6	286.4	100	65.6
Vulcan XC - 72	232.2	284.0	29	69.7

Большими значениями удельной поверхности, рассчитанной по ЦВА, характеризуются образцы с высоким содержанием модификатора. Это позволяет предположить повышение дисперсности распределения платины в процессе синтеза катализаторов на их основе.

На кривых изменения удельной поверхности при проведении УСТ (рис. 1Б) в среднем для образцов наблюдается рост $S_{ЭХ}$ в начале тестирования, что обусловлено увеличением псевдоемкости поверхности носителя за счет возрастания количества кислородных групп в процессе деградации. Для немодифицированной сажи данный процесс замедлен. При этом у модифицированных носителей деградация протекает интенсивнее и пропорционально массовому содержанию модификатора, что объясняется наличием большого количества очагов коррозии.

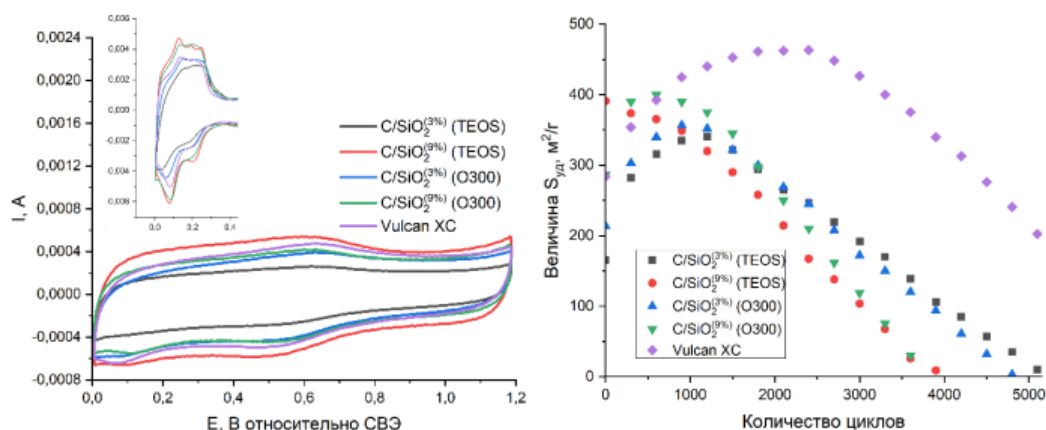


Рисунок 1. А - ЦВА модифицированных носителей и электрокатализаторов на их основе; Б - изменение удельной поверхности модифицированных носителей в процессе УСТ.

ЭАП катализаторов прямо пропорциональна $S_{эx}$ и пропорциональна массовому содержанию SiO_2 . Отсюда следует, что модифицирование диоксидом кремния способствует высокодисперсному распределению платины в электрокатализаторе за счет образования дополнительных кислородных групп, являющихся центрами сорбции.

Таким образом, при помощи методов ЦВА и ускоренного стресс тестирования носителя предварительно оценены характеристики углеродного материала в качестве потенциального носителя для электрокатализатора. Электрохимические параметры, характеризующие двойнослойную область, в частности, высокие значения удельной поверхности и интенсивность деградации углеродного носителя свидетельствуют о наличии большого количества приповерхностных кислородных групп, которые в дальнейшем способствуют дисперсному распределению частиц платины и повышению ЭАП катализаторов.

Благодарность: Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №130 от 17.01.2024.

Литература

- [1] Costas Molochas, Panagiotis Tsiakaras “Carbon monoxide tolerant Pt-based electrocatalysts for H_2 -PEMFC applications: current progress and challenges” *Catalysts*, 11 (9), (2021).
- [2] Fengfeng Liu, Ziliang Gao, Jinzhan Su and Liejin Guo “An experimental investigation of the effect of platinum on the corrosion of cathode carbon support in a PEMFC” *ChemSusChem*, 12, (2022).
- [3] Artyom Pushkarev, Irina Pushkareva, Margarita Kozlova, Maksim Solovyev, Sergey Butrim et. Al. “Heteroatom-modified carbon materials and their use as supports and electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells (A review)” *Russian Journal of Electrochemistry*, 58 (7), 529-561 (2022).
- [4] Vadim Volochaev, Ivan Novomlinskiy et. al. “Synthesis of nanostructured tin oxide (IV) and applied on it platinum electrocatalysts” *Inorganic Materials*, 55 (11), 1190-1196 (2019).
- [5] Huaneng Su, Leimin Xu, Huaping Zhu, Yanni Wu, Lijun Yang, Shijun Liao, Huiyu Song, Zhenxing Liang, Viola Birss “Self-humidification PEM fuel cell using novel $PtSiO_2C$ anode catalysts” *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (15), 7874-7880 (2010).

Сравнение способов получения синтез-газа при проектировании энергоустановок на твердооксидных топливных элементах

А.В.Долгих¹, В.Н.Корогаев¹, А.В.Самойлов², И.А.Вялых¹, Р.Д.Арасланов¹

¹ФГАОУ ВО "ПНИПУ", 614990, г. Пермь, Пермский край, проспект Комсомольский, д.29

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

Comparison of synthesis gas production methods for designing power units on solid oxide fuel cells

A.V.Dolgikh¹, V.N.Korotaev¹, A.V.Samoilov², I.A.Vyalykh¹, R.D.Araslanov¹

¹*Perm National Research Polytechnic University, 614990, Perm, Perm Krai, 29,
Komsomolsky Avenue, Perm, Russia*

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

e-mail: dolgih96@gmail.com

В современном мире все большую популярность набирает тенденция, направленная к снижению углеродного следа. Данное обстоятельство обусловлено ухудшением экологии в мире. В связи с этим существует несколько путей развития современной технологии. Во-первых, это модернизация существующих производств и технологий, позволяющая увеличить эффективность использования нефтяных топлив. Например, это улучшение глубины переработки нефти или улучшение коэффициента полезного действия (КПД) двигателей внутреннего сгорания. Вторым, альтернативным вариантом развития технологии является поиск более эффективных источников получения электроэнергии [1].

Одной из таких технологий является получение электроэнергии из метана, после риформинга последнего до синтез-газа. Данная энергетическая установка принципиально состоит из четырех блоков: утилизация тепла обработанных газов, получение синтез-газа, выработка электроэнергии на твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) и дожиг отработанных газов. Рассматривая каждый сегмент энергоустановки, надо отметить, что существует возможность выбора конструкции каждого из них. Например, в промышленности существует несколько вариантов получения синтез-газа, таких как паровой риформинг, парциальное окисление, углекислотная и паровоздушная [2]. Еще одним вариантом будет использование различных топливных элементов, так полимерные топливные элементы, несмотря на работу практически в чистом водороде, способны эксплуатироваться при низких температурах порядка 65-200 °С [3].

Данное многообразие конструкций каждого из блоков приводит к выводу, а как же получить энергоустановку с максимально высоким КПД и при этом обеспечить ее безаварийную эксплуатацию.

Целью данной работы было ответить на вопрос целесообразности использования парового и парциального риформинга в современных энергоустановках на основе твердооксидных топливных батарей разработанных и изготовленных ИФТТ РАН.

Исходя из граничных условий по составу топливного газа после риформинга и газа, окисленного на топливном элементе, рассчитаны схемы процессов (рис. 1,2). Граничные условия определены в соответствии с экспериментальными данными коллег Института физики твердого тела РАН.

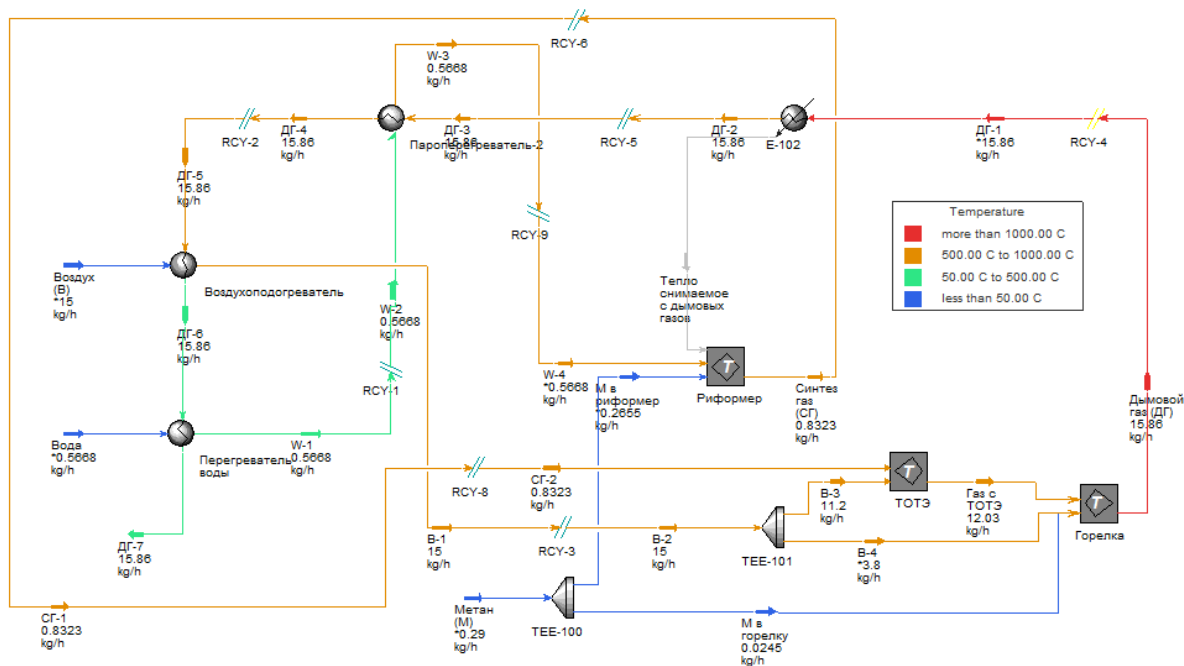


Рисунок 1. Схема энергоустановки с паровым риформингом.

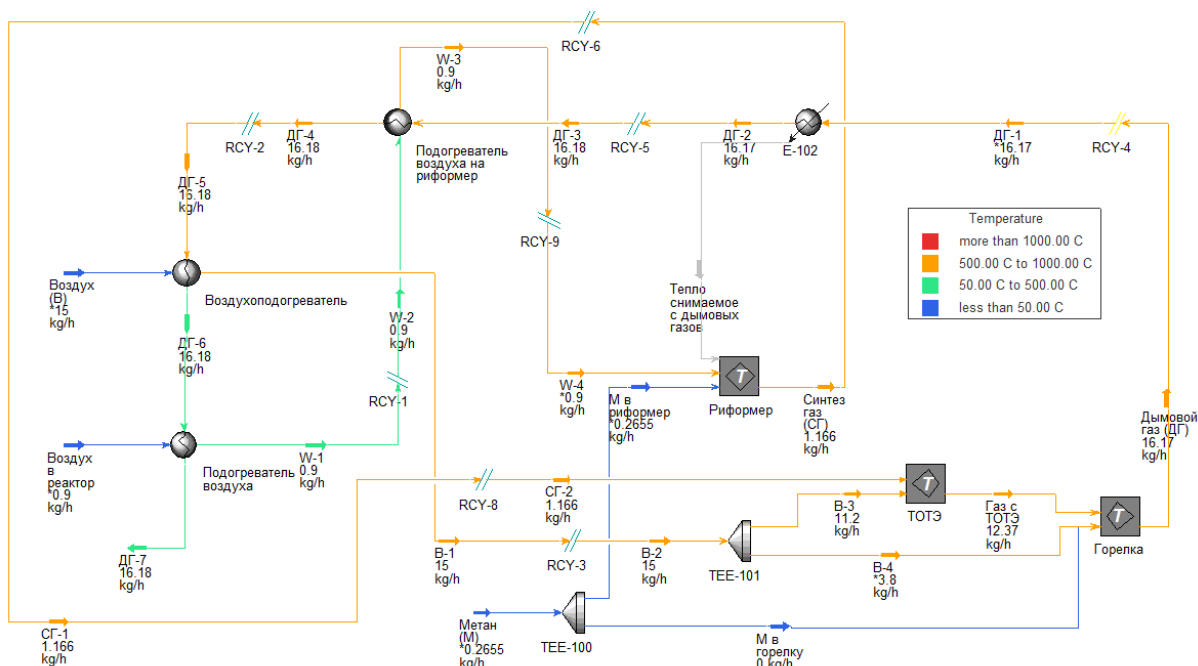


Рисунок 2. Схема энергоустановки с парциальным окислением в риформере.

Расчет данных моделей позволяет оценить распределение тепла в каждом из блоков энергоустановки и главное учитывает малейшие изменения теплового баланса при изменении расхода материальных потоков.

Численный расчет технологий показал, что схема с использованием в качестве основного окислителя в риформинге – воды, требует к потреблению большее количество метана (необходимо дополнительно подводить поток метана на горелку). Однако, расчет значения КПД процесса выявил большую возможность снятия электроэнергии с ТОТЭ, что объясняется наилучшей утилизацией тепла дымовых газов и большей концентрацией водорода в синтез газе (табл. 1).

Таблица 1. Расчет КПД моделей.

Параметр	Единицы измерения	Схема энергоустановки с парциальным окислением в риформере	Схема энергоустановки с паровым рифорингом
Низшая теплота сгорания метана	ккал/кг	11957	11957
Плотность метана при 20 С	кг/м ³	0,6669	0,6669
Расход метана	кг/ч	0,2655	0,29
Энергия сгорания метана	ккал/ч	3174,6	3467,5
	кДж/ч	13282,5	14508,2
	кВт	3,7	4,0
КПД установки	%	54,2	62,0
Тип ТОТЭ	-	Электролит-поддерживающие батареи	
Рабочая температура ТОТЭ	С	846	846
% об. Н ₂ в синтез-газе	об. %	39	52

В качестве заключения хочется отметить, что каждая из схем имеет право на существование, так как не лишена преимуществ. Однако наибольшая эффективность энергоустановки достигается за счет использования парового рифоринга. Данный вариант получения синтез-газа позволяет максимизировать КПД процесса, объясняется за счет эффективной утилизации тепла дымовых газов и высокого содержания водорода в синтез-газе, направляемом на ТОТЭ.

Литература

- [1] Kaniz Farhana, Abu Shadate Faisal Mahamude, Kumaran Kadirgama. Comparing hydrogen fuel cost of production from various sources – a competitive analysis // Energy Conversion and Management. 2024. Т. 302. – Р. 118088-118107.
- [2] А. Л. Шварц. Конверсия метана в технологические газы / Шварц А.Л., Брук Л.Г. – Москва, 2012. – 32 с.
- [3] L. van Biert a,b,* , M.Godjevac a, K.Visser a, P.V.Aravind. A review of fuel cell systems for maritime applications // Journal of Power Sources. 2016. Т. 327. – Р. 345-364.

**SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ} как анодный материал ТОТЭ,
работающих на метан- и сероводород-содержащих топливах**

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

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

**SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ} as an anode material for SOFCs
operating on methane- and hydrogen sulfide-containing fuels**

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

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

e-mail: dyakina@issp.ac.ru

Прогресс, достигнутый в области оксидных анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в значительной степени обусловлен проблемами, связанными с отложением углерода и отравлением серой при работе на таких метан-содержащих топливах как природный газ, биогаз и различные сбросные газы. Перовскитоподобные фазы на основе феррита стронция SrFeO_{3-δ} привлекают внимание в качестве материалов для анодов ТОТЭ благодаря значительной смешанной кислородно-ионной и электронной проводимости и каталитической активности. Существенными ограничениями для использования таких материалов являются сравнительно высокий коэффициент термического расширения (КТР), приводящий к термомеханической несовместимости электродных слоев с керамическими твердыми электролитами, недостаточная устойчивость к восстановлению и тенденция к упорядочению кислородных вакансий при их высоком содержании в кристаллической решетке перовскита. Частичное замещение железа катионами с более высокой степенью окисления, например, Mo⁶⁺, позволяет уменьшить изменения кислородной нестехиометрии и подавить фазовые переходы при термическом и редокс-циклировании. Кроме того, введение молибдена приводит к увеличению проводимости n-типа в восстановительных условиях, благодаря процессам восстановления до Mo⁵⁺. Несмотря на возможное взаимодействие с SO_x и/или CO₂, характерное для перовскитов с большим содержанием щелочноземельных катионов, в литературе часто утверждается, что данные материалы толерантны к зауглераживанию и отравлению серой. Даная работа направлена на исследование возможности использования феррита стронция, замещенного молибденом, SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ}, в качестве анода в батареях ТОТЭ, работающих на газовых смесях, включающих H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O и H₂S.

Порошок состава SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ} синтезировали нитрат-цитратным методом с добавлением глицина. После восстановления в потоке газовой смеси 3% H₂O - 5% H₂ - Ar при 1123 К, материал становится однофазным с моноклинной перовскитоподобной структурой (пространственная группа *P2₁/m*, параметры элементарной ячейки *a*=5.560 Å, *b*=5.557 Å, *c*=7.870 Å, *β*=90.07°). Плотные керамические образцы спекали в аргоне при 1573 К.

Линейный КТР керамики SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ}, усредненный в интервале температур 973-1223 К, в смеси 10% H₂ - N₂ составляет 14.5×10⁻⁶ К⁻¹. Электропроводность керамических

образцов в восстановительных условиях составляет > 30 См/см при 1123 К. Показано, что в рабочих условиях между $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10) или Ni отсутствует химическое взаимодействие с образованием примесных фаз. Можно сделать вывод о том, что материал является приемлемым для применения в качестве основного компонента анодов ТОТЭ либо катода твердооксидных электролизных элементов (ТОЭлЭ).

Для электрохимических тестов в качестве твердого электролита использовали мембрану из 10 мол. % Sc_2O_3 - и 1 мол. % Y_2O_3 -стабилизированного ZrO_2 (10Sc1YSZ) толщиной 1.0 мм. Электродные слои в форме полукруга площадью 0.85 см^2 наносили на поверхность электролита методом трафаретной печати. Для предотвращения химического взаимодействия материалов электрода и электролита сначала наносили защитный подслой из GDC10. Полученные электродные слои спекали в течение 2-х часов на воздухе при температуре 1373 К. Для изготовления противоэлектрода и электрода сравнения использовали платиновую пасту, после нанесения отожженную при 1223 К в течение 30 минут на воздухе. Электродное перенапряжение (η) и поляризационное сопротивление (R_p) в зависимости от плотности тока (i) исследовали при температуре 1123 К трехэлектродным методом в потенциостатическом режиме при помощи потенцио-/гальваностата Autolab 302N PGStat, оснащенного модулем FRA32 (Metrohm Autolab). Значения омического и поляризационного сопротивлений определяли из импедансных спектров, снятых в частотном диапазоне 1 МГц – 0.1 Гц.

Анодные и катодные поляризационные кривые (Рисунок 1) в среде увлажненного 5% H_2 практически совпадают и имеют тенденцию к лимитирующему току. Во время ресурсных испытаний при постоянной плотности анодного тока в 120 mA/cm^2 в течение 120 часов в потоке 3% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при 1123 К потенциал рабочего электрода оставался практически постоянным, а после работы под катодной поляризацией электродные характеристики несколько улучшились. Таким образом, пористые электродные слои из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ показывают значительную электрохимическую активность, стабильную в течение как минимум 120 часов.

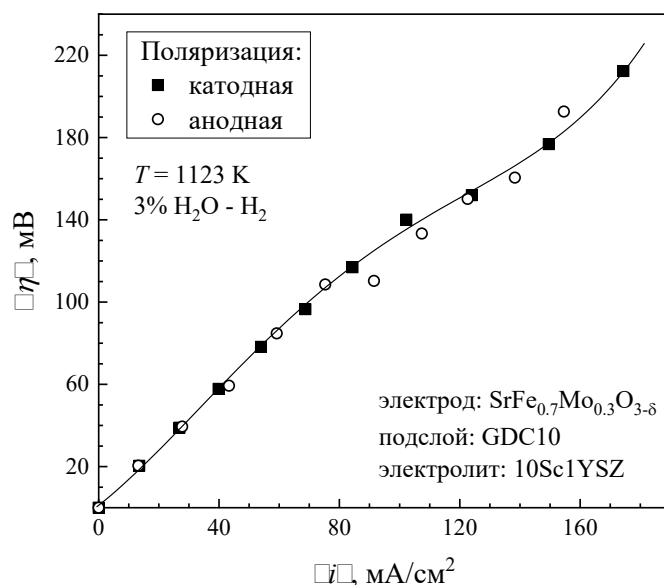


Рисунок 1. Зависимость перенапряжения пористого электрода $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ от плотности анодного и катодного тока в потоке 3% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при 1123 К.

Для изучения особенностей работы ТОТЭ на модельных топливных газах, содержащих примеси сероводорода, 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 10Sc1YSZ и двух внешних слоев толщиной по 30 мкм из 6ScSZ. Электродные слои площадью $9 \times 9 \text{ см}^2$ наносили методом трафаретной печати, а затем подвергали совместному спеканию на воздухе при 1373 К. Пористые аноды состояли из защитного подслоя из GDC10 и слоя $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Катод состоял из последовательных слоев GDC10, 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). 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. После сборки модельную батарею ТОТЭ устанавливали в лабораторный испытательный стенд при механической нагрузке 0.33 кг/см^2 . Измерения проводили при 1123 К на потенциостат-гальваностате/анализаторе частотных характеристик Reference 3000 (Gamry Instruments, США) с бустером Reference 30k.

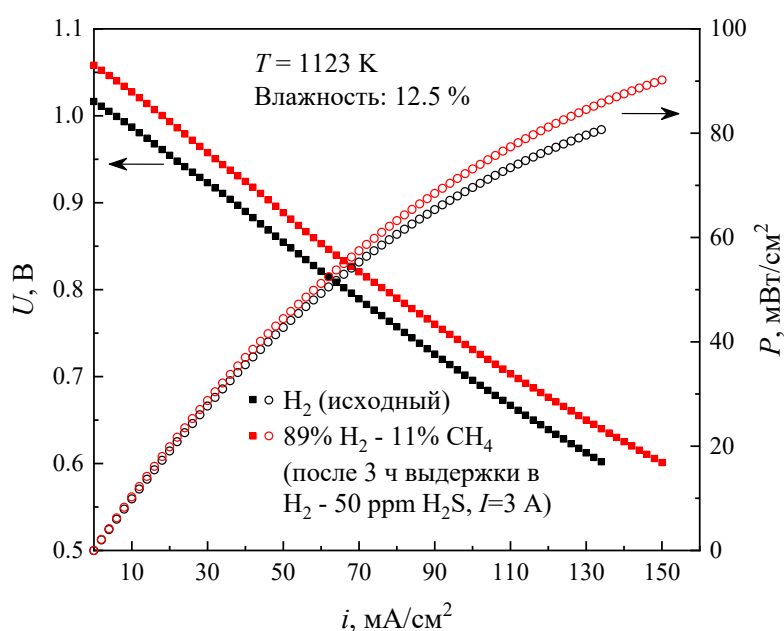


Рисунок 2. Сравнение вольт-амперных и мощностных характеристик на один МЭБ батареи ТОТЭ, работающей при 1123 К на увлажненном чистом H₂ до подачи H₂S и газовой смеси 89% H₂ - 11% CH₄ после выдержки в потоке H₂ с примесью 50 ppm H₂S под токовой нагрузкой в 37 мА/см² в течение 3-х часов.

На Рисунке 2 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) и плотности мощности сборки ТОТЭ до и после выдержки в потоке водорода, содержащего 50 ppm H₂S. Разница в напряжении разомкнутой цепи (НРЦ) объясняется наличием метана во второй топливной смеси и согласуется с данными по кинетике конверсии метана. Параллельный ход ВАХ говорит о том, что способность к окислению водорода не подвержена влиянию даже таких больших концентраций H₂S. Однако после добавки H₂S к метан-содержащим топливным смесям конверсия метана ухудшалась со временем из-за отложения серы на поверхности анода. Данный процесс имеет полностью обратимый характер.

Для анализа микроструктуры до и после испытаний модельных полуячеек и батарей ТОТЭ применялась сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ/ЭДРС, Supra 50VP, CarlZeiss). После эксплуатации ТОТЭ микроструктурных изменений электродов не наблюдалось.

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

Разработка основ изготовления металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственной *in-situ* высокотемпературной обработкой

**И.С.Ерилин¹, И.Н.Бурмистров¹, О.В.Пикалов¹, А.У.Шарафутдинов¹,
Е.А.Смолянский², А.А.Соловьев³, С.И.Бредихин¹**

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

²*НИ ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, д.30*

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

Development of fundamentals of fabrication of metal-supported SOFC with a single *in-situ* high-temperature treatment

**I.S.Erilin¹, I.N.Burmistrov¹, O.V.Pikalov¹, A.U.Sharafutdinov¹, E.A.Smolyansky²,
A.A.Solovyev³, S.I.Bredikhin¹**

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

²*National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin ave, 30*

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

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

Область температур 500 – 700 °С работы ТОТЭ с одной стороны характеризуется низкими скоростями химических реакций и низкой проводимостью ионных проводников, но с другой стороны обеспечивает низкие темпы деградации, упрощение тепло-массового баланса и снижение массогабаритных характеристик энергоустановок. В тех отраслях экономики, где низкотемпературные ТОТЭ будут оптимальным вариантом, их конструкция на основе металлического несущего механические нагрузки слоя (металл-поддерживаемые ТОТЭ, МП-ТОТЭ), вероятно, является наилучшей.

МП-ТОТЭ рассматриваются как наиболее перспективный тип ТОТЭ в области температур 500–700 °С в связи с наилучшими механическими характеристиками и наиболее простым тепловым балансом среди всех типов ТОТЭ, а также возможностью герметизации газовых объемов с помощью сварки [1]. Работа МП-ТОТЭ в области относительно низких температур позволяет минимизировать влияние одной из основных проблем их эксплуатации – окисление пористой металлической подложки. Тем не менее, процесс изготовления МП-ТОТЭ, вероятно, является наиболее сложным среди всех типов планарных топливных элементов в связи с тем, что высокие температуры 1100 – 1300 °С, обычно требующиеся для консолидации анода и электролитной мембраны, в случае окислительной атмосферы приводят к существенному окислению несущей металлической подложки, а в случае восстановительной атмосферы к вредной агломерации никеля.

Изготовление мембранно-электродных блоков (МЭБ) МП-ТОТЭ без промежуточных высокотемпературных обработок, снижение максимальных требуемых температур обработки ниже 1000 °С, а также использование сварки для герметизации газовых пространств позволят проводить высокотемпературную обработку непосредственно в составе батарей в горячем объеме энергоустановок в оптимальных для МЭБ газовых атмосферах.

Для изготовления функциональных слоев МП-ТОТЭ мы используем комбинацию методов аэрозольного осаждения в вакууме (АД) и магнетронного напыления [2-3]. На

данный момент нами было пройдено несколько ключевых этапов развития МП-ТОТЭ. Первый этап (1s) включал в себя прессованную из металлического порошка хромистой стали X17H2 [2] подложку толщиной около 1 мм с последующим обжигом в вакууме, осажженный методом АД слой функционального анода Ni/GDC толщиной около 40–50 мкм, однослойную мембрану GDC толщиной около 4–6 мкм, осажденную методом магнетронного напыления, и LSC катод, изготовленный методом трафаретной печати. Ni/GDC анод перед осаждением мембраны обжигался в вакууме при температуре 1000 °С. На втором этапе (2s) по сравнению с 1s было обеспечено лучшее содержание кислорода в GDC мембране путем оптимизации режима осаждения мембраны и режима обжига ТОТЭ. Пористые подложки стали формироваться из порошка стали AISI430 фракции 50- мкм путем обжига в вакууме засыпанного в керамические формы порошка без прессования, толщина подложек составляла 0,2 – 0,4 мм, подложки покрывалась никелем методом электроосаждения. На данном этапе впервые была использована лазерная сварка для обеспечения контакта между пористой подложкой и токосъемной/газораспределительной пластиной, а также для герметизации анодного газового пространства (рисунок 1а). Была проведена оптимизация структуры функционального анода путем снижения дефектности и толщины до значений порядка 30 мкм. Мембрана GDC осаждалась на анод без обжига (рисунок 2а). Температурная обработка 2s проходила в испытательной ячейке с азотом со стороны анода и воздухом со стороны катода, температура обжига составляла около 950 °С.

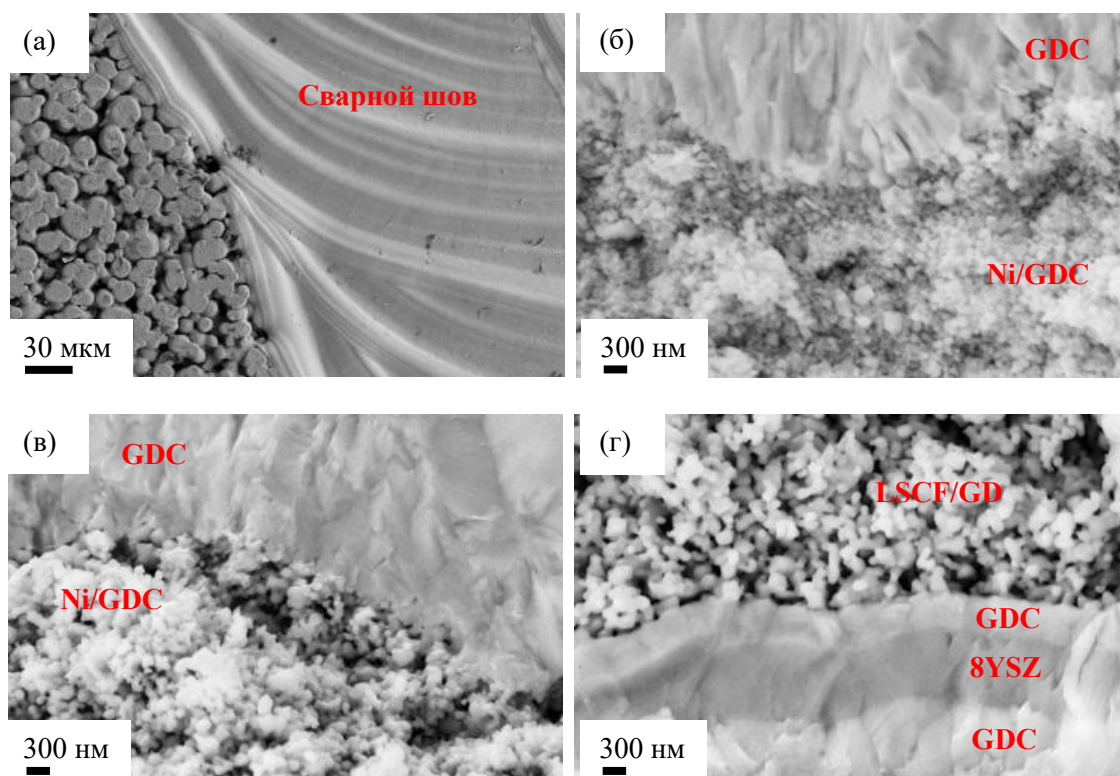


Рисунок 1. СЭМ-изображения (а) поверхности пористой металлической подложки и сварного шва, (б) сечения контактной области электролитной мембраны осаждаенной на анод Ni/GDC без обжига, (в) сечения контактной области анод-мембрана МП-ТОТЭ 3s после испытаний, (г) сечения контактной области катод-мембрана МП-ТОТЭ 3s после испытаний.

На третьем этапе (3s) подложки формируются из порошка стали Crofer фракции 20- мкм. Подложки прокатываются на валковых вальцах для снижения рельефности поверхности, контактирующей с анодом, толщина подложек составляет 0,15 – 0,3мм. Используется трехслойная мембрана GDC+8YSZ+GDC (6+0,5+0,3 мкм). Используется катод LSCF/GDC+LSCF. Анод формируется в режиме, подходящим для осаждения на

подложки площадью, требуемой для практических применений, с эффективностью осаждения 15 – 20%. Температурная обработка 3s проходит в испытательной ячейке с азотом со стороны анода и воздухом со стороны катода, температура обжига 1000 °С. СЭМ-изображения контактных областей мембрана-анод и мембрана-катод 3s МП-ТОТЭ представлены на рисунке 1в-г. Типичные вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ на трех этапах развития представлены на рисунке 2.

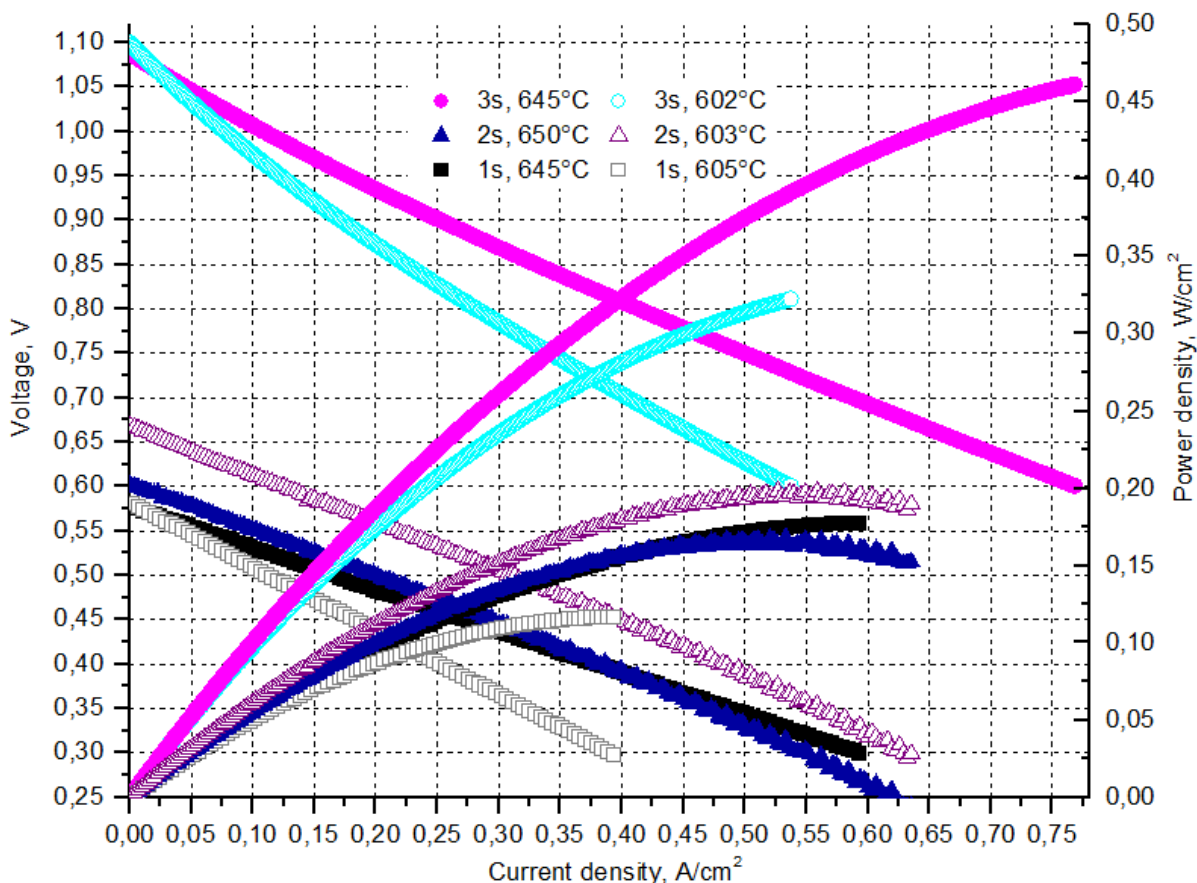


Рисунок 2. Вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ диаметром 22–27 мм на трех этапах развития.

Литература

- [1] H. Xu, Y. Han, J. Zhu, M. Ni, Z. Yao, “Status and progress of metal-supported solid oxide fuel cell: Towards large-scale manufactory and practical applications.”, *Energy Reviews*, p.100051 (2023).
- [2] 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.”, *Mater. Lett.*, vol. 306, pp. 130924 (2022).
- [3] I.S. Erilin, M.N. Levin, I.N. Burmistrov, D.V. Yalovenko, E.A. Smolyanskiy, A.A. Solovyev, S.I. Bredikhin, “Fabrication of metal-supported solid oxide fuel cells by combining aerosol deposition and magnetron sputtering techniques.”, *J. Solid State Electrochem.*, pp.1-6 (2023).

Кристаллизация в стеклокерамических герметиках на основе силиката бария-кальция для ТОТЭ

А.О.Жигачев¹, М.А.Алексеева^{1,2}, И.И.Зверькова¹, Е.В.Ципис¹, С.И.Бредихин¹

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

²*Высшая школа экономики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20*

Crystallization in glass-ceramic barium-calcium silicate sealants for SOFCs

A.O.Zhigachev¹, M.A.Alekseeva^{1,2}, I.I.Zverkova¹, E.V.Tsipis¹, S.I.Bredikhin¹

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

²*Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya str., 20*

e-mail: zhigachev@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) –перспективные электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию водорода или углеводородного топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит напрямую через электрохимические реакции, минуя стадию сгорания топлива. Совместимость ТОТЭ с углеводородным топливом вместе с высокой эффективностью и практически бесшумной работой делает их привлекательными для промышленной генерации энергии.

Для надёжной долговременной работы ТОТЭ необходима качественная герметизация: газонепроницаемое разделение газового и воздушных каналов, а также изоляция рабочего пространства ТОТЭ от внешней среды, кроме того, нужна механическая консолидация отдельных ТОТЭ в батарею при помощи непроводящих составов. Поскольку ТОТЭ работают при высокой температуре, обычно при 700-1000 °С, то невозможно использовать в качестве герметизирующих веществ составы с органическими компонентами. Чаще всего для герметизации используют стекло- и стеклокерамические герметики, обычно, на основе силикатов, боросиликатов или алюмосиликатов [1–3].

Выбор подходящего химического состава стеклокерамических герметиков и условий их термообработки при заклежке ТОТЭ – сложная задача, поскольку герметики должны удовлетворять множеству требований: термомеханическая совместимость с компонентами ТОТЭ, фазовая и химическая стабильность, адгезия к поверхности склеиваемых компонентов ТОТЭ. Термомеханическая совместимость, в свою очередь, определяется не только химическим составом, но и процессами кристаллизации, то есть степенью кристаллизации, количественным и качественным соотношением образовавшихся кристаллических фаз и их коэффициентами термического расширения.

В настоящей работе рассмотрены герметики системы $0,17\text{BaO}-0,17\text{CaO}-(0,61-x)\text{SiO}_2-0,05\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0 - 0,09$. Далее составы обозначены в формате SiXXBYU , где XX и YU – соответственно, мольные доли SiO_2 и B_2O_3 . Произведена оценка их степени кристаллизации и состава кристаллических фаз после термообработки (заклейки) при разных температурах. Температура заклежки лежала в диапазоне 750-900 °С, время термообработки для всех образцов было одинаковым – 1,5 часа. Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре Rigaku SmartLab.

Ввиду большого объёма дифрактометрических данных, полученных в ходе эксперимента, ниже будут представлены только ключевые точки «состав-температура».

После литья все изученные составы были аморфными, как показано на рис. 1 для состава Si52B09. Для этого же состава на рисунке 1 показано, что термообработка при 750 °С недостаточна для протекания процессов кристаллизации.

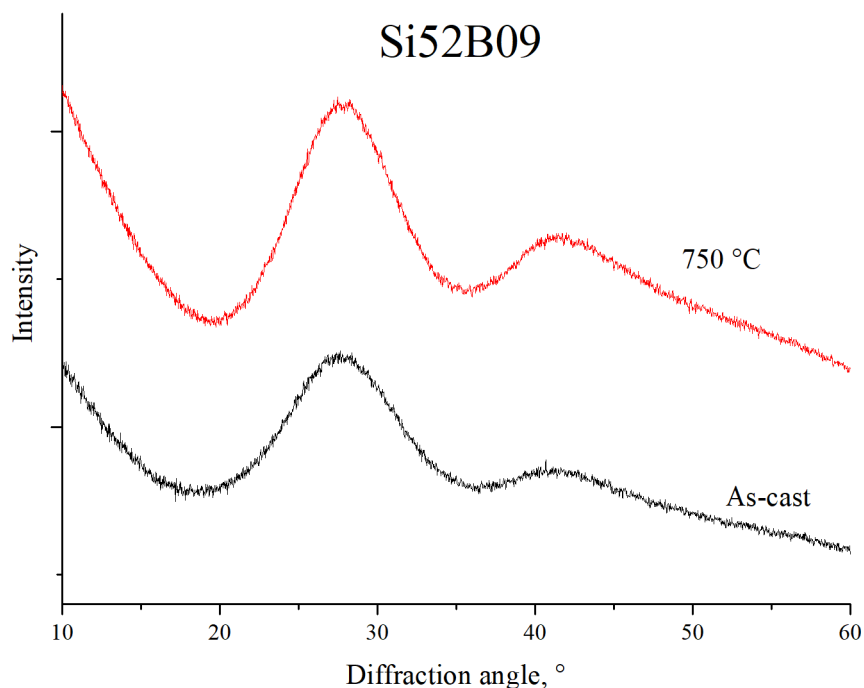


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образца Si52B09 после литья и после термообработки при 750 °С.

При повышении температуры заклейки растёт степень кристаллизации с образованием множества силикатных и алюмосиликатных фаз. Наиболее выраженная фаза, которая появляется первой по мере кристаллизации – $BaAl_2Si_2O_8$, при повышении температуры появляются также смешанные силикаты бария-кальция $Ba_{2-x}Ca_xSiO_4$, отдельные силикаты бария и кальция, хотя их доли определить затруднительно из-за низкой интенсивности соответствующих пиков. На рисунке 2 показаны дифрактограммы для герметика Si55B06 при разных температурах заклейки. Стоит отметить, что при 850 °С наблюдается меньшее число пиков, но с большей интенсивностью, тогда как при 900 °С мы наблюдали множество мелких пиков. То есть при повышении температуры происходит образование большего числа фаз с небольшим относительным содержанием. Вероятно, это происходит из-за прохождения через температурную зону зародышеобразования разных кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз, оценённое из дифрактограмм, не превышает 30 мол. %, то есть материал остаётся в значительной степени аморфным.

Полученные результаты демонстрируют выраженное влияние соотношения SiO_2/B_2O_3 на характер и скорость кристаллизации и сохранение в значительной степени аморфности исследованных герметиков, что может привести к дрейфу их КТР при работе ТОТЭ, а также к появлению у них способности к самозалечиванию трещин, вызванных термическими напряжениями.

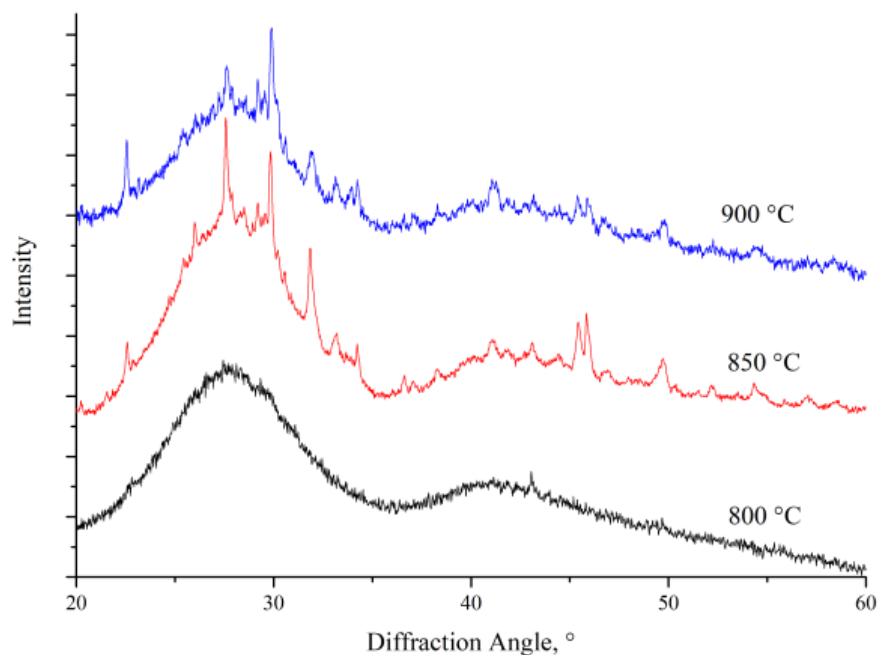


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы образца Si55 после различных режимов термообработки.

Литература

- [1] K. Singh, T. Walia, «Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell», *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, N15, pp. 20559-20582 (2021).
- [2] P.A. Lessing, «A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3465–3476 (2007).
- [3] P. Namwong, N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon, T. Chairuangri, «A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs», *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 37, pp. 231-242 (2010).

Временная эволюция состава серноокислого хлоратного электролита в ходе восстановительного электролиза

П.А.Задер¹, О.А.Гончарова^{1,2}, 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

Temporal evolution of the chlorate - sulfuric acid electrolyte composition in the course of its reductive electrolysis

P.A.Zader¹, O.A.Goncharova^{1,2}, D.V.Konev^{1,2}, M.A.Vorotyntsev¹

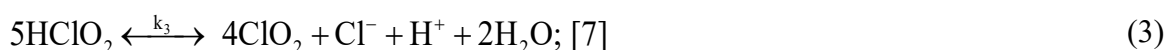
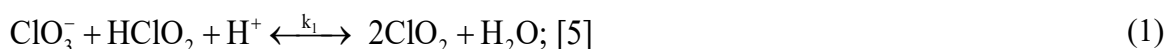
¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia*

²*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia*

e-mail: paul.zadyor@gmail.com

В последние десятилетия значительно вырос интерес к различным источникам возобновляемой энергии [1]. Наиболее перспективными считаются солнечная, ветровая энергия и биотопливо [2]. Энергию солнца и ветра можно напрямую преобразовывать в электричество (что является преимуществом перед биотопливом), при этом используя накопители электроэнергии для балансировки её производства и потребления. Комбинация "преобразователь энергии – накопитель энергии – потребитель энергии" привела к росту интереса к перезаряжаемым химическим источникам тока (ХИТ), которые могут экономично накапливать и воспроизводить большие объемы электроэнергии. Одной из самых перспективных технологий для хранения энергии являются проточные редокс-батареи (ПРБ). Эти батареи позволяют независимо регулировать мощность и емкость, что позволяет эффективно использовать их для разных нужд. Однако, промышленные проточные батареи имеют низкую плотность энергии. Так, ванадиевые ПРБ в этом отношении значительно уступают литий-ионным батареям [3-4]. Решением этой проблемы могут стать ХИТ, где галогенаты используются в качестве окислителя на положительном электроде.

В этой работе был смоделирован процесс электровосстановления хлорат-аниона в кислой среде (H₂SO₄). Восстановление ClO₃⁻ происходило в специальной ячейке, которая позволяла одновременно проводить спектроскопические (рисунок 1а – черные точки) и хроноамперометрические (рисунок 1б – черные точки) измерения. Сходство экспериментальных кривых тока и концентрации диоксида хлора от времени позволяет предположить, что основной вклад в электрохимический процесс вносит ClO₂. Для интерпретации результатов эксперимента предложен механизм восстановления хлорат-аниона через редокс-медиаторный цикл, включающий одну электрохимическую и две химические стадии (1)-(3).



Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования представлено на рисунке 1. Общая форма кривых концентрация диоксида хлора – время (рисунок 1а) и ток – время (рисунок 1б) воспроизводится достаточно корректно. Качественно верно воспроизводится как положение максимума обеих кривых, так и их форма около максимума. Однако при больших временах наблюдается небольшое расхождение между теоретическими и экспериментальными кривыми. Также, пик теоретических кривых (красные линии) немного смещен относительно экспериментальных данных (черные точки).

Причинами отклонений могут быть как выбранная кинетическая схема процесса для уже используемых в расчетах соединений хлора, так и небольшие количества других хлор-содержащих компонентов реакционной системы. Соответствующие варианты теории будут исследованы в ходе дальнейших работ.

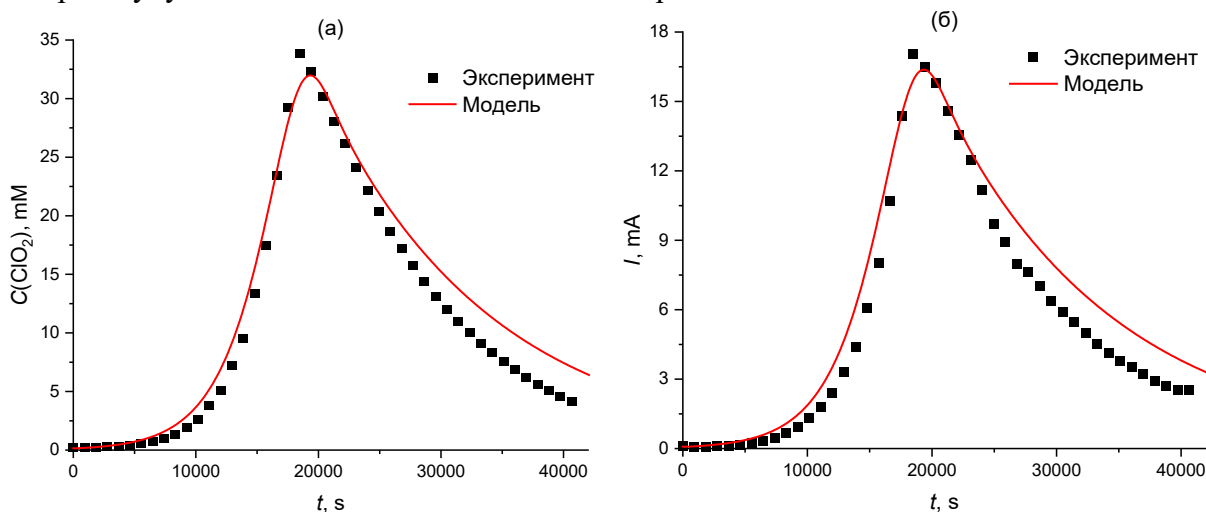


Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей: (а) - концентрации диоксида хлора от времени, (б) – тока от времени.

Благодарность

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. 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).
- [6] Gomez-Gonzalez Alejandro, G. I. Jorge, C. V. Ruben, “Cathodic Production of ClO₂ from NaClO₃”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, № 7, pp.E113–E117 (2009).
- [7] G. Raspi, F. Pergola, “Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinumized-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).

Комбинированная установка с ГТУ и высокотемпературными топливными элементами

Е.Ю.Золотухина^{1,2}

¹АО «Силовые машины», 195009, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ватутина д.3, лит. А

²ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Combined gas turbine plant with high temperature fuel cells

E.YU.Zolotukhina^{1,2}

¹JSC "Power Machines", 195009, Russia, St. Petersburg, 3 Vatutina str., lit. A

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, Russia, St. Petersburg, Politechnicheskaya str., 29

e-mail: kirshina.elena.yu@yandex.ru

На данный момент топливные элементы (ТЭ) переживают активную стадию своего развития. Их конструкции совершенствуются, а количество используемых электролитов для протекания процесса с каждым разом растет. Также существует и множество вариантов применения ТЭ: они широко применяются в машиностроении, в качестве аккумуляторных батарей для ноутбуков и телефонов, предпринимаются попытки применения их в авиации и в энергоустановках [1-3].

В данном исследовании предлагается применение ТЭ в схеме парогазового контура. В ходе работы было рассмотрено три варианта комбинирования ПГУ с ТЭ.

Первый вариант заключается в применении ТЭ в контуре ГТУ и полным замещением камеры сгорания. При такой компоновке достигается достаточно высокий КПД станции по выработке электрической энергии, до 65 % (при классической компоновке ГТУ данный показатель равен 46 %).

Тем не менее при такой компоновке теряется мобильность установки и её ремонтпригодность. Необходимо проектировать систему с излишними модулями ТЭ и с достаточно тонкими системами регулирования, чтобы при выходе из строя одних модулей ТЭ система могла безударно подхватить работу и перераспределить на резервные блоки других ТЭ. Также ТЭ будет вынужден работать при огромных нагрузках как по расходу рабочего тела, так и при температурах (около 1000 градусов по Цельсию).

Второй вариант компоновки является наиболее универсальным и применимым в дальнейшем, а именно комбинированная установка ПГУ с ТЭ и дожиганием в камере сгорания (КС) (рисунок 1).

При такой компоновке достигается увеличение КПД станции по выработке электрической энергии на 13 % и снижается потребление топлива на 0,3 кг/с. Также система является ремонтпригодной, так как в любой момент времени можно перераспределять нагрузку на ТЭ и КС в различных процентных соотношениях, а также полностью перераспределить всю нагрузку на КС и вывести ТЭ из работы и наоборот.

Третий вариант компоновки заключается в полном замещении ГТУ топливными элементами. При таком варианте компоновки достигается увеличение КПД по выработке электрической энергии на 34 %, однако при такой компоновке дублируются недостатки

первой, а именно, необходимость более точной системы регулирования, работа с большим объемом продуктов реакции и высокими температурами.

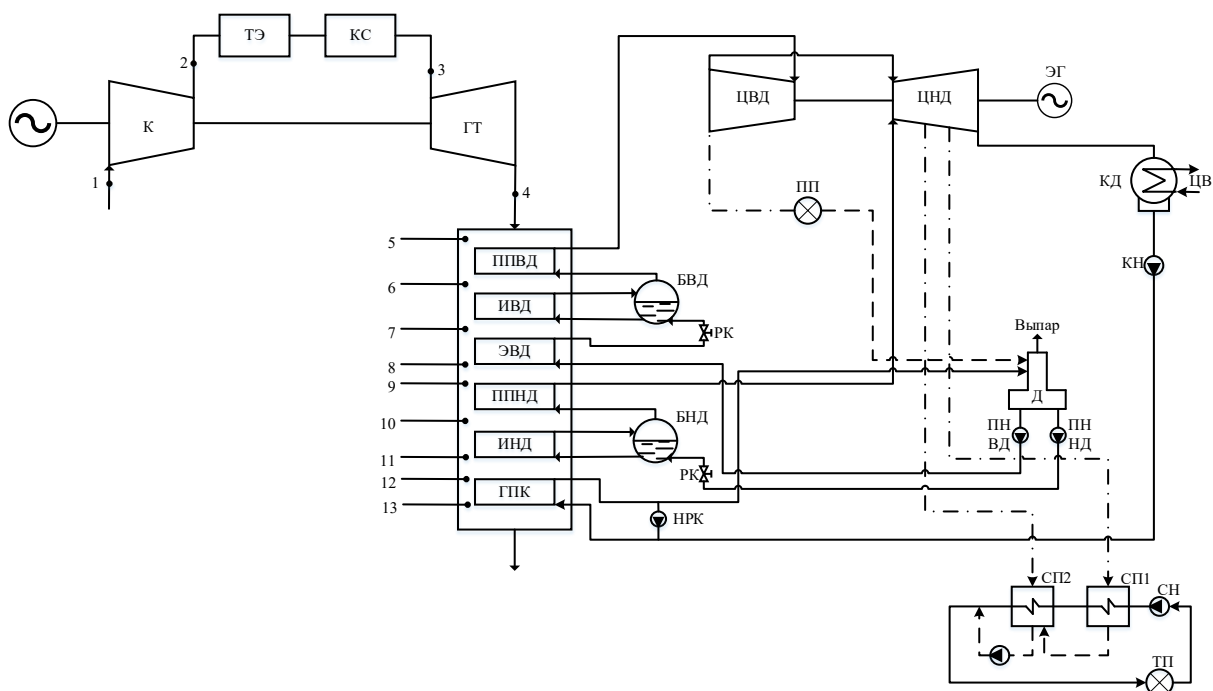


Рисунок 1. Парогазовый контур с топливными элементами и дожиганием в камере сгорания.

В результате исследования были получены следующие расчетные параметры (таблица 1).

Таблица 1. Результаты расчета схем ТЭЦ.

Название схемы	Суммарная мощность по выработке электроэнергии, МВт	Суммарный КПД по выработке электроэнергии, %	Мощность топливного элемента	Полный расход топлива, кг/с
Классическая ПГУ	61,83	45,76	-	2,935
ПГУ с ТЭ и замещенной КС	94,2	65,4	32,4	5,25
ПГУ с ТЭ и дожиганием в КС	80,48	58,9	18,7	2,6
ПТУ с замещенной схемой ГТУ ТЭ	105,1	79,8	43,3	18,7

Дополнительно было проведено исследование по окупаемости рассматриваемых систем (таблица 2).

Таблица 2. Оценка окупаемости применения топливных элементов на ТЭЦ

Название параметра	ПГУ с ТЭ и замещенной КС	ПГУ с ТЭ и дожиганием в КС	ПТУ с замещенной схемой ГТУ ТЭ
Стоимость установки с водородными топливными элементами без учета транспортировки, млрд. руб.	4,131	2,360	12,98
Оценочная стоимость установки получения водорода производительностью 10 кг/ч,	4,643	2,278	16,64

Название параметра	ПГУ с ТЭ и замещенной КС	ПГУ с ТЭ и дожиганием в КС	ПГУ с замещенной схемой ГТУ ТЭ
млрд.руб.			
Затраты на эксплуатацию и ТОиР, млрд. руб/кг*год	15,04	7,379	53,93
Удельные амортизационные отчисления и налог на имущество, млрд. руб/кг*год	29,83	14,64	106,9
Стоимость природного газа, млрд.руб/год	5,298	2,599	18,99
Себестоимость отпускаемой электрической энергии, млрд.руб/год	250,9	180,4	252,8
Суммарная годовая прибыль, млрд.руб./год	192	151,2	43,356

Как видно из расчетов, наиболее прибыльной является схема ГТУ с ТЭ и замещенной КС. Тем не менее схема ПГУ с ТЭ и дожиганием в КС также является достаточно прибыльной и доказывает не только свою энергетическую эффективность, но и экономическую [1].

Литература

- [1] E.Yu. Kirshina, I.D. Anikina «Increasing the production capacity of the CHP by introducing fuel cells», *Power engineering: research, equipment, technology*, vol.25, N4, 41-52, (2023).
- [2] S.S. Kumar, V. Himabindu «Hydrogen production by PEM water electrolysis_A review», *Materials Science for Energy Technologies*, N3, 442-454, (2019).
- [3] A. Nicita, G. Maggio, A. Andaloro, et al «Green hydrogen as feedstock: Financial analysis of a photovoltaic-powered electrolysis plant», *International Journal of Hydrogen Energy*, N20, 11395-11408, (2020).

Очистка биоводорода с помощью металлгидридов

А.Н.Казаков¹, Д.В.Блинов^{1,2}, Д.О.Дуников^{1,2}

¹ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

²НИУ «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная улица, д. 14, стр. 1

Purification of biohydrogen by metal hydrides

A.N.Kazakov¹, D.V.Blinov^{1,2}, D.O.Dunikov^{1,2}

¹Joint Institute for High Temperatures RAS, 125412, Moscow, Izhorskaya, 13 bld. 2

²NRU "MPEI", 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14, bld. 1

e-mail: h2lab@mail.ru

Селективный характер поглощения водорода металлгидридами позволяет использовать их для очистки водорода [1]. Начиная с 1970-х гг. предпринималось множество попыток использовать металлгидридную очистку водорода на практике, было показано, что ее можно использовать для разделения смесей с метаном и углекислым газом [2]. Возросший интерес к очистке водорода от CO₂ и CH₄ связан с развитием технологии конверсии метана, опытами по подмешиванию водорода в трубопроводы с природным газом, а также с появлением технологий биологического производства водорода. Различные микроорганизмы обладают способностью вырабатывать водород в своем жизненном цикле [3], однако его парциальное давление мало (обычно менее 0.05 МПа), и он сильно загрязнен в первую очередь углекислым газом (или метаном в случае двустадийного процесса).

Задачей исследований является разработка технического облика системы для обеспечения водородом биологического происхождения энергоустановки на основе топливного элемента с твердополимерным электролитом мощностью до 100 Вт. Исходным продуктом должна быть смесь с давлением ниже 1 МПа с парциальным давлением водорода ниже 0.2 МПа. Должно быть исследовано биологическое производство водорода темновой ферментацией при повышенных гидростатических давлениях для поиска возможности обеспечения достижимости требований к исходной смеси. Водород должен быть очищен с помощью металлгидрида с коэффициентом извлечения свыше 70% и аккумулирован в металлгидридах с использованием низкопотенциального (менее 100°C) тепла. Схема работы проточного метода очистки водорода приведена на рис. 1а. Продуктом должен быть чистый водород, пригодный для использования в топливных элементах с твердополимерным электролитом, с давлением свыше 1 МПа.

С использованием экспериментального стенда 12-04 ОИВТ РАН выполнены экспериментальные исследования по разделению смесей водорода с метаном и/или углекислым газом. Эксперименты выполнялись на ранее разработанных в ОИВТ РАН металлгидридных реакторах серии РХО-8 (рис. 1б), заполненных сплавами типа LaNi₅. В реакторы с загрузкой 1 кг интерметаллического сплава (емкость по водороду не менее 110 норм.л) подавался водород, смеси водорода с метаном и/или углекислым газом с входным давлением до 1 МПа (парциальное давление водорода от 0.05 до 0.5 МПа). Очистка водорода осуществлялась проточным методом, в котором смесь фильтруется через засыпку металлгидрида, водород поглощается, а примеси выходят через противоположный конец реактора. Давление водорода при разрядке реакторов составляло до 2 МПа при температурах теплоносителя до 80°C. Реакторы нагревались и

охлаждались маслом 63148-62-9 с помощью термостата Julabo FP45-HE. Газовые потоки на входе и на выходе из реактора измеряются и контролируются с помощью массовых расходомеров-регуляторов Bronkhorst EL-FLOW Select mass, состав газа - с помощью газового анализатора АГ-0012, давление измеряется с помощью пьезорезистивных датчиков Aplisens PC28, температура - тонкопленочными платиновыми сенсорами Heraeus M422, 1 кΩ.

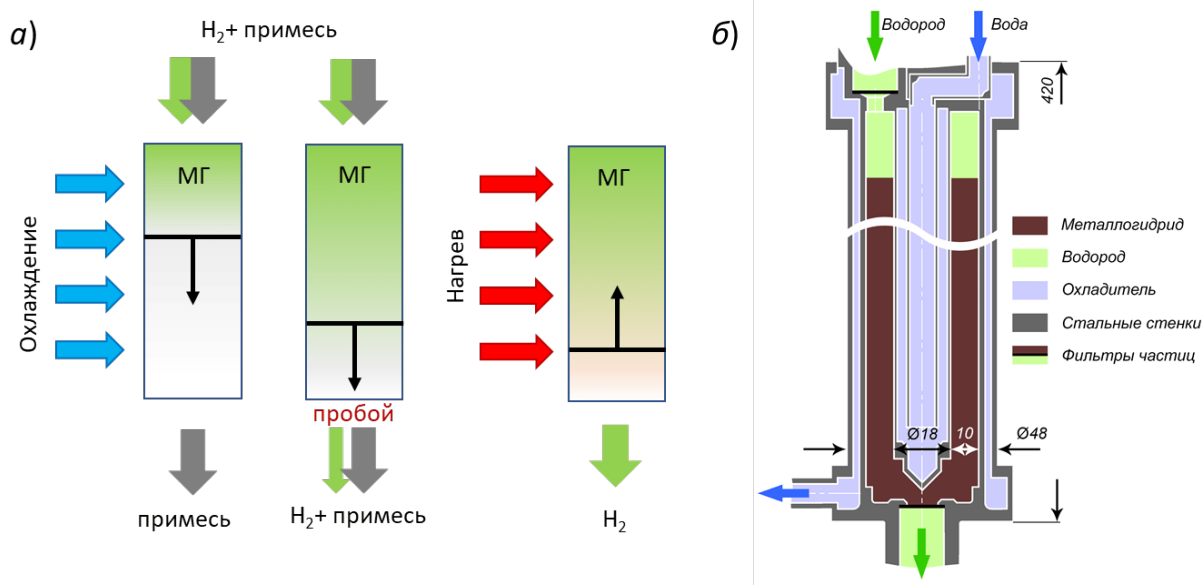


Рисунок 1. Проточный металлогидридный метод очистки водорода (а) и реактор РХО-8 (б)

По данным о потоках и составе смеси рассчитаны потоки водорода на входе Q_{H_2} и выходе $Q_{H_2}^{потерь}$, на основе которых определены моментальное и интегральное значение коэффициента извлечения водорода из смеси:

$$\dot{\eta}(t) = 1 - \frac{Q_{H_2}^{потерь}}{Q_{H_2}}; \quad \eta(t) = 1 - \frac{V_{H_2}^{потерь}}{V_{H_2}} = 1 - \frac{\int_0^t Q_{H_2}^{потерь} d\tau}{\int_0^t Q_{H_2} d\tau} \quad (1)$$

На рис. 2 представлены результаты разделения смеси 45% H₂ + 55% CO₂.

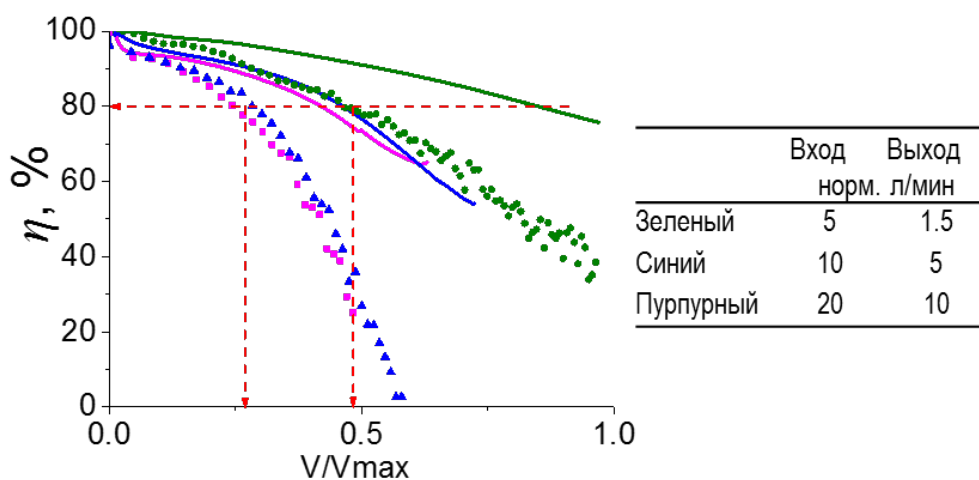


Рисунок 2. Допустимые зоны (зеленый) и недопустимые зоны (красный) параметров при зарядке и разрядке реактора и подбор состава сплава по равновесным давлениям

Выполненные экспериментальные исследования и математическое моделирование процессов тепломассопереноса в металлгидридной системе хранения и очистки водорода, продемонстрирована возможность выделения водорода с коэффициентом извлечения свыше 85% для смесей водорода с метаном и углекислым газом, подаваемых под давлением ниже 1 МПа. Термодинамическая эффективность металлгидридного метода увеличивается по мере уменьшения содержания водорода в исходной смеси [4], что отличает этот метод очистки от традиционных адсорбционных методов (КЦА), которые наиболее эффективны при высоких концентрациях водорода в очищаемом потоке. Таким образом, оба метода могут дополнять друг друга, позволяя выделять водород из исходных смесей любого качества.

Работы выполнены при поддержке РФФ (проект 22-19-00516).

Литература

- [1] G. Sandrock, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293-295, 877-888, (1999).
- [2] B.P. Tarasov, S.P. Shilkin, "Interaction of LaNi₅ and CeCo₃ intermetallic compounds with hydrogen in the presence of Ar, CH₄ and CO₂", *Russian Journal of Inorganic Chemistry* vol. 39(1), 16-19, (1994).
- [3] A.A. Tsygankov, "Biological generation of hydrogen", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 77(4), 685-693, (2007).
- [4] D. Dunikov, D. Blinov, "Extraction of hydrogen from a lean mixture with methane by metal hydride", *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 45(16), 9914-9926, (2020).

Изучение влияния диоксида церия в составе анода на внутреннюю углекислотную конверсию метана на ТОТЭ второго поколения

Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, Д.С.Катрич, А.В.Самойлов, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин

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

The investigation of the influence of cerium dioxide in the anode composition on the internal carbon dioxide conversion of methane on second-generation SOFCs

G.M.Korableva, D.A.Agarkov, D.S.Katrich, A.V.Samoilov, I.I.Tartakovskii, S.I.Bredikhin

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

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

В области альтернативной и водородной энергетики всё большую популярность в качестве источника электроэнергии и высокопотенциальной тепловой энергии набирают энергетические установки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Такое широкое распространение ТОТЭ получили благодаря их рекордно высокой эффективности и большой удельной мощности, а также высокой толерантности к чистоте используемого топлива [2]. Благодаря высоким рабочим температурам (выше 600 °С) и наличию большого количества Ni в составе анода возможно проводить частичную внутреннюю конверсию углеводородного (УВ) топлива, в частности, метана [3-4]. Переход от конверсии во внешнем топливном процессоре к проведению внутренней конверсии на аноде ТОТЭ позволит уменьшить энергозатраты и упростить устройство энергоустановки, повысить её надёжность. Одним из наиболее распространённых видов внутренней конверсии на аноде ТОТЭ является паровая конверсия метана [5]. Однако подвод в топливную камеру большого количества водяного пара с требуемой высокой температурой может быть затруднён с технологической точки зрения. Также разбавление топливной смеси значительным количеством воды приводит к снижению электрохимической эффективности топливного элемента [6].

В этом свете особого внимания заслуживает углекислотная конверсия метана, которая позволяет производить синтез-газ без присутствия водяного пара [7]. Тем не менее, существенным недостатком внутренней конверсии УВ топлива является осаждение углерода на поверхности катализатора (зёрна Ni в случае топливного электрода) [8]. Зауглераживание приводит к блокировке каталитически активных центров на зёрнах никеля, что ведёт к падению мощностных характеристик ТОТЭ и отрицательно сказывается на сроке службы топливного элемента [9]. Увеличение количества углеродных отложений способствует нарастанию механических напряжений внутри топливного электрода, вплоть до полного разрушения керметного анода ТОТЭ [10]. Изучение поведения керметного анода в потенциально опасных углеродсодержащих смесях является чрезвычайно важным для понимания механизмов осаждения углерода и выяснения предела прочности анода ТОТЭ.

В данной работе приводятся результаты изучения влияния добавления диоксида церия в состав топливного электрода на протекание внутренней углекислотной конверсии. Проводились исследования полуэлементов и модельных ячеек ТОТЭ с конструкцией поддерживающего анода диаметром 21 мм. В качестве основы модельных образцов были использованы коммерчески доступные двуслойные керметные подложки NiO/YSZ толщиной 700 мкм с нанесённым электролитом 8YSZ толщиной 9 мкм (KCERACELL, Республика Корея). CeO₂ в состав топливного электрода вносился путём импрегнации 2М водным раствором соли нитрата церия Ce(NO₃)₃·6H₂O. Масса внесённого диоксида церия составила ~5 % от массы керметного анода. В качестве топливной смеси была выбрана газовая смесь состава CH₄/CO₂/N₂ = 35/35/30 мл/мин. Исследования проводились с помощью комбинированной установки, сочетающей в себе возможность одновременного проведения спектроскопических (методом комбинационного рассеяния света, КРС), электрохимических измерений (вольтамперные и мощностные характеристики, импедансная спектроскопия) и исследования состава выходящей газовой смеси (проточный газовый анализ) в условиях работы ТОТЭ. Структурные исследования анода ТОТЭ проводились методами КР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с проведением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

На рисунке 1 приведены результаты исследования количества синтез-газа (CO+H₂) в продуктах реакции, измеренного при помощи проточного газового анализа. Как можно видеть, импрегнация модельных образцов диоксидом церия ведёт к увеличению количества производимого синтез-газа в процессе протекания внутренней углекислотной конверсии метана. При этом переход от полуэлемента к модельному ТОТЭ (независимо от состава анода) ведёт к падению количества производимого синтез-газа, что может быть связано с уменьшением активной площади никелевого катализатора из-за нанесения достаточно плотного слоя золотого токосъёма методом трафаретной печати.

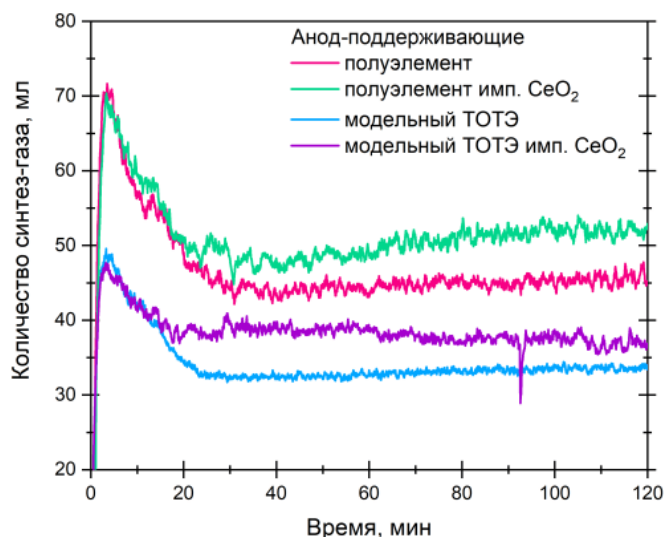


Рисунок 1. Количество синтез-газа, произведённое модельными образцами ТОТЭ второго поколения разного состава, в зависимости от времени.

Также в работе показано, что добавление диоксида церия в состав топливного элемента позволяет увеличить продолжительность и стабильность его работы в режиме углекислотной конверсии. Такой результат достигается за счёт, во-первых, высокой каталитической активности диоксида церия, а, во-вторых, благодаря препятствию диоксида церия в образовании углеродных отложений на керметном аноде ТОТЭ.

Исследование вольтамперных и мощностных характеристик показало, что максимальные значения мощности в 50 % H₂ составили 454 и 482 мВт/см² (при

$I=0,9 \text{ A/cm}^2$) для модельных ТОТЭ без и с импрегнацией CeO_2 , соответственно. При этом переход на смесь $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 35/35/30$ мл/мин приводит к падению снимаемой мощности до 401 и 436 мВт/ cm^2 (при $I=0,9 \text{ A/cm}^2$), соответственно. Согласно данным импедансной спектроскопии, такое падение мощности происходит за счёт роста поляризационного сопротивления, отвечающего кинетике протекания реакции, а также увеличения поляризационного сопротивления, соответствующего протеканию диффузионных процессов.

Было проведено исследование поверхности и поперечного сечения полуэлементов и модельных ТОТЭ после продолжительной работы (более 150 часов) в режиме углекислотной конверсии методами КР-спектроскопии и СЭМ с проведением ЭДРС. Установлено, что углерод осаждается по всему объёму топливного электрода, причём в толще керметного анода углерод осаждается в виде графита, который «оплетает» зёрна никеля (так называемый «инкапсулирующий углерод»), а при приближении к свободной поверхности происходит образование углеродных нанотрубок с прорастанием их в сторону газовой фазы. Данные ЭДРС показали, что содержание углерода в керметном аноде значительно уменьшается при импрегнации модельных образцов диоксидом церия.

Таким образом, в работе показано, что добавление диоксида церия в состав топливного электрода методом импрегнации из высокомолярного раствора соли приводит к улучшению электрохимических характеристик ТОТЭ, увеличению количества производимого синтез-газа в процессе внутренней углекислотной конверсии метана. Также увеличивается продолжительность и стабильность работы топливного элемента за счёт подавления осаждения углерода по всему объёму и на поверхности керметного анода.

Литература

- [1] E.D. Wachsman, C.A. Marlowe, K.T. Lee, “Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy”, *Energy Environ. Sci.*, vol.5, pp.5498–5509 (2012).
- [2] W. Wang, C. Su, Yu. Wu, R. Ran, Z. Shao, “Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels”, *Chem. Rev.*, vol.113, pp.8104–8151 (2013).
- [3] L. Fan, C. Li, P.V. Aravind, W. Cai, M. Han, N. Brandon, “Methane reforming in solid oxide fuel cells: Challenges and strategies”, *Journal of Power Sources*, vol.538, pp.231573 (2022).
- [4] T.M. Gür, “Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: prospects for efficient electricity generation from natural gas”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol.54, pp.1-64 (2020).
- [5] V.D. Belyaev, T.I. Politova, O.A. Mar'ina, V.A. Sobyenin, “Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells”, *Applied Catalysis A: General*, vol.133, N1, pp.47-57 (1995).
- [6] M. Mogensen, K. Kammer, “Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells”, *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, N1, pp.321-331 (2013).
- [7] Z. Li, Q. Lin, M. Li, J. Cao, F. Liu, H. Pan, Z. Wang, S. Kawi, “Recent advances in process and catalyst for CO_2 reforming of methane”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 134, pp.110312 (2020).
- [8] W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao, “Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels”, *Chemical Reviews*, vol.113, N10, pp.8104-8151 (2013).
- [9] J. Sehested, “Four challenges for nickel steam-reforming catalysts”, *Catalysis Today*, vol.111, №1, pp.103-110 (2006).
- [10] S. McIntosh, R. J. Gorte, “Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells”, *Chemical Reviews*, vol.104, N10, pp.4845-4865 (2004).

Разработка программно-аппаратного комплекса и изучение процессов сорбции-десорбции водорода в гидридообразующих функциональных и конструкционных материалах

В.Н.Кудияров, А.М.Лидер, Д.Е.Халеев, 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 hydride-forming functional and structural materials

V.N.Kudiyarov, A.M.Lider, D.E.Haleev, R.R.Elman, N.E.Kurdiumov

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

e-mail: kudiyarov@tpu.ru

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 $LaNi_5$ и титанового сплава ВТ1-0. 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 композитов на основе гидрида магния с каталитическими добавками (углеродные нанотрубки, оксид хрома, наноразмерные порошки никеля и алюминия) и нанесения хромовых покрытий на циркониевый сплав Э110 на взаимодействие с водородом.

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

Воздухонезависимые энергетические установки
на твердооксидных топливных элементах
для высотных и стратосферных аэростатных комплексов

М.Н.Левин¹, И.Н.Бурмистров¹, А.У.Шарафутдинов¹, С.В.Метелица²

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

²АО «ДКБА», 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, ул. Лётная, д. 1

Air-independent electric power plants based on solid oxide fuel cells
for high-altitude and stratospheric aerostatic complexes

M.N.Levin¹, I.N.Burmistrov¹, A.U.Sharafutdinov¹, S.V.Metelitsa²

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

²*JSC "Dolgoprudenskoe Design Bureau of Automatics", 141700, Moscow Region, Dolgoprudny, Letnaya str., 1*

e-mail: levinmn@issp.ac.ru

Энергетические установки (ЭУ) высотных аэростатических и стратосферных комплексов должны обеспечивать длительную генерацию электроэнергии в разряженной атмосфере, обедненной кислородом.

Выполнение такого требования обеспечивают воздухонезависимые ЭУ (ВНЭУ).

На предыдущей конференции нами была представлена концепция высокоэффективных ВНЭУ на ТОТЭ с внутренней конверсией метана, анодном рецикле с регенерацией циркулирующей топливной смеси и подачей кислорода в несквозные катодные каналы [1].

Рекордная эффективность ВНЭУ (~85%) достигалась за счет исключения дожигания анодного выхлопа при 100% утилизации топлива и кислорода внутри блока ТОТЭ, а также высокого обогащения регенерируемой топливной смеси вдоль всего анодного тракта, приводящей к повышению потенциала Нернста и рабочего напряжения, а, следовательно, к снижению потребления топлива при генерации той же мощности.

В настоящей работе показаны возможность и целесообразность использования ВНЭУ на ТОТЭ для энергообеспечения аэростатических и стратосферных комплексов (АСК).

В приведенных ниже таблицах и на рисунках представлены различные варианты ВНЭУ с использованием в качестве топлива как водорода, так и метана на одном и том же блоке ТОТЭ.

Для определенности анализируются ВНЭУ с электрической мощностью $W_{el} = 1$ кВт и запасом топлива на стосуточную миссию АСК $T_{mission} = 2400$ час. Удельный вес генерирующего блока ТОТЭ ~10 кг/кВт, а удельный вес ВНЭУ (без топлива и окислителя) ≤ 100 кг/кВт и уменьшается с ростом мощности.

Таблица 1. ВНЭУ на ТОТЭ для стратостатов и ЭУ для аэростатов при работе на H₂ и CH₄

Характеристика		η (КПД) 1 (100%)	$m^{mission}_{fuel}$ кг	$m^{mission}_{O_2}$ кг	$m^{mission}_{reagents}$ кг	$m^{cumulate}_{balast}$ кг (продукты)	ΔF^{total}_{lift} кг	Плавуемость
Вариант								
1	Стратостат: топливо – H ₂ (подъемный газ из оболочки), окислитель – компримированный O ₂	0,6	71,4 (H ₂)	571	642	0	-333	Падает (нужен доп. балласт 333 кг)
2	Стратостат: топливо – компримированный H ₂ , окислитель – компримированный O ₂	0,6	71,4 ($\eta=1$) 1071 ($\eta=0,6$)	571	642	642 (H ₂ O)	0	Стабильна (H ₂ O на борту)
3	Стратостат: топливо – компримированный CH ₄ , окислитель – компримированный O ₂	0,8-0,85	173 ($\eta=1$) 1076 ($\eta = 0,8$)	689	862	388 (H ₂ O) 474 (CO ₂)	0	Стабильна (H ₂ O и CO ₂ на борту)
4	Аэростат: топливо – компримированный H ₂ , окислитель – воздух (атмосферный O ₂)	0,55	71,4 (H ₂)	0	71,4	642 (H ₂ O) (на борту остается 0 кг H ₂ O)	0 (сброс 5,7 кг H ₂ O в сутки)	Стабильна (сброс 570 из 642 кг H ₂ O за борт)
5	Аэростат: топливо – компримированный CH ₄ , окислитель – воздух (атмосферный O ₂)	0,7	173 (CH ₄)	0	173	474 (CO ₂)/ 388 (H ₂ O) (на борту остается 0 кг CO ₂ и 173 кг H ₂ O)	0 (сброс 2,15 кг H ₂ O и 4,74 кг CO ₂ в сутки)	Стабильна (сброс 215 из 388 кг H ₂ O и 474 кг CO ₂)

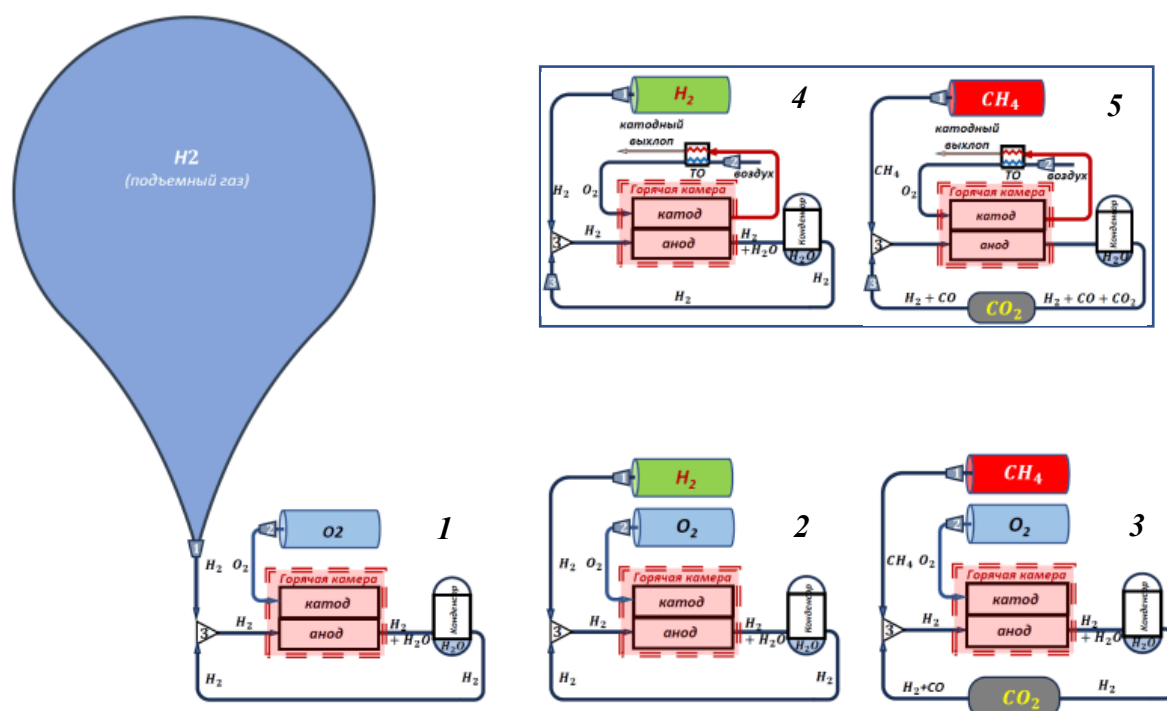


Рисунок 1. Схемы ВНЭУ на ТОТЭ с замкнутым топливным циклом. Топливо: 1) H₂ из оболочки стратостата; 2) и 3) компримированный H₂ и CH₄; окислитель: 1-3) компримированный O₂.

На вставке: атмосферные ЭУ. Топливо: 4 и 5) компримированные H₂ и CH₄; окислитель: воздух.

Из табл.1 и рис.1 следует, что при длительных миссиях, характерных для АСК, вес запасаемых реагентов существенно превышает вес электрохимического генератора (ЭХГ), что делает удельный вес ВНЭУ менее критичным параметром.

Потребление подъемного газа (H₂) из оболочки нецелесообразно, поскольку вес балласта, сбрасываемого для сохранения плавучести, превышает вес баллона с компримированным H₂.

При использовании ВНЭУ с компримированными H₂ и/или CH₄ в качестве топлива и O₂ в качестве окислителя, обеспечивается высокая эффективность генерации электроэнергии и сохранение плавучести.

Важным результатом является то, что более высокая эффективность ранее предложенного нами ВНЭУ на CH₄ по сравнению с H₂ выравнивает массы требуемых реагентов (H₂+O₂ и CH₄+O₂). Это делает возможным и целесообразным создание ВНЭУ

для АСК с расширенными опциями, способную работать на двух видах топлива – водороде и метане.

В рассмотренных выше ВНЭУ используются «однонаправленные» ТОТЭ (SOFC), которые непрерывно генерируют электрическую энергию (и тепло) постоянной мощности, потребляя топливо (H_2 и/или CH_4) и окислитель (O_2) на протяжении всей миссии.

Таблица 2. Гибридные ВНЭУ на ФЭП и ТОТЭ для АСК при работе на H_2 и CH_4

Вариант	Характеристика	Режим rSOC	Электроэнергия кВт·ч	потребление реагентов		генерация реагентов		$m_{products}^{day}$ кг	ΔF_{lift}^{day} кг	Плавучесть
				m_{fuel}^{day} SOFC кг	$m_{O_2}^{day}$ SOFC кг	$m_{H_2}^{day}$ SOEC кг	$m_{O_2}^{day}$ SOEC кг			
6	АСК: гибрид ФЭП+rSOC; топливо – электролизный H_2 , окислитель – электролизный O_2 ; энергия запасена в H_2O . Мощности ФЭП достаточно для обеспечения электролиза rSOC.	ДЕНЬ (rSOC в режиме ТОЭЛ)	12 (энергия от ФЭП для электролиза rSOC)	3,22 (H_2O)	–	0,36 ↑	2,86	0,36 (H_2) 2,86 (O_2)	+4,9 ↑	Днем F_{lift} повышается за счет производства H_2 из H_2O . Ночью ΔF_{lift}^{day} компенсируется за счет потребления H_2 . Кислород практически не меняет F_{lift} . ΔF_{lift}^{day} не накапливается.
		НОЧЬ (rSOC в режиме ТОТЭ)	12 (генерация энергии rSOC)	0,36 ↑ (H_2)	2,86	–	–	3,22 (H_2O)	–4,9 ↓	
7	АСК: гибрид ФЭП+rSOC при недостаточной мощности ФЭП; топливо – электролизный H_2 +компримированный H_2 , окислитель – компримированный O_2	ДЕНЬ (rSOC в режиме ТОЭЛ)	6 (rSOC в режиме ТОЭЛ)	1,61 (H_2O)	–	0,18 ↑	1,43	0,18 (H_2) 1,43 (O_2)	+2,45 ↑	Суточные колебания плавучести в течение миссии не накапливаются.
		НОЧЬ (rSOC в режиме ТОТЭ)	6 (генерация энергии rSOC)	0,18 ↑ +0,18 (H_2)	1,43+1,43	–	–	1,61+1,61 =3,22 (H_2O)	–2,45 ↓	
8	АСК: гибрид ФЭП+rSOC при недостаточной мощности ФЭП; топливо – электролизный CH_4 +компримированный H_2 , окислитель – компримированный O_2	ДЕНЬ (rSOC в режиме ТОЭЛ)	6 (rSOC в режиме ТОТЭ)	1,61 (H_2O)	–	0,18 ↑	1,43	0,18 (H_2) 1,43 (O_2)	+2,45 ↑	Суточные колебания плавучести не накапливаются. Надо дополнительно 62 кг H_2O на миссию.
		НОЧЬ (rSOC в режиме ТОТЭ)	6 (генерация энергии rSOC)	0,18 ↑ (H_2) 0,44 (CH_4) 1,76 (для CH_4)	1,43 (для H_2) 1,76 (для CH_4)	–	–	1,61+0,99 (H_2O) 1,21 (CO_2)	–2,45 ↓	

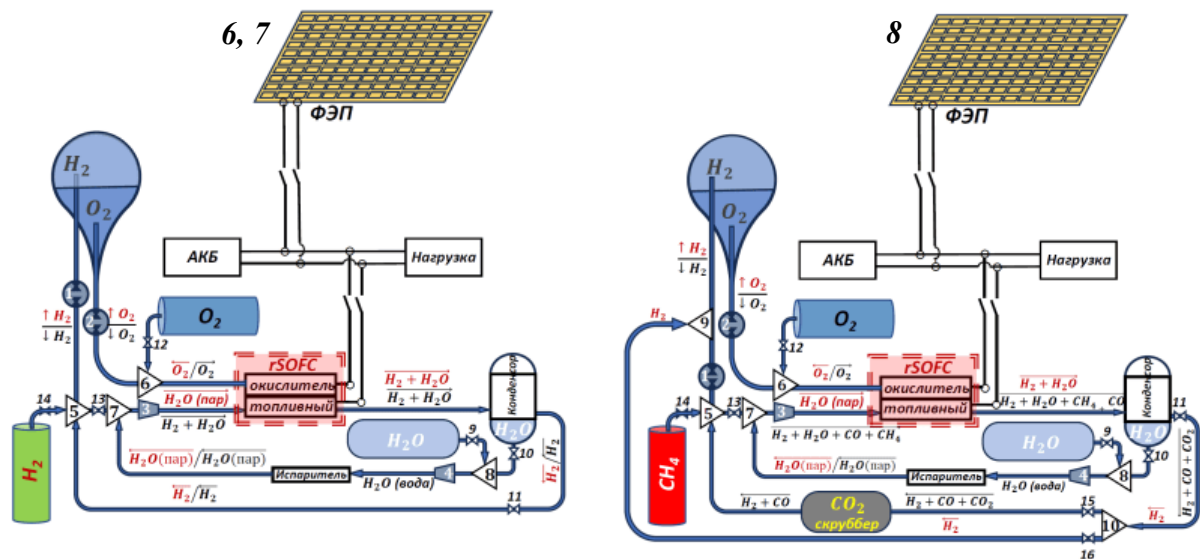


Рисунок 2. Схемы гибридных ВНЭУ на ФЭП и ТОТЭ для АСК при работе на H_2 и CH_4 . Топливо: 6) H_2O ; 7) компримированный H_2 ; 8) компримированный CH_4 . Окислитель: O_2 .

В гибридных ВНЭУ используют «обратимые» ТОТЭ (rSOC – reversible Solid Oxide Cells), работающие периодически, а именно, как ТОТЭ (SOFC) в режиме генерации электроэнергии при отсутствии солнечного освещения (режим «ночь»), и как электролизер ТОЭЛ (SOEC) при обеспечении электроэнергией от солнечных панелей (СП) на фотопреобразователях (ФЭП) в условиях солнечного освещения (режим «день») с целью получения реагентов (H_2 и O_2) для генерации электричества в режиме «ночь».

В варианте 6 мощности СП достаточно для дневного производства электролизом воды реагентов (H_2 и O_2) в количестве, необходимом для генерации электрической энергии ночью. В этом варианте достаточно исходно запасать только воду для электролиза. Получаемые электролизом газы H_2 и O_2 накапливаются в свободных газонепроницаемых оболочках с объемом, достаточным для хранения дневной нормы этих реагентов. Ночью H_2 и O_2 из этих оболочек расходуются для генерации блоком ТОТЭ электроэнергии.

В вариантах 7 и 8 мощности СП недостаточного для производства электролизом полной ночной нормы реагентов (H_2 и O_2). Недостающее количество реагентов добавляется из дополнительно запасенных реагентов – топлива (H_2 в варианте 7, CH_4 в варианте 8) и окислителя – O_2 в обоих вариантах.

Гибридные ВНЭУ на основе СП и обратимых ТОТЭ (*rSOC*) существенно увеличивают продолжительность миссии при том же начальном запасе реактивов и могут работать на двух видах топлива – водороде и метане.

Использование CH_4 в качестве топлива для ТОТЭ, наряду с H_2 , целесообразно, для энергообеспечения грузовых транспортных платформ легче воздуха (ПЛВ) по двум причинам.

Во-первых, метан легче воздуха ($M_{CH_4} = 16, M_{air} = 29$), что позволяет использовать перекачку CH_4 из свободной оболочки, где он является подъемным газом, в баллон под давлением, где он превращается в балласт, и обратно из баллона в свободную оболочку, для приземления и подъема платформы, соответственно. Это позволяет осуществлять посадку, дозаправку и взлет грузовых платформ в пунктах, не имеющих водородной инфраструктуры.

Во-вторых, CO_2 , удаляемый при регенерации циркулирующей топливной смеси в ТОТЭ с замкнутым анодным контуром, может использоваться в качестве балласта, сбрасываемого для компенсации утечки основного подъемного газа (смесь H_2/He) ПЛВ через оболочку, в которой содержится, и поддержания стабильной плавучести платформы.

Литература

[1] М.Н.Левин, И.Н.Бурмистров, А.У.Шарафутдинов Концепция воздухонезависимой энергетической установки на твердооксидных топливных элементах для автономных необитаемых подводных аппаратов Сб. трудов «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», ИФТТ РАН, Черногоровка, 19-21, 2023.

Источники тока с высокой энергоемкостью на базе топливных элементов

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

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

Fuel cell - based power systems with high specific energy capacity

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

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

В настоящее время лучшими из существующих источников тока – это устройства на базе литий ионных аккумуляторов. Они имеют максимальные показатели по удельной энергии 180 Вт·час/кг и 150 Вт·час/дм³ и обеспечивают время работы автономных устройств 4-6 часов. Очевидно, что такие характеристики не достаточны для перспективных изделий, которые требуют кратного увеличения времени работы (24-100 часов) при росте мощности нагрузки и сохранении габаритных размеров изделий в целом. Обеспечить требуемого увеличения характеристик с использованием даже перспективных литий-ионных аккумуляторов невозможно. Резкого роста удельных характеристик можно прогнозировать для источников тока на базе водородно-кислородных топливных элементов – источники тока на базе водородно-кислородных топливных элементов способны обеспечить удельную плотность энергии до 500 Вт·ч/кг и 600-700 Вт·ч/дм³ и обеспечить время автономной работы до 360 часов.

В ООО «НПО Центротех», имеющего большие научные и производственные заделы в части разработки и производства источников тока на базе водородно-кислородных топливных элементов были проведены сравнительные расчеты источника тока на базе литий ионного аккумулятора (ЛИА) и источника тока на базе водородно-кислородного топливного элемента (ТЭ). На рисунках 1 и 2 приведены характеристики (удельная энергоемкость и масса) для источников тока на базе ЛИА и ТЭ

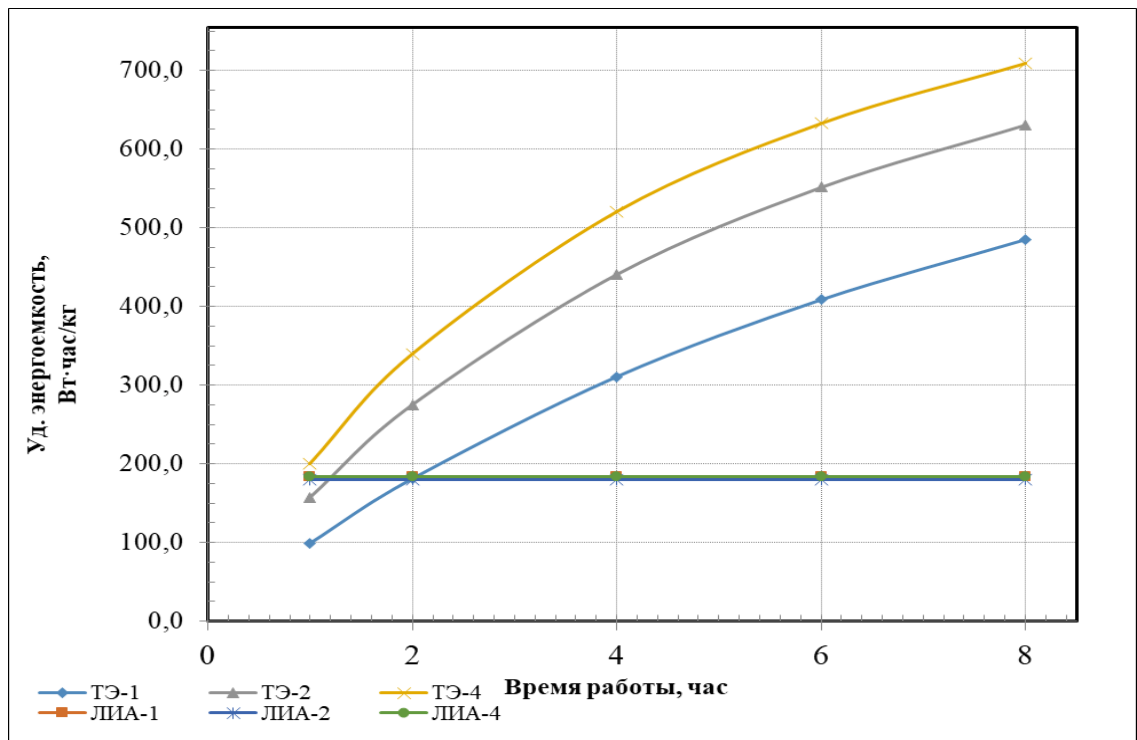


Рисунок 1. Изменение удельной энергоёмкости источников тока от времени работы при мощности источника
1 – 2,6 кВт, 2 – 5,4 кВт, 3 – 10,6 кВт.

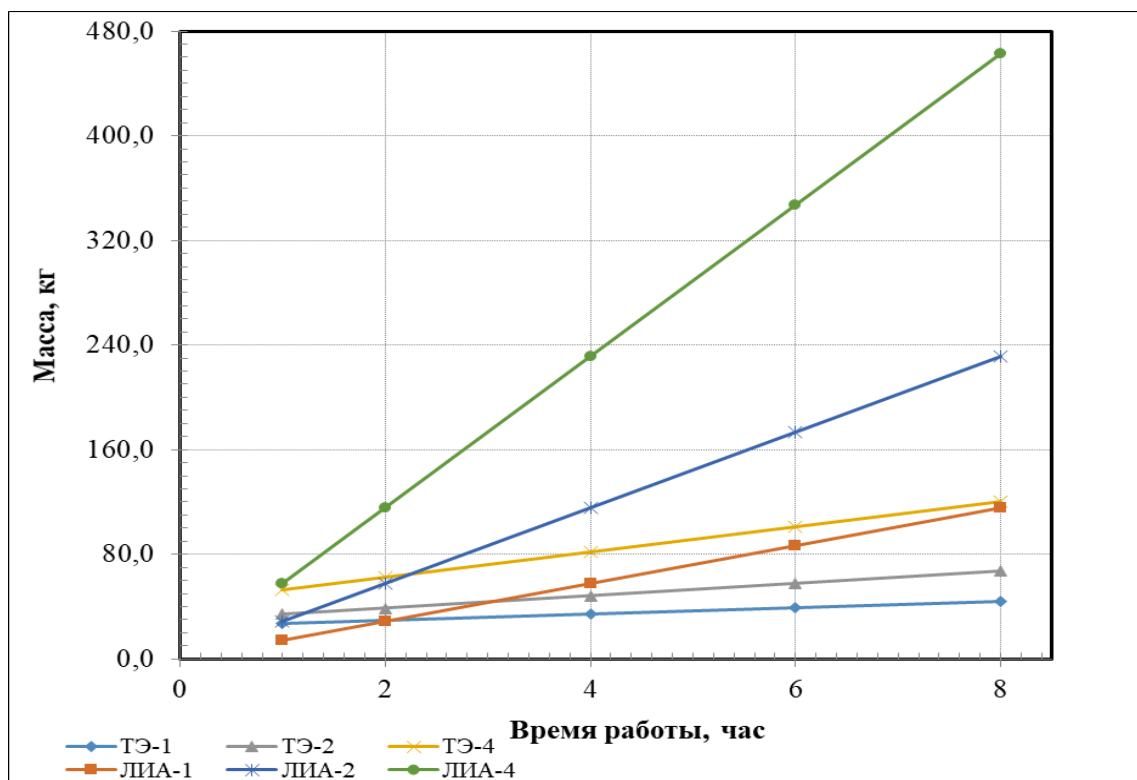


Рисунок 2. Изменение массы источников тока от времени работы при мощности источника
1 – 2,6 кВт, 2 – 5,4 кВт, 3 – 10,6 кВт.

В таблице приведены сравнительные характеристики источника тока мощностью 2,7 кВт для варианта на базе ЛИА и ТЭ.

Характеристика источника тока	На базе ЛИА	На базе ТЭ
Масса при времени автономной работы 8 час	120	40
Время автономной работы при массе 40 кг	3	8

Очевидно, что преимущества источника тока на базе топливных элементов увеличивается с ростом мощности источника и ростом времени автономной работы. Этот эффект связан с тем, что полезная энергоемкость источника тока на базе топливного элемента определяется только размерами емкостей хранения водорода, кислорода и воды – аккумулялирования активных реагентов происходит вне устройства преобразования источника.

В ООО «НПО «Центротех» были созданы макетный и опытный образцы источника тока на базе топливного элемента. В состав источника тока входят: блок батареи топливных элементов, в том числе включающий все системы обеспечения, необходимые для обеспечения работы батареи, а также баллоны для хранения водорода и кислорода.

Источник тока на базе топливного элемента имеет следующие технические характеристики: габаритные размеры: L=850 мм, D=380 мм; мощность: 0,5 кВт; напряжение: 25-27,5 В (24 ТЭ); масса источника: 25 кг.

При испытаниях опытный образец на базе топливного элемента обеспечил время автономной работы при средней нагрузке 250 Вт в течение 24 часов.

На рисунке 3 показан опытный образец источника тока на базе топливного элемента.

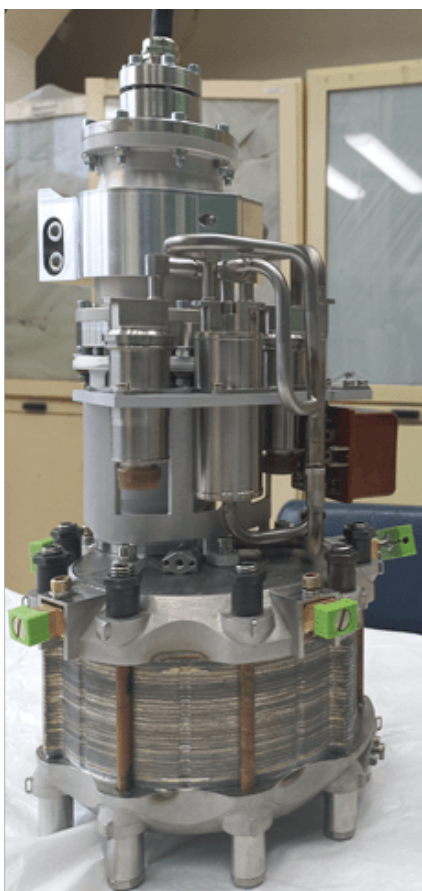


Рисунок 3. Опытный образец Источник тока на базе топливного элемента.

Проблемы энергообеспечения аэростатических комплексов

С.В.Метелица¹, А.Б.Песняк¹, М.Н.Левин²

*АО «ДКБА», 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, ул. Лётная, д. 1
ИФТТ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2*

Problems of energy supply for aerostatic complexes

S.V.Metelitsa¹, A.B.Pesnyak¹, M.N.Levin²

*JSC "Dolgoprudnenskoe Design Bureau of Automatics", 141700, Moscow Region,
Dolgoprudny, Letnaya str., 1
Osipyanyan Institute of Solid-State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Osipyanyan str., 2*

В настоящее время по поручению Президента РФ В.В. Путина формируется Комплексная Целевая Программа (КЦП) «Развитие дирижаблестроения в России на период до 2035 года», входящая пунктом «транспортные дирижабли нового поколения» в перечень «перспективный подвижный состав» Транспортной стратегии Российской Федерации до 2030 года с прогнозом на период до 2035 года. Формирование КЦП было инициировано на основе программного документа «Технико-экономическое обоснование использования дирижаблей нового поколения в различных отраслях российской экономики» [1].

Активное участие в формировании данной КЦП принимает Долгопрудненское конструкторское бюро автоматики (АО «ДКБА») — единственное государственное предприятие в России, занимающееся разработкой и созданием перспективных комплексов воздухоплавательной техники легче воздуха, включая дирижабли, свободные и привязные аэростаты, а также системы специального назначения.

Некоторые из разработанных и созданных в АО «ДКБА» летательных аппаратов легче воздуха представлены на рис.1.

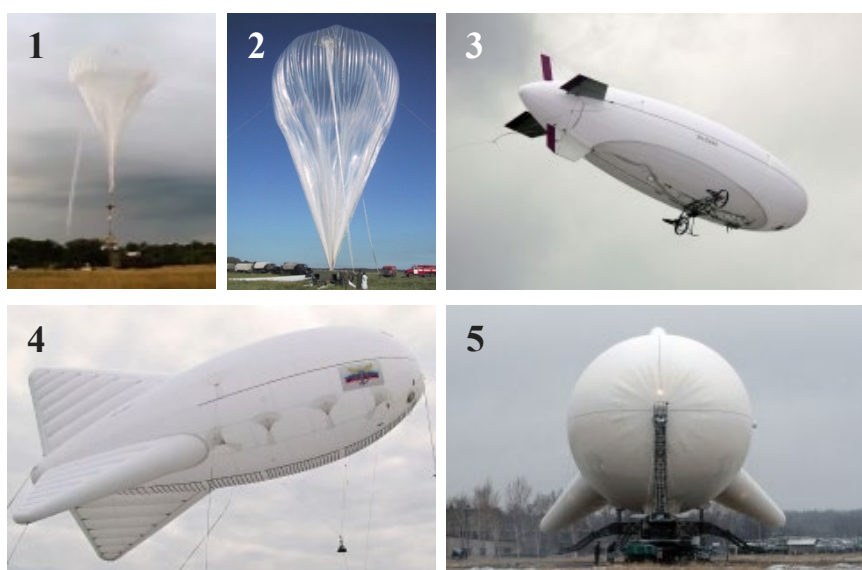


Рисунок 1. Аэростаты и дирижабли АО «ДКБА»:

1) высотный аэростат «Пантократор» (высота 17 км); 2) высотный аэростат-лаборатория «ВАЛ»; 3) малоразмерный дистанционно пилотируемый автоматического дирижабль ДПИ-29;

- 4) малоразмерный мобильный аэростатный комплекс «МАКС».
- 5) Многоцелевой мобильный аэростатный комплекс «Пересвет».

В рамках КЦП планируется разработка и создание нового поколения летательных аппаратов легче воздуха, включая стратосферные аэростатические робототехнические комплексы (САРК), предназначенные для выполнения широкого спектра задач.

Одной из основных проблем создания аэростатических комплексов является их энергообеспечение.

Требования к системам энергообеспечения и энергетическим установкам (ЭУ) будут определяться указанными ниже типом и назначением САРК.

1. Привязные аэростатические комплексы и платформы.

Для энергообеспечения требуются наземные автономные стационарные ЭУ, всепогодные, работающие в любых климатических условиях, включая Арктику, непрерывно генерирующие электрическую энергию мощностью ~10 кВт, работающие на доступном в месте локации углеводородном топливе без участия человека. Электроэнергия передается от наземной ЭУ к привязному аэростату по электрическому кабелю. Рассматривается создание ЭУ на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), подобных использованным в арктическом проекте «Снежинка» [2].

2. Стратосферные аэростатические робототехнические комплексы (САРК).

САРК предназначены для длительной (несколько месяцев) работы на больших высотах (~20 км) и в стратосфере на орбитах ~40-45 км, а в перспективе до 90 км, в условиях дефицита и/или практического отсутствия кислорода. Для САРК требуются высокоэффективные воздухонезависимые ЭУ (ВНЭУ) в диапазоне мощностей от сотен мВт (малые САРК) до нескольких кВт. Планируется выбирать ВНЭУ для конкретных моделей САРК на основе сопоставления различных типов ТЭ, а именно, щелочных, твердооксидных, высокотемпературных протонообменных на основе полимерных мембран (полибензимидазольная мембрана). Ключевыми требованиями являются эффективность генерации электроэнергии и надежность.

3. Грузовые аэростатические платформы и дирижабли.

Грузовые дирижабли, включая вертостаты (дирижабли с продольной схемой расположения соосных несущих винтов), разрабатываемые в ДКБА [3], требуют значительно более высокой обеспеченности энергией, причем не только электрической (питание винтомоторных групп, автоматики, робототехники и проч.), но и тепловой (тепловой контроль гондолы, противообледенение). В качестве решения рассматривается гибридная ЭУ на основе Солнечных Панелей (СП) на фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) с линзами Френеля, топливных элементов (щелочных или твердооксидных) и аккумуляторных батареях (АКБ). Мощность ЭУ для грузовых дирижаблей лежит в диапазоне от десятков до сотен кВт.

Необходимым условием выбора оптимальной ЭУ для САРК является проведение наземных ресурсных испытаний, для чего требуется создание соответствующего демонстрационно-испытательного стенда и методик ускоренных испытаний.

Литература

- [1] А.Н. Кирилин Техничко-экономическое обоснование использования дирижаблей нового поколения в различных отраслях российской экономики, Крылья Родины, №3-4, 2023, 16-25.
- [2] Ю.В. Васильев Создание и открытие в период председательства Российской Федерации в Арктическом совете в 2021–2023 годах Международной арктической станции «Снежинка» Сб. трудов «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», ИФТТ РАН, Черноголовка, 2022, 12-14.
- [3] В.А. Ворогушин. Дирижабельная транспортная система для регулярной доставки крупногабаритных тяжеловесных грузов в северные регионы воз. Ж. Крылья Родины, №1-2, 2024, 80-86.

Энергоснабжение тепличного комплекса на Сахалине с использованием ветрогенераторов и электрохимических преобразователей энергии

С.И.Нефедкин, В.Е.Елецких, В.Д.Михневич

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

Energy supply to a greenhouse complex on Sakhalin using wind generators and electrochemical energy converters

S.I.Nefedkin, V.E.Eletsikh, V.D.Mikhnevich

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

e-mail: eletsikhv@yandex.ru

В нашей стране существуют территории проживания людей, климатические условия на которых ограничивают ведение сельского хозяйства на открытом грунте, что делает их зависимыми от завоза продуктов питания и удорожает их конечную стоимость. В связи с этим актуальной является задача круглогодичного выращивания и снабжения продуктами собственного производства с использованием современного овощеводства закрытого грунта. Искусственно создавая оптимальные условия роста в теплице, можно круглый год выращивать овощи, зелень, фрукты, ягоды, цветы и саженцы даже в местах с суровым климатом. Однако современные промышленные теплицы представляют собой не только высокотехнологичные, но и очень энергоемкие комплексы [1]. Структура себестоимости выпускаемой сельскохозяйственной продукции тепличного комплекса может включать затраты на покупку электроэнергии, тепла и газа до 40% от себестоимости, которые можно сократить, переведя объект на автономную генерацию. Особенностью энергопотребления крупного тепличного комплекса является высокая доля электрической энергии (освещение за пределами светового дня) и неравномерное потребности в тепловой энергии в течение года (Рисунок 1).

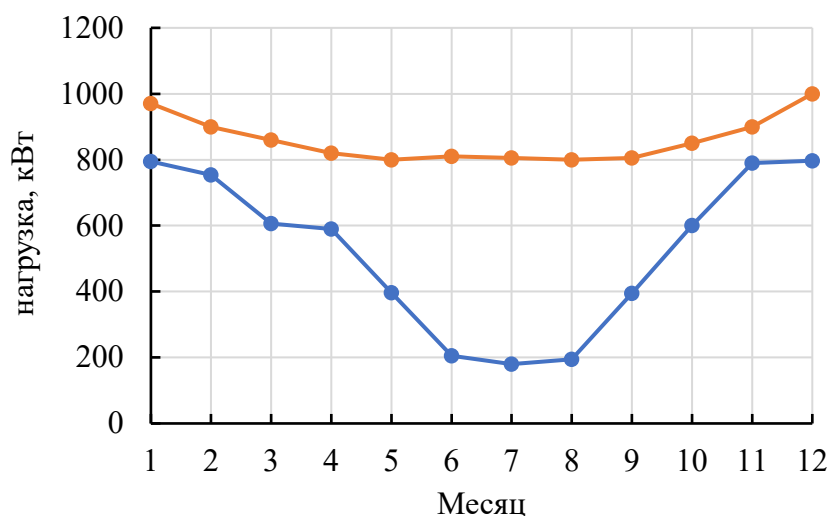


Рисунок 1. Распределение электрической (1) и тепловой нагрузки (2) тепличного комплекса в годовом разрезе.

При низких температурах воздуха с сентября по апрель тепличным комплексам требуется большое количество тепловой энергии для подогрева воздуха в теплицах, воды для полива высаженных культур и грунта. Во многих случаях тепличные хозяйства для получения необходимого объема тепла используют котельные, в которых топливо (газ, уголь и др.) идет исключительно на производство тепловой энергии для обогрева.

Остров Сахалин обладает климатическими условиями, накладывающими серьезные ограничения на ведение сельского хозяйства. Вместе с тем потенциал ветровой энергии на острове высокий, особенно в прибрежной полосе. В данной работе предлагается схема автономного энергоснабжения крупного тепличного комплекса для географической точки с. Правда (о. Сахалин) на основе ветровой генерации и водородного аккумулирования энергии (рисунок 2). Электроэнергия, вырабатываемая ветрогенераторами в каждый момент времени идет на покрытие электрической нагрузки, а также тепловой нагрузки в электробойлерах. Если есть избыток электроэнергии, то он преобразуется в водород с помощью электролизера воды, накапливается в ресиверах и может в дальнейшем использоваться для теплоснабжения в холодное время года с помощью водородных котлов. Кроме того, накопленный водород используется в энергоустановке на топливных элементах для гарантированного электроснабжения в период слабого ветра или его отсутствия, а также в качестве резервной системы питания, как обязательный элемент схемы автономного энергоснабжения [2,3].

Рассматриваемый крупный тепличный комплекс рассчитан на площадь круглосуточно освещаемых и отапливаемых теплиц площадью 35 гектар с годовым производством овощей около 43 тыс. тонн в год. Для острова Сахалин с населением 490 тыс. человек такой тепличный комплекс может обеспечить гарантированное снабжение овощами круглый год.

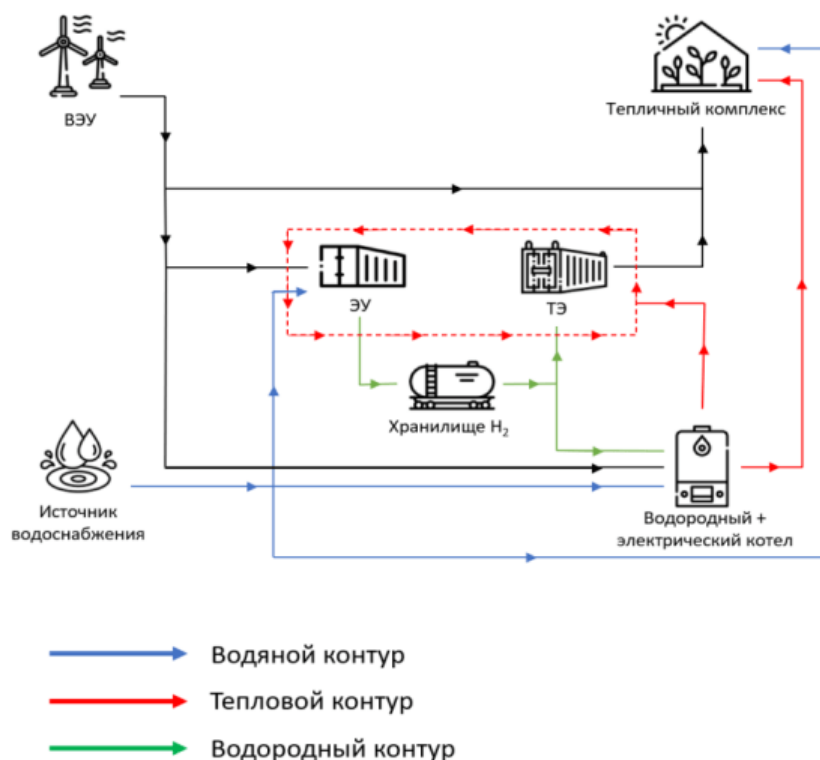


Рисунок 2. Схема автономного энергоснабжения тепличного комплекса в с. Правда.

На рисунке 3 приведены данные о распределении скорости ветра в годовом разрезе для с. Правда, в окрестностях которого расположены территории под фермерские хозяйства [4]. Как видно потенциал высокий с повышением его уровня в зимние месяцы.

Расчет годового баланса энергии, накопленной и потребляемой в водороде с учетом КПД электрохимических преобразователей энергии позволил определить параметры необходимого энергетического оборудования. Основными и наиболее дорогими компонентами, входящими в состав системы для обеспечения энергией тепличного комплекса, являются:

- ветроэнергетические установки L100 2,5 МВт (6 шт.);
- топливные элементы мощностью 800 кВт;
- электролизеры разложения воды общей производительностью 4,1 кг H₂ час.

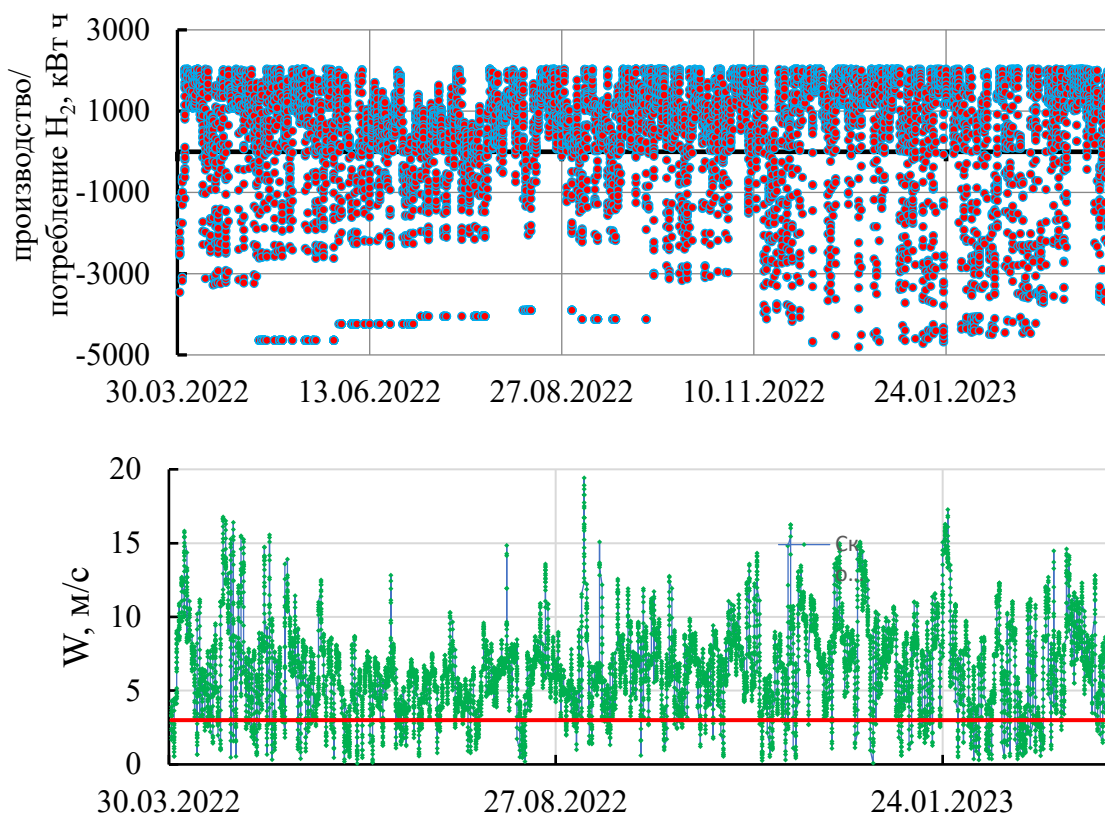


Рисунок 3. Баланс производства/потребления водорода и среднедневная скорость ветра.

Проведена оценка коэффициентов использования мощности оборудования схемы, а также экономической эффективности по сравнению с схемами энергоснабжения на основе использования природного газа.

Литература

- [1] Гнездова О.Е., Чугункова Е.С. Энергообеспечение тепличных хозяйств с генерацией тепловой и электроэнергии и выработкой CO₂ // Силовое и энергетическое оборудование. Автономные системы. 2019. Т. 2. Вып. 3. С. 141–151. DOI: 10.32464/2618-8716-2019-2-3-141-151
- [2] Нефедкин С.И. Автономные энергетические установки и системы: – М.: Издательство МЭИ, 2018. – 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8
- [3] Нефедкин С.И., Барсуков А.О., Мозгова М.И., Шичков М.С., Климова М.А. Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии // «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;16-18:12-26.
- [4] <http://eosweb.larc.nasa.gov/sse>

Перенос заряда в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$: новый подход к описанию данных

С.С.Никитин¹, А.А.Марков^{2,3}, О.В.Меркулов², М.В.Патракеев¹

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

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

³*ИХТТМ СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

High-Temperature Charge Transport in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$: New Data Description Approach

S.S.Nikitin¹, A.A.Markov^{2,3}, O.V.Merkulov², M.V.Patrakeev¹

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

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

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Kutateladze, 18*

e-mail: nikitin@issp.ac.ru

Ферриты (LSF) и манганиты (LSM) лантана-стронция со структурой перовскита, обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, являются перспективными материалами для электродов твердооксидных топливных и электролизных элементов (ТОТЭ и ТОЭлЭ), мембран для выделения кислорода из воздуха и парциального окисления метана [1, 2]. Манганиты лантана-стронция обладают высокой электронной проводимостью, но очень низкой кислород-ионной проводимостью [3]. Ферриты имеют высокую концентрацию кислородных вакансий и высокую кислород-ионную проводимость, однако обладают недостаточной электронной проводимостью при средней и низкой активности кислорода, что может ограничивать амбиполярную проводимость и, соответственно, эксплуатационные характеристики функциональных материалов на их основе. Кроме того, LSF менее совместим термомеханически с электролитами из стабилизированного диоксида циркония из-за разницы в значениях коэффициентов термического расширения [3].

В предыдущей работе [4] содержание кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ было определено методом кулонометрического титрования в широком интервале парциальных давлений кислорода при различных температурах. Полученные данные использовались для термодинамического моделирования равновесия дефектов и расчета концентрации носителей заряда. В частности, показано, что в отличие от железа катионы марганца могут одновременно присутствовать в оксиде в трех различных степенях окисления в сравнимых концентрациях, что не позволяет применять известное простое выражение:

$$\sigma(T, p_{\text{O}_2}) = \sigma_i(T) + \sigma_n^0(T) p_{\text{O}_2}^{-1/4} + \sigma_p^0(T) p_{\text{O}_2}^{+1/4} \quad (1)$$

для определения парциальных вкладов в электропроводность данных материалов. Здесь $\sigma_i(T)$ – вклад ионов кислорода, не зависящий от парциального давления кислорода;

$\sigma_n^0(T)$ и $\sigma_p^0(T)$ – вклады электронов и электронных дырок, соответственно, экстраполированные на $p_{\text{O}_2} = 1$ атм.

В настоящей работе предпринята попытка описать электропроводность оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ с целью вскрыть особенности переноса заряда и выработать универсальные подходы к анализу ионного и электронного транспорта в оксидных системах, содержащих железо и марганец.

Зависимость электропроводности от температуры (800–950 °С) и парциального давления кислорода в газовой фазе (10^{-22} –0.5 атм) измерена четырехзондовым методом на постоянном токе. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости электропроводности для пяти составов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.17, 0.25, 0.33, 0.4$) при температуре 950 °С; для сравнения приведена изотерма проводимости манганита лантана-стронция, рассчитанная на основе модели, представленной в [5]. Увеличение содержания марганца приводит к снижению электропроводности при парциальном давлении кислорода, превышающем 10^{-4} атм, и ее увеличению в более восстановительных условиях. Общая тенденция изменения электропроводности при $p_{\text{O}_2} > 10^{-8}$ атм с ростом содержания марганца состоит в увеличении ее величины и уменьшении зависимости от парциального давления кислорода. С учетом этого форма изотермы для состава $x = 1$ на рисунке 1 при $p_{\text{O}_2} > 10^{-8}$ атм вполне вписывается в общую картину.

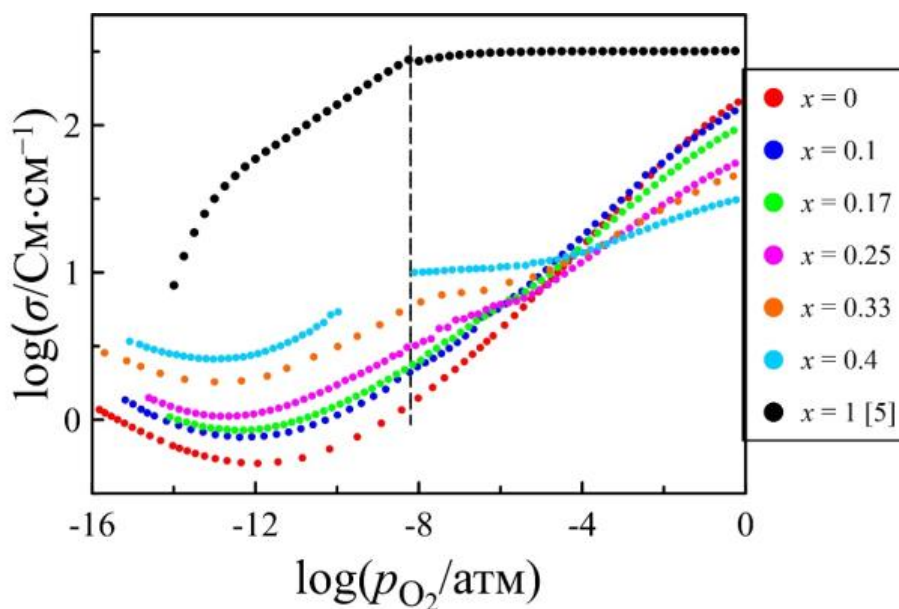


Рисунок 3. Электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при 950 °С и различном содержании марганца. Данные для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ рассчитаны из [5].

Для описания данных по электропроводности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ рассмотрены различные модели, предполагающие как совместное, так и раздельное участие катионов железа и марганца в переносе заряда. Наилучшее согласие достигнуто в модели, предполагающей участие ионов кислорода, совместное участие ионов железа и марганца $((\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+}))$ в переносе электронов и раздельное участие ионов железа $(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+})$ и марганца $(\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+})$ в переносе электронных дырок. В качестве примера на рисунке 2 приведены результаты расчетов для состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что замещение железа на марганец приводит к уменьшению дырочной проводимости по ионам железа, увеличению вклада ионов марганца в перенос заряда и повышению кислород-ионной проводимости. Хотя манганиты лантана-стронция известны очень низкой ионной проводимостью [6], кислородный транспорт в этих оксидах исследовался главным образом в области высоких парциальных давлений кислорода, т.е. в условиях работы катода ТОТЭ. Низкая ионная проводимость в этих

условиях обусловлена отсутствием кислородных вакансий. Результаты, полученные в настоящей работе, предполагают высокие характеристики ионного транспорта в оксидах, содержащих железо и марганец, что требует верификации прямыми экспериментальными методами.

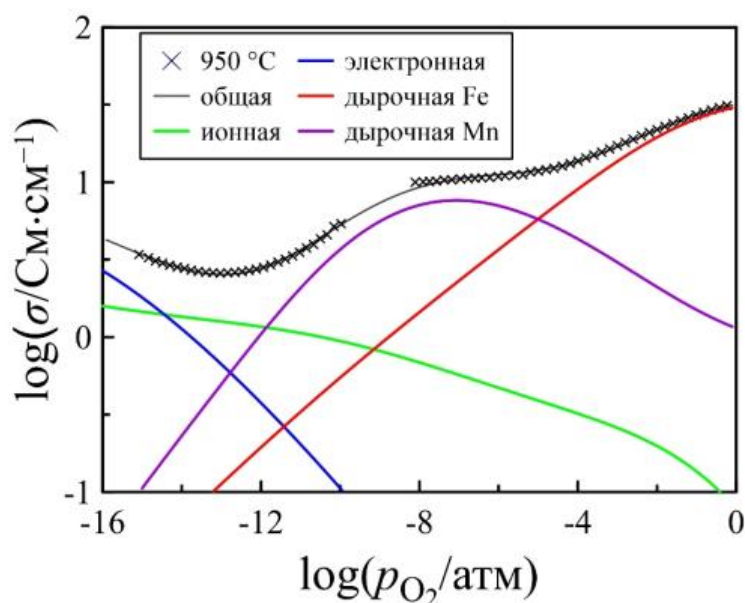


Рисунок 4. Парциальные вклады в электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ при 950 °С. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 21-79-30051.

Литература

- [1] B. Pan, H. Miao, F. Liu, M. Wu, J. Yuan, “Optimizing $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Electrodes for Symmetrical Reversible Solid Oxide Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 11045–11057 (2023).
- [2] B. Hu, S. Krishnan, C. Liang, S.-J. Heo, A.N. Aphale, R. Ramprasad, P. Singh, “Experimental and Thermodynamic Evaluation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Cathodes in Cr-containing Humidified Air”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 10208–10216 (2017).
- [3] C. Sun, R. Hui, J. Roller, “Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Review”, *J. Solid State Electrochem*, 14, 1125–1144 (2010).
- [4] S.S. Nikitin, A.A. Markov, O.V. Merkulov, A.V. Chukin, M.V. Patrakeev, “Impact of Oxygen Content on Preferred Localization of p- and n-type Carriers in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Dalton Trans.*, 48, 17967–17980 (2021).
- [5] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto, “Electronic Conductivity, Seebeck Coefficient, Defect and Electronic Structure of Nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *Solid State Ionics*, 132, 167–180 (2000).
- [6] S.P. Jiang, “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review”, *J. Mater. Sci.*, 6799–6833, (2008).

Получение микротрубчатых ТОТЭ совместным спеканием набора полимер-керамических пленок

А.В.Никонов, Н.Б.Павздерин, В.Р.Хрустов

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

Fabrication of microtubular SOFCs by co-sintering of a set of polymer-ceramic tapes

A.V.Nikonov, N.B.Pavzderin, V.R.Khrustov

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

e-mail: nikonov@iep.uran.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными, экологически чистыми источниками энергии. Одним из подходов к формированию ТОТЭ является совместное спекание всех компонентов или полуэлемента (несущий анод-электролит) с последующим формированием катода. Успешное применение этого метода позволит снизить временные и энергетические затраты на изготовление элемента. Однако реализация совместного спекания сложная задача, требующая подбора разнородных материалов с одинаковой усадкой во время спекания. В работе отработан метод создания микротрубчатых ТОТЭ (МТ-ТОТЭ), с использованием полимер-керамических пленок путем их совместного спекания.

Исходными материалами для формирования МТ-ТОТЭ служили нанопорошки $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$ (GDC), полученные лазерным испарением; нанопорошок NiO, полученный электровзрывом проволоки (Ni-n); микронный коммерческий порошок NiO (Ni-m); и порошок $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF), синтезированный методом горения растворов. Кроме того, в качестве порообразователя для несущего анодного слоя использовали рисовый крахмал (РК). Для изменения кинетики спекания электролитов за счёт увеличения размера частиц, исходные порошки прокаливали при различных температурах в диапазоне 1000-1200°C в течение 4 ч. Прокаленные порошки будем обозначать: состав- $T_{\text{прок}}/100$, где $T_{\text{прок}}$ – температура прокалики в °C. В таблице 1 представлены данные по среднему размеру частиц используемых порошков, вычисленных из удельной поверхности, определенной методом BET. Частицы крахмала характеризовались средним размером 5-7 мкм.

Таблица 1. Средний размер частиц используемых порошков.

Порошок	S _{ВЕТ} , м ² /г	d _{ВЕТ} , нм	Порошок	S _{ВЕТ} , м ² /г	d _{ВЕТ} , нм	Порошок	S _{ВЕТ} , м ² /г	d _{ВЕТ} , нм
YSZ	65.33	16	YSZ-9	42.51	24	GDC-9	33.19	25
GDC	86.01	10	YSZ-10	32.52	31	GDC-10	18.91	44
LSCF	0.46	210	-	-	-	GDC-10.7	11.89	70
Ni-n	15.60	58	YSZ-11	17.81	57	GDC-11	7.59	109
Ni-m	2.72	330	YSZ-12	2.73	370	GDC-12	2.53	238

Из порошков электролитов и порошков NiO и были изготовлены композиты для формирования анодного функционального слоя (АФС) и анодного несущего слоя (АНС). Композиты АФС представляли собой смесь порошка Ni-n с порошком либо YSZ, либо с GDC. Композиты АНС изготавливали из порошков Ni-n, Ni-m и YSZ. Во всех случаях

отношение NiO к электролиту рассчитывалось таким образом, чтобы после восстановления объемное отношение Ni : электролит в композитах было 40 : 60. Кроме того, в композиты АНС дополнительно вводили порообразователь в количестве 5 – 20 вес. %.

Кинетику спекания электролитных материалов и композитов на основе NiO исследовали с помощью dilatометре Dil 402С в воздушной атмосфере. Найдено, что прокалка вызывает более интенсивное огрубление частиц порошка GDC, чем YSZ, и, следовательно, сильнее влияет на спекаемость GDC. При этом спекание порошков YSZ характеризуется более высокой скоростью усадки, чем спекание порошков GDC. Кривые усадки порошков YSZ-10 и GDC-10.5 достаточно близки до 1200°C, но имеют значительное различие выше этой температуры. По-видимому, это температурный предел возможности реализовать совместное спекание этих материалов. Установлено, что основное влияние на кинетику спекания композитов оказывает гранулометрический состав порошка электролита. Таким образом, более подходящими к совместному спеканию с YSZ-10, выбранному в качестве «базового» материала, являются составы Ni/YSZ. Однако, исследование электродных характеристик, проведенное на симметричных плоских образцах методом импедансной спектроскопии с помощью Solartron SI-1260/1287, показало, что композиты с GDC обладают значительно меньшим поляризационным сопротивлением, чем Ni/YSZ. Поэтому было решено попытаться использовать в качестве АФС композиты Ni-n/GDC-10.5, Ni-n/GDC-10.7 и Ni-n/GDC-11, а в качестве АНС – (50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10.

На специально изготовленных микротрубчатых образцах АНС с различным содержанием рисового крахмала после спекания при 1200°C и восстановления NiO была определена открытая пористость (*P*) и коэффициент газопроницаемости (*K*). В таблице 2 суммированы характеристики исследованных образцов. Видно, что введение в состав анодного слоя рисового крахмала приводит к линейному увеличению открытой пористости. В анодных слоях, изготовленных из смеси порошков Ni-n и Ni-m газопроницаемость анодного слоя увеличивается с ростом его пористости. Однако,

газопроницаемость зависит не только от общего объема пор, но и от их структуры. Введение 5 вес. % рисового крахмала в составы Ni-n/YSZ-10 и (50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10 приводит к одинаковой пористости, но газопроницаемости

Таблица 2. Характеристики восстановленных АНС.

Состав АНС	P, %	K, м ³ ·м/м ² ·с·кПа
(50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10	23	19.5·10 ⁻⁹
Ni-n/YSZ-10+5PK	34	6.5·10 ⁻⁹
(50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10+5PK	36	79.1·10 ⁻⁹
(50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10+10PK	43	129.0·10 ⁻⁹
(50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10+20PK	51	281.4·10 ⁻⁹

отличающейся на порядок.

Из выбранных составов анода литьем суспензий были изготовлены пленки толщиной 15-20 мкм. Заготовку для прессования формировали на стержне диаметром 1.5 мм последовательной намоткой функциональных пленок с обеспечением нужных толщин слоев. Прессование слоев осуществляли в жидкостном изостате при давлении 200 МПа. После удаления стержня компактную трехслойную заготовку АНС//АФС//электролит спекали. Режим спекания был выбран на основе анализа результатов dilatометрических исследований и эмпирических данных о влиянии параметров спекания на микроструктуру и целостность полуэлементов.

Экспериментально было установлено, что целые многослойные микротрубчатые образцы получаются при температуре спекания не выше 1200°C. При этом сформировать сразу два слоя электролита YSZ//GDC не удалось, так как спеченный при 1200°C слой GDC характеризовался низкой плотностью и слабой адгезией к слою YSZ. Поэтому слой GDC формировали отдельным этапом: GDC наносили на спеченный полуэлемент АНС//АФС//YSZ методом погружения и припекали при температурах 1400 и 1450°C с

выдержкой 4 ч. Катодный слой наносили методом окрашивания и припекали при 1200°C с выдержкой 4 ч.

Совместным спеканием не удалось получить бездефектные полуэлементы в которых в качестве АФС использовались композиты Ni/GDC-10.5 и Ni/GDC-11. Высокое содержание порообразователя приводило к низкой механической прочности несущего слоя. Образцы полуэлементов с содержанием рисового крахмала в АНС выше 10 вес.% хотя и проходили процедуру совместного спекания целыми, разваливались на кольцевые сегменты при самой незначительной механической нагрузке. Бездефектные микротрубчатые образцы совместным спеканием при 1200°C были получены на двух несущих слоях: (50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10 и (50Ni-n+50Ni-m)/YSZ-10+5ПК. Анодным функциональным слоем служил Ni-n/GDC-10.7, а электролитом YSZ-10. На основе этих полуэлементов были изготовлены МТ-ТОТЭ, которые обозначим FC-1 и FC-2, соответственно.

Внешний и внутренние диаметры исследуемых элементов составляли ~1.8 и 1.1 мм, соответственно. На рис. 1 представлены микрофотографии сколов исследуемых элементов. Толщины АНС, АФС и слоя YSZ в обоих образцах составляют около 200, 70 и 15 мкм, соответственно. Толщина слоя GDC в FC-1 в 1.5 раза больше чем в FC-2 (около 4.5 и 3 мкм, соответственно). Толщины катодов LSCF, нанесенных методом окрашивания, варьировались в диапазоне 30-40 мкм. Размеры пор АФС обоих образцов составляют порядка 0.5-1 мкм. В аноде образца FC-1 не наблюдается градиента пористости, т.к. при формировании АНС не использовался порообразователь, в то время как в FC-2 АНС имеет более высокую пористость чем АФС. Поры АНС FC-2 делятся на две фракции: мелкие, близкие по размеру к порам АФС, и крупные изолированные поры вытянуты в тангенциальном направлении и характеризуются длиной и шириной 5-12 и 3-5 мкм, соответственно.

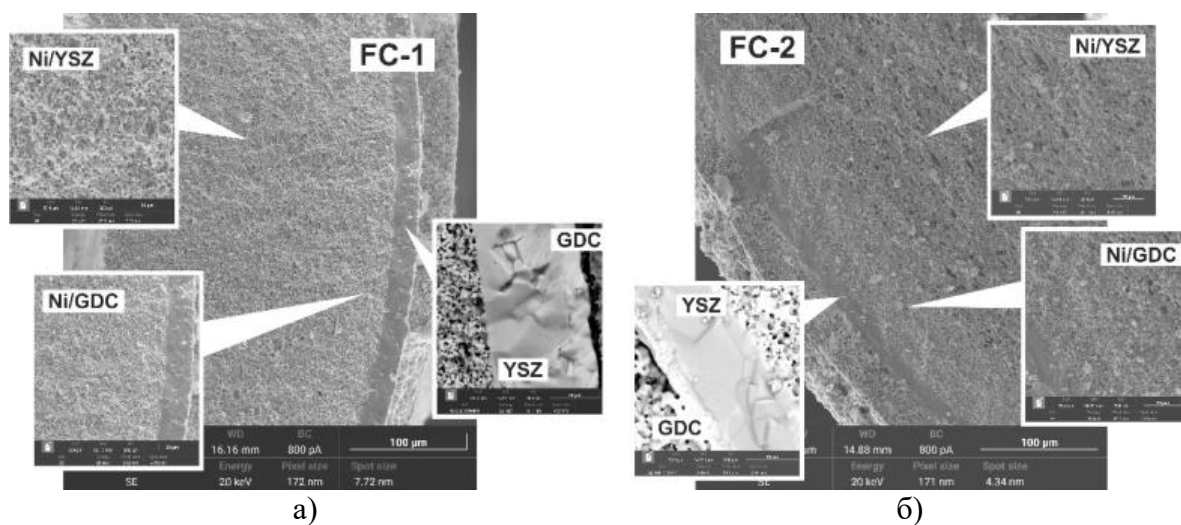


Рисунок 1. Микрофотографии сколов исследуемых элементов: а) FC-1 и б) FC-2.

Максимальная удельная мощность исследованных элементов FC-1 и FC-2 при 850°C составила 104 и 184 мВт/см², соответственно. Определено, что основной причиной низких характеристик полученных МТ-ТОТЭ являются диффузионные потери в несущем аноде.

Равновесие дефектов и электропроводность $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

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*

Defect equilibrium and electrical conductivity in $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

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

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

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

e-mail: vladislav.nikon@yandex.ru

Ферриты лантана-стронция со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обладают высокой кислород-ионной и электронной проводимостью и хорошей стабильностью в восстановительных условиях, что позволяет использовать их как основу для разработки функциональных материалов для высокотемпературных электрохимических технологий [1]. Прямому использованию данных ферритов препятствуют высокие коэффициенты термического расширения (КТР), и низкая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода [2, 3]. В настоящей работе исследовано влияние состава ферритов $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ на равновесие дефектов и электропроводность. Ожидалось, что введение церия повысит каталитическую активность, а изменение содержания лантана окажет влияние на содержание кислорода, а значит на транспортные и термомеханические свойства материала.

Оксиды $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.35, 0.5$) синтезированы цитрат-нитратным методом. Фазовый состав и структура определялись методом рентгеновской дифракции. Керамические образцы для измерений электропроводности и дилатометрических измерений изготовлены одноосным прессованием с последующим спеканием при 1450 °С. Морфология керамики исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Содержание кислорода в оксидах измерено в интервале парциальных давлений кислорода от 10^{-19} до 0.5 атм при 750 – 950 °С методом кулонометрического титрования. В этих же условиях измерена электропроводность керамических образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ четырёхзондовым методом на постоянном токе.

Согласно результатам рентгеновской дифракции, состав $x = 0.1$ имеет кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), а оксиды с более высоким содержанием лантана – орторомбическую (пр. гр. $Pbnm$) структуру. Параметр псевдокубической ячейки увеличивается с ростом содержания лантана, что можно объяснить увеличением доли ионов Fe^{3+} , имеющих больший радиус чем радиус ионов Fe^{4+} . Результаты кулонометрического титрования, представленные на рисунке 1 символами, использованы для описания равновесия дефектов в модели, основанной на реакциях окисления железа и церия, а также диспропорционирования заряда на ионах железа. Результаты модельных расчетов, приведенные на рисунке 1 линиями, удовлетворительно согласуются с экспериментом, что позволяет использовать полученные концентрации ионов железа и церия в разных степенях окисления для анализа электропроводности.

Результаты измерений электропроводности в $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, представлены на рисунке 2 символами. Форма изотерм указывает на то, что, как во многих ферритах

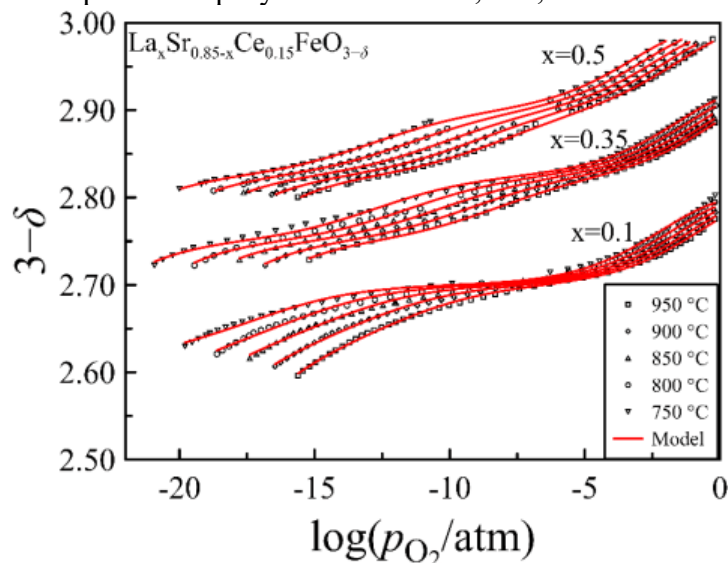


Рисунок 1. Зависимость содержания кислорода в $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе.

со структурой перовскита, в переносе заряда участвуют три типа носителей:

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

здесь σ – электропроводность, а σ_n , σ_i и σ_p – электронная, ионная и дырочная проводимость, соответственно. Известно, что носители заряда в ферритах локализованы на ионах железа. Учитывая участие церия в окислительно-восстановительных процессах, при описании электропроводности использовали две модели. Модель 1 предполагала, что электроны, локализованные на церии и железе, обеспечивают равнозначные вклады в электропроводность, т.е.:

$$p = [\text{Fe}^{4+}]; \quad n = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ce}^{3+}]; \quad (2)$$

здесь p и n – концентрации электронных дырок и электронов, соответственно.

Модель 2 предполагала, что электроны, локализованные на церии, не вносят заметного вклада в электропроводность, поскольку расстояние Ce–O и Ce–Fe, которое должен преодолеть электрон, значительно превышает расстояние Fe–O:

$$p = [\text{Fe}^{4+}]; \quad n = [\text{Fe}^{2+}]; \quad (3)$$

Результаты расчетов с использованием Модели 2, представленные на рисунке 2 линиями, хорошо описывают эксперимент, указывая на пренебрежимо малое участие церия в переносе заряда. Согласно полученным результатам, увеличение содержания лантана оказывает немонокотное влияние на перенос заряда. Максимальную электропроводность демонстрирует состав $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Дырочная проводимость в этом оксиде при температуре 950 °C достигает $64.7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а ионная проводимость – $0.62 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует отметить, что до настоящего времени наибольшая ионная проводимость в ферритах, составляющая $0.46 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, была обнаружена в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Дилатометрические измерения показали, что увеличение содержания лантана в $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ уменьшает коэффициент термического расширения (КТР). Тем не менее, КТР данных оксидов, остаётся слишком высоким ($17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) по сравнению соответствующими значениями для электролитов, используемых в ТОТЭ.

Данные по кислород-ионной и полной проводимости позволяют оценить плотность кислородного потока через мембрану из исследуемого материала в предположении, что перенос кислорода лимитируется диффузией. Расчеты, выполненные с использованием уравнения Вагнера, показывают, что кислородная проницаемость мембраны из

$\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ толщиной 1 мм при 950 °С в условиях, когда питающая сторона мембраны находится на воздухе, а парциальное давление кислорода на проникающей стороне 10^{-15} атм, составляет $8 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, данный оксид может быть

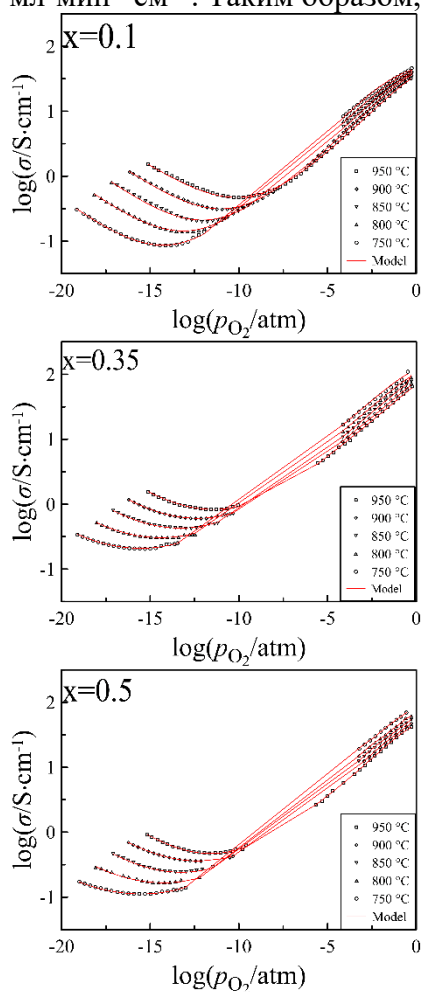


Рисунок 2. Зависимость электропроводности $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода.

рекомендован для испытаний в качестве материала кислородных мембран в реакторах парциального окисления метана.

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ », *Journal of solid state chemistry*, vol. 172, N1, 219-231, (2003).
- [2] G. Xiao, Q. Liu, S. Wang, V.G. Komvokis, M.D. Amiridis, A. Heyden, S. Ma, F. Chen, «Synthesis and characterization of Mo-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells», *Journal of Power Sources*, vol. 202, 63-69, (2012).
- [3] Y. Yin, H. Dai, S. Yu, L. Bei, E. Traversa, «Tailoring cobalt-free $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ cathode with a nonmetal cation-doping strategy for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells», *SusMat*, vol. 2, 607-616, (2022).

Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного электролизного элемента при работе вблизи напряжения термонеutrальности

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

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

Stability of the electrochemical characteristics of a solid oxide electrolysis cell operating near a thermoneutral voltage

A.V.Perfilov, D.V.Yalovenko, I.N.Burmistrov, S.I.Bredikhin

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

Решение проблемы истощения природных энергоресурсов и избыточных выбросов углеродсодержащих веществ в атмосферу может быть обеспечено применением технологии электролиза воды. Эта технология имеет свои преимущества в накоплении энергии. Важно отметить, что при совместном использовании с ветряной и солнечной электрогенерации, электролиз воды является экологически безопасным способом получения топлива и не требует использования ископаемых источников энергии, таких как уголь, природный газ или нефть. Получаемый в результате процесса электролиза водород представляет собой экологически чистое топливо, не нуждающееся в дополнительной обработке. Так водород может стать потенциальной заменой батареям, природному газу или другим источникам энергии.

Исследование эволюции внутреннего сопротивления твердооксидного элемента в процессе работы в режиме генерации водорода - основная задача данной работы. Твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ) превосходят другие системы по энергоэффективности при производстве водорода, но их широкая коммерциализация затруднена проблемой высокой скорости деградации электрохимических характеристик в связи с увеличением внутреннего сопротивления при работе на высоких плотностях тока.

Проводилось изучение образцов ТОЭЛЭ размером 50x50 мм электролит-поддерживаемой конструкции, электроды которых были изготовлены методом трафаретной печати с последующим отдельным спеканием катода и анода. Толщина электролита, произведённого компанией АО «НЭВЗ-Керамикс» (Россия), составляла 150 мкм [1]. Для изучения электрохимических характеристик была создана экспериментальная сборка из трех ТОЭЛЭ, на основе приготовленных МЭБ. Исследования проводились с использованием потенциостата/гальваностата SmartStat, включая измерения вольтамперных, хронопотенциометрических характеристик и импедансных спектров как сборки в целом, так и отдельных ТОЭЛЭ.

Напряжение термонеutrальности – напряжение, при котором количество теплоты, необходимое для протекания электрохимической реакции разложения воды равно количеству выделяемого джоулева тепла. Как можно видеть из рисунка 1, выдержка при напряжении близком к напряжению термонеutrальности приводит к снижению величины тока, снимаемого со сборки, что свидетельствует о росте внутреннего сопротивления сборки как целого, а также каждого из составляющих ее образцов. Для анализа структуры изменений сопротивления, проводились расчеты при помощи метода

построения эквивалентных схем, из которых были получены значения полного сопротивления для каждого из образцов.

Рисунок 2 показывает, что выдержка ТОЭЛЭ в электролизной поляризации в течение 360 часов привела к росту внутреннего сопротивления примерно в 1,5 раза. Для определения причин ухудшения электрохимических характеристик, исследуемых ТОЭЛЭ проводились периодические измерения импедансных спектров образцов.

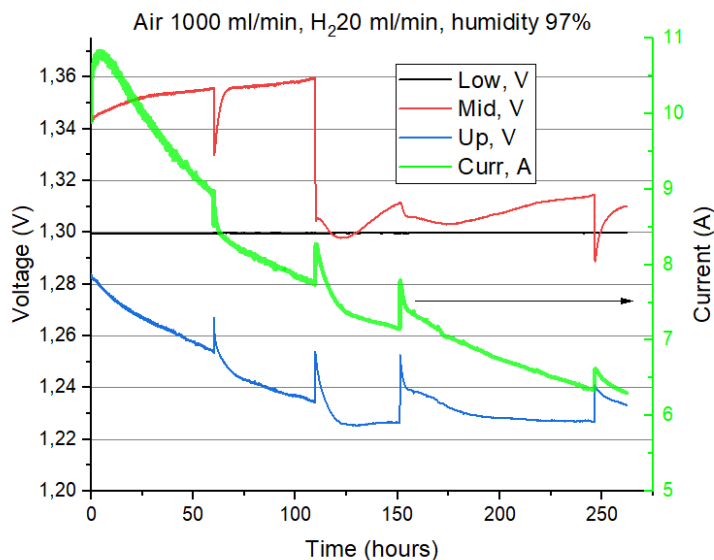


Рисунок 1. Изменение напряжения на каждом из трех образцов батареи ТОЭЛЭ во время ресурсных испытаний в режиме генерации водорода: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) и величины силы тока (зеленая) кривые.

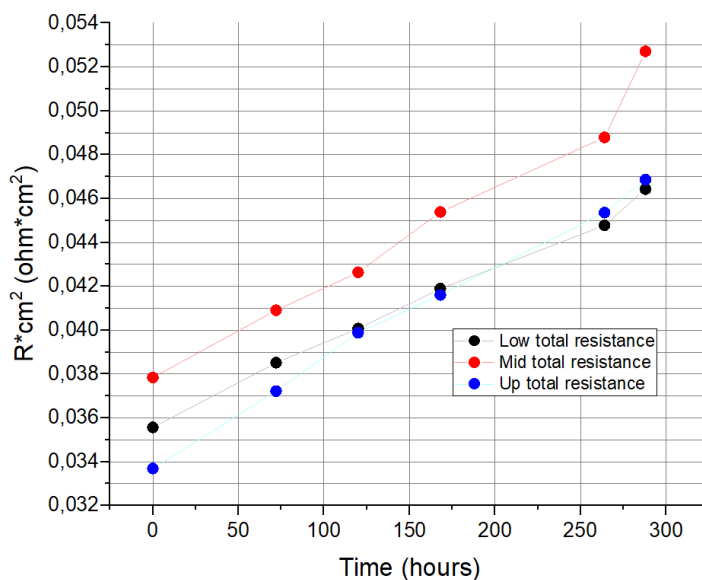


Рисунок 2. Эволюция внутреннего сопротивления каждого из трех образцов батареи ТОЭЛЭ во время ресурсных испытаний в режиме генерации водорода: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) кривые, плотность тока $0.625\text{A}/\text{cm}^2$.

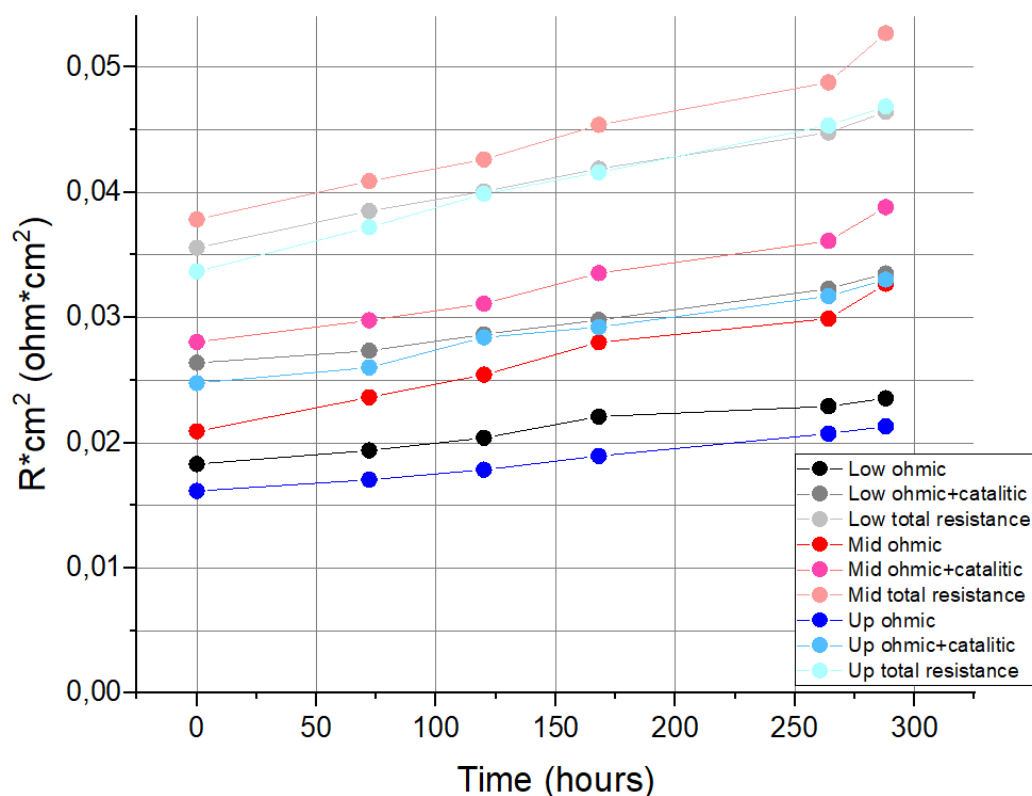


Рисунок 3 Разность мнимых частей импеданса до и после проведения ресурсных испытаний, в зависимости от частоты.: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) кривые, плотность тока 0.625 A/cm^2

Как можно видеть из рисунка 3, основной рост, судя по величине наклона кривых, обеспечивается за счет увеличения значения высокочастотного вклада, в то время как для суммы омического и каталитического вкладов и для полного сопротивления, она сохраняется. Это позволяет связать ухудшение электрохимических характеристик с ростом вклада высокочастотных процессов, преимущественно потерь на транспорт ионного тока через электролитическую мембрану.

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).

Методика измерений характеристик ячейки ванадиевой проточной батареи с двумя внешними электродами сравнения

Э.А.Петухова, А.А.Усенко, Д.В.Конев

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

Method of measuring the characteristics of a vanadium flow battery cell with two external reference electrodes

E.A.Petukhova, A.A.Usenko, D.V.Konev

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

e-mail: ea.petukhova@yandex.ru

Ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ) – это перезаряжаемые химические источники тока, в которых электрическая энергия запасена в виде химической энергии жидких электролитов. В ВПРБ в качестве электролитов выступают кислые растворы ванадия в различных степенях окисления. Для использования в промышленных целях обычно применяют готовый раствор солей ванадия со средней степенью окисления 3,5+. Такой электролит удобен тем, что его можно сразу залить в оба резервуара ВПРБ в равных объемах и провести заряд батареи. Электролит, контактирующий с электродом положительной полярности в мембранно-электродном блоке, называется посолит, а с электродом отрицательной полярности – неголит. В процессе заряда батареи в посолите соединения ванадия приобретают степень окисления +5 вследствие электрохимических реакций окисления, а в неголите из-за электрохимических реакций восстановления все соединения ванадия переходят в степень окисления +2. При разряде батареи ванадий в посолите переходит в степень окисления +4, а неголите - в форму ванадия с степени окисления +3. В литературе непосредственному экспериментальному анализу распределения внутреннего сопротивления по компонентам мембранно-электродного блока (МЭБ) ВПРБ и протекающим в них процессам внимания уделяется недостаточно. Поэтому для разделения влияния положительной и отрицательной ячейки на работу ВПРБ был предложен метод, в котором в конструкцию ячейки ВПРБ интегрируются два капилляра Луггина, которые обеспечивают ионный контакт внешнего электрода сравнения с мембраной в составе ячейки.

Конструкция разрядной ячейки показана на рис. 1. Ячейка включает в себя концевые пластины (1) с прокладками-изоляторами из перфторированного каучука (2), электропроводящих прокладок из Graflex (3) (АО "НПО "Унихимтек", Россия), никелевых токосъемников (4), электродных графитовых пластин (5, 8), проточных рамок из тефлона (часть с выгравированными проточными каналами ба и закрывающая часть 6b). В качестве пористых проточных электродов 7a и 7b использовался углеродный войлок (Sigracell GFD 4,65EA-TA, SGL GmbH, Германия), протонообменная мембрана (8) представляла собой перфторированную катионообменную мембрану IEM-N102 (Zhongding New Energy Co., Ltd, Китай).

Капилляры Луггина представляют собой ламинированную с обеих сторон и по периферии полосу катионообменной мембраны в H^+ ионной форме, имеющую неизолированные выходы в электродное пространство и во внешнюю емкость с

раствором серной кислоты для подключения электрода сравнения (RE). Общая толщина капилляра составляет ~ 200 мкм, в конструкции ячейки его располагали между мембраной и ограничителем пространства электродов (6a, 6b), обеспечивая тем самым ионный контакт RE с примембранной поверхностью жидкостного проточного катода (рис.1).

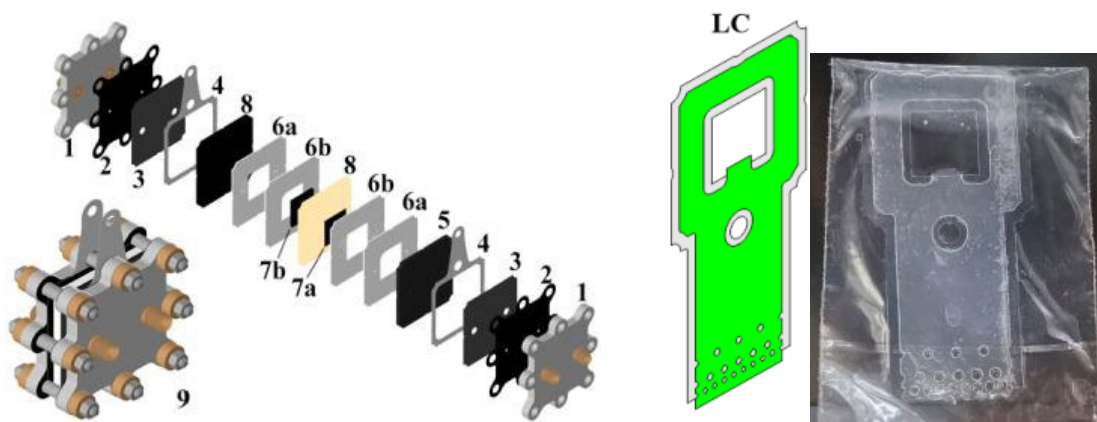


Рисунок 1. Конструкция ячейки ВПРБ с капилляром Луггина (LC).

На рис.2 показана схема поперечного сечения ячейки ВПРБ с двумя капиллярами Луггина (1), которые погружались в 2 разделенные емкости с раствором фонового электролита $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$, в которых находились Ag/AgCl электроды сравнения с насыщенным раствором KCl.

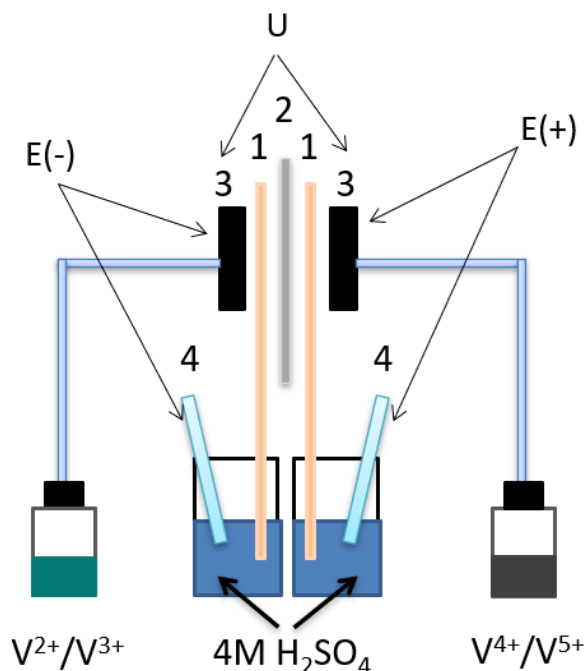


Рисунок 2. Схема поперечного сечения ячейки ВПРБ, где 1 – капилляры Луггина, 2 – протонообменная мембрана, 3 – электроды из углеродного войлока, 4 – электроды сравнения Ag/AgCl с насыщенным раствором KCl.

Для электрохимических измерений использовался гальваностат/потенциостат PS-50 (Electrochemical Instruments) под управлением ПО Smartsoft, конструкция которого позволяет использование в измерениях нескольких потенциометрических цепей. Потенциостат снабжен шестью электродами: четыре стандартных электрода, а также 2

дополнительных, которые позволяют регистрировать сигналы сразу с двух электродов сравнения при помощи капилляров Луггина. Поэтому стало возможным разделить вклад каждой из полуячеек в работе ВПРБ, а также выделить вклад сопротивления мембраны в падение напряжения на ячейке под током.

Для электрохимических измерений была разработана специальная методика, которая включала в себя измерение электрохимического импеданса полуячеек и полной ячейки, исследование вольтамперной характеристики (ВАХ) батареи в диапазонах тока 10-2633 мА в 34 циклах заряда и разряда в степени заряжения батареи 50 %, заряд-разрядное циклирование при различных плотностях тока.

Благодаря капиллярам Луггина и возможности шестиканального подключения к потенциостату, получилось разделить вклады в полное сопротивление для компонентов ячейки ВПРБ. Максимальный вклад в полное сопротивление ячейки ВПРБ дает мембрана (~ 45%), соизмеримый с ней вклад дает отрицательный полуэлемент (~ 35%) и лишь 20% полного сопротивления МЭБ вносит положительный полуэлемент. Среди составляющих сопротивления полуэлементов, мембраны и полной ячейки по данным импеданса удалось выделить R_s и R_f (последовательного сопротивления и сопротивления стадии переноса заряда соответственно).

При измерении вольтамперных характеристик ячейки ВПРБ при степени заряжения электролита 50 % было обнаружено, что характер поляризационных кривых имеет близкий к линейному характер. Параллельно с величиной напряжения на ячейке регистрировались показания двух дополнительных потенциометров, подключенных к отрицательному и положительному полуэлементам при помощи капилляров Луггина и внешних электродов сравнения. Отличие суммы потенциалов полуэлементов от напряжения ячейки представляет собой падение напряжения на мембране. Показания потенциометрических цепей в ходе поляризации ячейки, исправленные на значения при нулевом токе, представляют собой набор поляризационных характеристик ячейки и ее полуэлементов. Отметим, что примененная схема измерений дает возможность в ходе одного измерения определить относительные вклады компонентов МЭБ в полное его сопротивление, насколько нам известно, аналогичные данные ранее удавалось извлечь только в результате серии измерений на отдельных полуячейках или полных ячейках, осуществляющих конверсию одной и той же редокс-пары (V(II)/V(III) или V(IV)/V(V)) в противоположных направлениях, либо с использованием металлических зондов, играющих роль псевдоэлектродов сравнения [1]. Наибольший вклад в полное сопротивление МЭБ постоянному току дает мембрана (~ 45%). Вторым по значимости вкладом обладает отрицательный полуэлемент (~ 35%) и лишь 20% полного сопротивления МЭБ вносит положительный полуэлемент.

Применение предложенной схемы измерений и анализа вкладов позволяет проследить влияние примесей различных элементов в электролите на характеристики ячейки ВПРБ.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием (Рег. № НИОКТР 122112100037-4).

Литература

[1] Mazúr P., Mrlík J., Beneš J., Povedič J., Vrána J., Dundálek J., & Kosek J. « Performance evaluation of thermally treated graphite felt electrodes for vanadium redox flow battery and their four-point single cell characterization », *Journal of Power Sources*, vol.380, 105-114, (2018).

Исследование механических характеристик новой отечественной ферритной нержавеющей стали X24, рассматриваемой в качестве материала для изготовления токовых коллекторов батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ

С.Д.Родионова, Н.В.Деменова, В.И.Орлов, О.А.Когтенкова, С.И.Бредихин

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

Mechanical characteristics of new Russian ferritic stainless steels X24 considered for SOFC and SOEC applications

S.D.Rodionova, N.V.Demeneva, V.I.Orlov, O.A.Kogtenkova, S.I.Bredikhin

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

e-mail: rodionova@issp.ac.ru

Для изготовления токовых коллекторов твердооксидных топливных и электролизных элементов (ТОТЭ/ТОЭлЭ) используют ферритные нержавеющей стали с содержанием хрома 22–24 масс.%. Такие материалы должны иметь близкие к другим составным частям батареи ТОТЭ КТР ($\sim 11^{-13} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 20–900 °С), высокую коррозионную стойкость, хорошо механически обрабатываться. Существуют специально разработанные для таких применений стали, такие как Crofer 22 APU(H) (Германия), AISI 441 (США/Китай), ZMG 232 (Япония). Исследование бюджетных аналогов сталей близкого состава показало их непригодность для использования в качестве материалов токовых коллекторов ТОТЭ [1]. Поэтому по техническому заданию ИФТТ РАН в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» методом тигельной плавки была изготовлена специальная отечественная сталь X24.

Целью данной работы было сравнение механических свойств зарубежной стали Crofer 22 APU и специальной отечественной стали X24.

Химические составы сталей Crofer 22 APU и X24, полученные с помощью времяпролетного масс-спектрометра, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химические составы сталей Crofer 22 APU и X24, % масс.

Марка стали	Fe	C	Cr	Mn	Si	Ti	S	P	Al
Crofer 22APU	осн.	0.002	22.72	0.51	0.010	0.07	0.02	0.004	0.01
X24	осн.	0.002	24.61	0.55	0.009	0.07	0.03	0.003	0.05

Механические испытания проводили методом микроиндентирования и методом растяжения при комнатной температуре и рабочей температуре 850 °С. Микротвердость измеряли на шлифованных и полированных образцах в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм при нагрузках 200, 300, 500, 1000 грамм. Среднее значение микротвердости для Crofer 22 APU составляет 162 HV, а для X24 – 183 HV. Значения для отечественной стали несущественно выше, чем у Crofer 22APU, что может быть связано с отсутствием предварительного отжига стали X24.

Испытания на растяжение проводили на шлифованных и полированных плоских образцах в виде лопаток с длиной рабочей части 20 мм со скоростью деформирования

0,2 мм/мин. На диаграммах растяжения (рисунок 1а) при комнатной температуре для стали X24 наблюдается характерный зуб текучести. Для стали Crofer 22 APU не наблюдается ни зуб текучести, ни площадка текучести, в таком случае можно определить условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$). Среднее значение верхнего предела текучести для X24 составляет 294 МПа, нижнего – 291 МПа, предела прочности – 461 МПа, модуля Юнга – 221 ГПа. Для стали Crofer 22 APU среднее значение $\sigma_{0.2}$ – 324 МПа, предела прочности – 419 МПа, модуля Юнга – 199 ГПа.

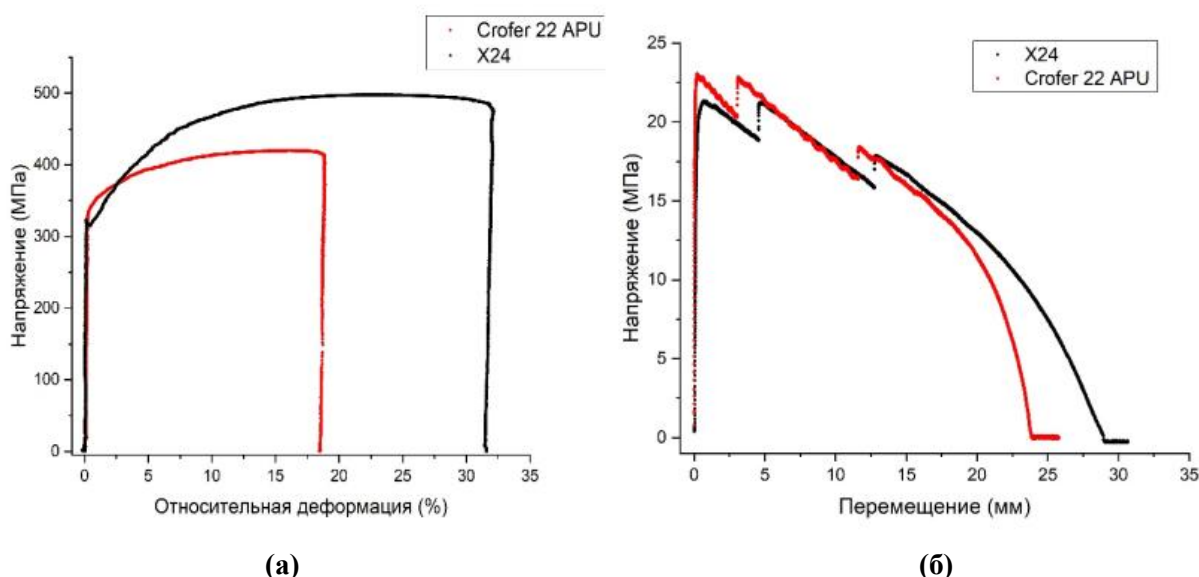


Рисунок 1. Графики зависимости напряжения от относительной деформации для образцов стали Crofer 22 APU и специальной отечественной стали X24 при комнатной температуре (а); графики зависимости напряжения от перемещения для образцов стали Crofer 22 APU и специальной отечественной стали X24 при температуре 850 °С (б).

На рисунке 1б представлены диаграммы растяжения образцов стали X24 и Crofer 22 APU при рабочей температуре ТОТЭ 850 °С и начальной скорости деформирования 0,5 мм/мин. Предел прочности для образца стали X24 составляет 21 МПа, а для образца стали Crofer 22 APU – 23 МПа. Скачки напряжения на графиках связаны с изменением скорости деформирования, в первом случае до 1 мм/мин, а во втором до 2 мм/мин.

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что показатели прочности и твердости у стали Crofer 22 APU и X24 отличаются незначительно, однако сталь X24 более пластичная, поэтому будет лучше поддаваться металлообработке при изготовлении деталей токовых коллекторов батарей ТОТЭ/ ТОЭЛЭ.

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).

Влияние локальной структуры кристаллов на электрофизические характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония

**Ц.А.Рябочкина¹, С.А.Букарев¹, М.А.Борик², Т.В.Волкова¹, Н.А.Ларина¹,
Е.Е.Ломонова², В.А.Мызина¹, А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына³, Ф.О.Милович⁴,
А.А.Реу², Н.Ю.Табачкова²**

¹МГУ им. Н.П. Огарева, 430005, г. Саранск, ул. Большевистская, д 68

²ИОФРАН, 119991 г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

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

⁴НИТУ МИСИС 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

The influence of local crystal structure on the electrophysical characteristics of solid solutions based on zirconium dioxide

**P.A.Ryabochkina¹, S.A.Bukarev¹, M.A.Borik², T.V.Volkova¹, N.A.Larina¹,
E.E.Lomonova², V.A.Myzina¹, A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna³, F.O.Milovich⁴,
A.A.Reu², N.Yu.Tabachkova²**

¹Ogarev Mordovia State University, 430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68

²General Physics Institut., 119991 Moscow, Vavilova st., 38

³Osyryan Institute of Solid-State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyany, 2

⁴NUST MISIS, 4119049, Moscow, Leninskiy Prospekt 4

В настоящее время имеется значительное количество обзоров и оригинальных научных публикаций, в которых представлены результаты исследований влияния фазового состава и структуры на электрофизические характеристики твердых растворов стабилизированного диоксида циркония [1-7]. Электрофизические характеристики твердых растворов диоксида циркония значительным образом зависят от величины ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида, а также расположения кислородных вакансий в ближайшем окружении данного катиона. Увеличение радиуса катиона стабилизирующего оксида увеличивает упругие напряжения в кристаллической решетке кристаллов твердых растворов диоксида циркония, что в свою очередь приводит к повышению энергии активации и снижению величины ионной проводимости [8]. Наличие кислородных вакансий в ближайшей координационной сфере катиона стабилизирующего оксида в твердом растворе диоксида циркония также влияет на величину его ионной проводимости. Однако из-за их совместного действия в большинстве случаев сложно выделить доминирующий фактор. Поэтому важен выбор модельных объектов, в которых один из факторов проявляется в большей степени.

В настоящем докладе в качестве модельных объектов выбраны системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$. В предположении того, что значения ионных радиусов Gd^{3+} и Eu^{3+} являются достаточно близкими, выполнен анализ особенностей локальной структуры твердых растворов $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$ и сделан вывод о ее влиянии на величину их ионной проводимости.

Литература

- [1] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai «Electrical conductivity of the $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln =lanthanides) system», *Solid State Ionics*, vol. 121, 133-139, (1999).
- [2] H. Morikawa, H. Morikawa, Y. Shimizugawa, F. Marumo, T. Harasawa, H. Ikawa, K. Tohji, Y. Udagawa «Local Structures Around Y Atoms in Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal ZrO_2 », *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 96, 253-258, (1988).
- [3] P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Clausen, «Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures», *Phys. Rev. B*, vol. 59, 14202, (1999).
- [4] C.R.A. Catlow, «Transport in doped fluorite oxides», *Solid State Ionics*, vol.12, 67-73, (1984).
- [5] H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame, T. Suemoto «Relationship between local structures and ionic conductivity in $ZrO_2-Y_2O_3$ studied by site-selective spectroscopy», *Phys. Rev. B*, vol. 44, 9214-9222, (1991).
- [6] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova «The impact of structural changes in $ZrO_2-Y_2O_3$ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics», *Mater. Lett.*, vol. 205, 186-1189, (2017).
- [7] M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova «Features of the local structure and transport properties of $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ solid solutions», *J. Alloys Compd.*, vol. 770, 320-326, (2019).
- [8] J.A. Kilner, R.J. Brook «A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides», *Solid State Ionics*, vol. 6, 237-252, (1982).

Влияние режимов получения и легирования РМ, РЗМ на свойства металлогидридных сплавов типа АВ5 и АВ

В.В.Санин, Ю.С.Егорова., А.А.Ржеуцкий, С.А.Мельников, Е.Б.Солнцева

*АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина
Москва, России*

Influence of methods technologies and alloying RM and REM on the properties
of metal hydride alloys of the AB5 and AB types.

V.V.Sanin, Yu.S.Egorova, A.ARzheutsky, S.A.Melnikov, E.B.Solntseva

Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia

e-mail: vivsanin@rosatom.ru

Перспективные энерготехнологии основаны на использовании водорода в качестве универсального, эффективного и экологически чистого энергоносителя. Преимуществами водорода как энергоносителя являются возможность осуществления различных процессов преобразования энергии с его участием. Хранение и транспортировка водорода является ключевым фактором промышленного внедрения технологических процессов, связанных с использованием водорода. Одним из решений этой проблемы является применение металлогидридов (МГ). На сегодняшний день основным фактором, сдерживающим коммерциализацию МГ является высокая стоимость систем хранения водорода с использованием сплавов системы R-Ni типа АВ5. Снижение стоимости МГ возможно за счет перехода к менее дорогим сплавам на основе титана и железа – система АВ. Главным недостатком систем АВ-сплавов является чувствительность к примесному составу, отражающимся в свою очередь на водородсорбционных свойствах. Основными вредными примесями является кислород и углерод, содержащиеся либо в исходном сырье, либо появляющиеся в процессе изготовления сплавов. Поэтому вопросы использования шихтовых материалов и процессы металлургического производства данных сплавов являются актуальными в настоящий момент.

В настоящей работе проведены исследования по двум основным направлениям. Первое – методы традиционного плавления из чистых шихтовых компонентов: вакуумно-индукционная плавка (ВИП), вакуумно-дуговая плавка (ВДП) в контролируемой атмосфере. На эквивалентном составе сплава FeTi по технологиям ВИП и ВДП первоначально изучено варьирование футеровочными и шихтовыми материалами, а также технологическими режимами выплавки на примесное содержание компонентов в сплаве. Дополнительно получены результаты по выплавке сплавов в сформированных In-situ тиглях в индукторе ВИ-печи из дешевого промышленно выпускаемого на территории РФ магнезитовой массы ($MgCO_3 + MgO$). Далее проведено дополнительное микролегирования сплавов Мишметаллом МЦ50Ж3 (Mm: Ce36La вес. %), Mn и V с варьированием химического состава сплава. Второе – центробежная СВС-металлургия. Из оксидного сырья (TiO_2 , FeO, Fe_3O_4 , Al_2O_3 и др.) получены и исследованы образцы сплавов на основе FeTi. Дополнительно синтезированы образцы из ильменитового концентрата Туганского месторождения ($FeO \cdot TiO_2$). После синтеза

при 2100-3500 °С осуществление фазоразделение целевого продукта от шлаковой фазы происходит за счет приложения центробежных сил [2].

Поиск технологических цепочек получения конечных композиция сплава на основе FeTi ведется из отечественного сырья и с расчетом на возможность дальнейшего мало/много-тонажного производства.

Первичным фактором оценки ВИП- сплавов было взаимодействие расплава с тиглем, в котором проводилась выплавка. Использование корундовых тиглей (основа Al_2O_3) не рекомендовано для выплавки данных типов материалов с высоким содержанием Ti, однако нанесение специального покрытия на внутреннюю поверхность из AlN, во время подготовки плавильного узла позволило исключить фактор взаимодействия сплава с тиглем. Однако, данный способ является не технологичным и требует повторных нанесений после каждой плавки. Проблема керамических материалов для промышленной выплавки сплавов с высоким содержанием Ti существует. Проведение плавки в тигле на основе MgO производимых в РФ показали не удовлетворительный результат за счет содержания в составе Al_2O_3 и SiO_2 . На рисунке 1 представлены этапы исследования и разработки собственных составов тигельных масс на основе MgO и $CaZrO_3$. Важно отметить, что отрабатывается технология получения тиглей in-situ в плавильном узле из синтезированной ранее футеровочной массы, что значительно расширяет возможность и исключения зависимости от отечественных производителей типовых размеров тиглей.

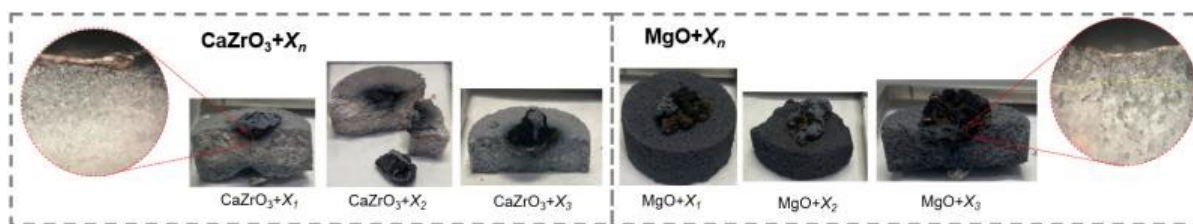


Рисунок 1. Исследование взаимодействия FeTi-сплава с тигельными материалами.

Общим фактором сравнения, полученных материалов был выбран показатель содержания кислорода. На рисунке 2 представлены значения содержания примесного O_2 , вес. % в зависимости от технологических факторов. Полученную схему (рис. 1) можно разделить на три основных сектора – методы получения сплавов: ВИП, ВДП и СВС. Далее в ВИП и ВДП варьировались параметры использования футеровочных, шихтовых материалов и методик выплавки. Для СВС варьировали – элемент восстановитель и исходное сырье.

Оценивая ВИП технологию, можно отметить незначительный вклад введения добавки Y_2O_3 в смесь MgO. При одинаковых условиях выплавки (№1 и №6) наблюдаются схожие значения содержания O_2 : $0,04 \pm 0,002$ вес. %. На примере использовании более чистого иодидного титана (ТИ-1) показано (№8) снижение значений до: $0,02 \pm 0,002$ вес. %. Для сравнения проведена выплавка сплава в корундовом тигле (Al_2O_3) №4: $0,12 \pm 0,005$ вес. %. За счет обработки внутренней поверхности корундового тигля покрытием AlN удалось снизить (№5) содержание кислорода до $0,08 \pm 0,002$ вес. %.

В сплавах, полученных по технологии ВДП наблюдаются более высокие содержания кислорода за счет технологических особенностей выплавки сплавов и отсутствия возможности рафинирования ШМ во время плавки. Тем не менее использование более чистого титана (ТИ-1) демонстрирует снижение кислорода с 0,2 до $0,1 \pm 0,002$ вес. %.

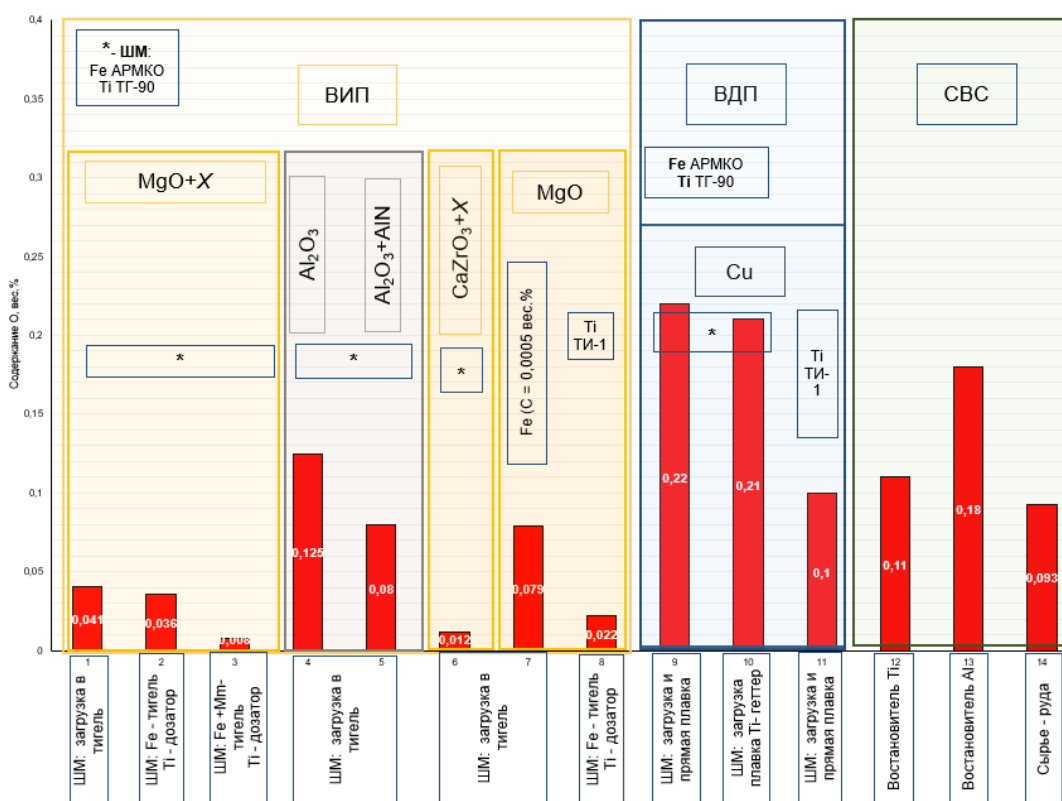


Рисунок 2. Влияние технологических режимов выплавки на примесный состав сплава.

В СВС-сплавах наблюдаются схожие показатели с ВИП и ВДП-сплавами по примесному содержанию кислорода, что свидетельствует о возможности применения данных технологических подходов для получения Fe-Ti сплавов. Особенно стоит отметить направление получения данных материалов из рудного концентрата природного происхождения – ильменит ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$).

Интерметаллид на основе TiFe из-за повышенного содержания кислорода диспропорционирует с образованием фаз $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$ и TiFe_2 , появление которых приводит к уменьшению обратимости и емкости при хранении водорода. Ввод добавки Мишметалла (Mm) в сплав FeTi до 2,0 вес.% способствует снижению содержания кислорода с 0,24 до 0,06 вес. % (рис. 2).

На финальном этапе все полученные сплавы были изучены на водород-сорбционные свойства. Построены диаграммы зависимости изучаемых технологических режимов на сорбционно-десорбционные свойства сплавов.

Литература

- [1] S. Fashu, M. Lototskyu, M.W. Davids, L.Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov, "A review on crucibles for induction melting of titanium alloys" *Materials and Design*, vol. 186, pp. 108-295 (2020).
- [2] В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Центробежная свс-металлургия жаропрочных сплавов. *Горение и плазмохимия*. 19. С. 91-100, (2021).

Вызовы и перспективы использования металлокомпозитных баллонов высокого давления для транспортировки и хранения водорода

В.В.Тимофеев, И.К.Лебедев

*ООО САФИТ, 141351, Московская область, Сергиево-Посадский район, Жучки, дом 2д,
офис 3*

Challenges and prospects of using high-pressure metal composite cylinders for hydrogen transportation and storage

V.V.Timofeev, I.K.Lebedev

LLC SAFIT, 141351, Moscow region, Sergiev-Posad district, Zhuchki village, building 2d

e-mail: v_timofeev@safit.su

В данной статье рассматриваются технологии хранения и транспортировки водорода с учетом мировой практики и планов развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2035 года. Области применения водорода как топливного газа весьма различны от ракетных двигателей и водородных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) до, набирающих популярность по мере развития технологий, водородных топливных элементов различного состава и характеристик. В США на смеси водорода и кислорода работали ракетносители программы Space Shuttle, а год назад была успешно запущена тяжелая ракета Space Launch System. В России ведутся разработки третьей ступени тяжелого ракетносителя Ангара-5, которая также будет работать на водородно-кислородной смеси. Водородные ДВС уже представили такие компании, как BMW, Toyota, Vankel, VM Motori. Водородными топливными ячейками занимаются уже многие и на ряду с ними такие гиганты, как Bosch и Forvia. Стоит отметить передовые достижения в этой области компании ZeroAvia, основанной выходцами из России, которая, совместно с Boeing, разрабатывает самолет на водородных топливных элементах, при этом дизайном и производством низкотемпературных водородных топливных элементов они занимаются сами.

Нельзя не заметить и колоссальную по инвестициям, политической и информационной поддержке компанию в США и Европе по «перезагрузке» энергетической системы в сторону водорода, связанную с геополитической ситуацией и продвижением «зеленой» повестки. В США и Европе весьма развита и продолжает расширяться сеть водородных трубопроводов. По данным Аргоннской национальной лаборатории Министерства энергетики США подключение к трубопроводу начинает быть экономически оправдано в случае, если потребителю требуется не менее 1000кг водорода в день. В США и Европе концентрация таких потребителей достаточно высокая за счет локализации химических производств в технологических и логистических парках. В России крупных локальных розничных потребителей пока нет и расстояния от существующих источников водорода делают затраты на трубопроводную инфраструктуру неоправданными. Например, для заправки объемом 1000кг водорода требуется проходимость 200 легковых авто в день. Это уровень развитого локального рынка с разветвленной инфраструктурой заправок и количество эксплуатируемых автомобилей на водороде на нем должно быть порядка 120 000шт.

Таким образом водород надо как-то доставлять конечным потребителям и хранить. Криогенные системы, конечно, незаменимы для ракетно-космической отрасли, но есть

уже и криогенные баки для автомобилей. Эта технология позволяет достичь высоких показателей плотности, но удержать водород в жидком состоянии тяжело, поэтому есть неизбежные потери продукта и сами системы относительно дорогие.

Металлогидридные (МГН) системы пока мало используются ввиду недостаточной отработки технологии и высокой цены из-за содержания цветных и редкоземельных металлов. Также они имеют большую массу и требуют разработки сложной системы обеспечения и управления температурными параметрами.

В настоящее время одним из самых распространенных способов доставки топливного водорода является его компримирование в сосудах высокого давления в диапазоне от 200 до 700 атм. Для этих целей часто применяются баллоны 4-го типа с полимерным лайнером, так как он показывает одновременно и высокую весовую эффективность изделия, и технологичность его производства. Однако у этого баллона есть ряд существенных недостатков из-за использования полимеров в качестве лайнера. Общим недостатком полимерных материалов является их деструкция в контакте с газами и жидкостями, связанная с явлением диффузии среды в полимер. Суть явления состоит в том, что, проникая в материал за счет диффузии и молярного переноса по дефектам структуры полимера, среда способствует повышению подвижности структурных элементов, играя роль смазки, что способствует разрыву связей в макромолекулах полимера, разрыхлению его структуры, его охрупчиванию и появлению локальных трещин. Описанный процесс обычно называют коррозионным растрескиванием полимеров, и он один из самых распространенных типов разрушения полимеров, определяющий области их использования. Кроме отмеченного выше, при циклических нагружениях полимеров происходит их разрушение в силу так называемого «кессонного» эффекта. В данном случае среда при повышенном давлении диффундирует в структуру полимера, а после снятия нагрузки, давление прорифундировавшей внутрь полимера среды разрывает полимер (Рисунок 1).

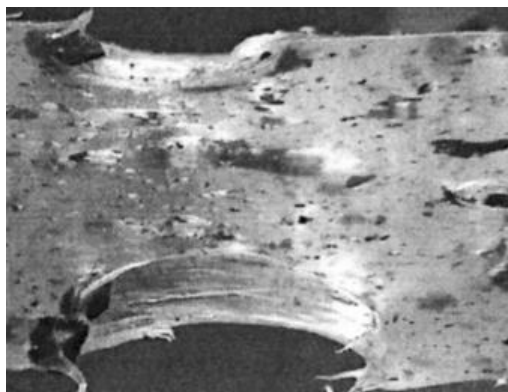


Рисунок 1. Разрушение полимера из-за «кессонного» эффекта.

Еще одной проблемой применения баллонов 4-го типа для водорода является на порядок более высокая газопроницаемость полимерного лайнера по сравнению с металлическим.

В данной работе представлены результаты создания сверхлегких металлокомпозитных баллонов высокого давления (МКБВД) для компримированного и крио-компримированного водорода, разработанных компанией Сафит на основе уникальной запатентованной технологии, которая позволяет решить проблемы с безопасностью, возникающие при использовании композитных баллонов 4-го типа. Газонепроницаемым барьером в данной технологии является тонкостенный 0,5мм лайнер из нержавеющей стали, армированный углеродной нитью (Рисунок 2).

Технологическое решение Сафит с применением нержавеющей сталей в качестве лайнера идеально подходит для компримированного водорода. Согласно справочнику нефтехимика под общей редакцией О. К. Огородникова издание 1978 года водородное

охрупчивание отсутствует при использовании легированных сталей с содержанием хрома не ниже 12%, например 12X18H10T (AISI 321) даже при температуре 600°C и давлении до 80МПа (Рисунок 3).



Рисунок 2. Конструкция баллона Сафит.

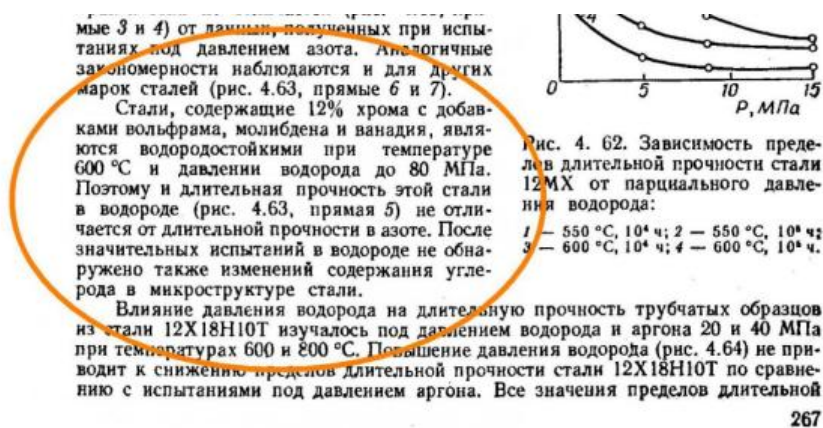


Рисунок 3. Ссылка на справочник нефтехимика под общей редакцией О. К. Огородникова издание 1978 года.

Кроме решения проблемы водородного охрупчивания в композитных баллонах с лейнером из нержавеющей стали практически отсутствует проникаемость водорода.

Результаты:

1. Результаты проектирования и производства металлокомпозитных баллонов для хранения и транспортировки компримированного водородного топлива показали весовую эффективность баллонов Сафит на уровне лучших мировых аналогов.
2. Компанией Сафит также разработан и изготовлен пилотный образец высокотехнологичной криогенной емкости в которой применена комбинация композитных материалов с уникальной вакуумной тепловой изоляцией. Совместно с БГТУ «ВОЕНМЕХ» ИМ. Д.Ф. УСТИНОВА проведены испытания по определению тепловой изоляции конструкции, без вакуумирования емкости. Полученный коэффициент теплопроводности $\lambda=(0.0645\pm 0.0043)$ Втм*К сопоставим с хорошими теплоизоляторами, что говорит об относительно эффективных теплоизоляционных свойствах многослойной стенки бака. Ожидается улучшение теплоизоляционных свойств после обработки образца с системой вакуумирования.

Литература

[1] Васильев В.В., Мороз Н.Г. «Композитные баллоны давления. Проектирование, расчет, изготовление и испытание», Инновационное машиностроение (2015).

Материалы и технологии гибридной 2D и 3D-печати компонентов ТОТЭ

**А.И.Титков, А.С.Багишев, И.А.Мальбахова, А.В.Воробьев, Т.А.Борисенко,
О.А.Логутенко**

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

Materials and hybrid 2D- and 3D-printing technologies for the production of SOFC components

**A.I.Titkov, A.S.Bagishev, I.A.Malbakhova, A.M.Vorobyev, T.A.Borisenko,
O.A.Logutenko**

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

e-mail: a.titkov@solid.nsc.ru

В настоящее время из-за различных антропогенных факторов, вызывающих ухудшение состояния окружающей среды, а также в связи с постепенным истощением запасов ископаемого топлива активно идет работа по поиску альтернативных «зеленых» источников энергии. Водород признан перспективным материалом для альтернативной энергетики ввиду относительной безвредности продуктов его сгорания для окружающей среды, высокой плотности энергии на единицу веса [1]. Для преобразования химической теплоты сгорания водорода в электричество используются топливные элементы (ТЭ), и, в частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), отличающиеся высоким КПД и низким уровнем выбросов по сравнению с классическими процессами сжигания топлива. Энергетические системы на основе ТЭ в перспективе можно использовать во множестве приложений с различными уровнями мощности благодаря их уникальной структуре, гибкости в выборе топлива и высокому качеству производимого тепла [2].

Одним из факторов, ограничивающих текущее развитие ТОТЭ, является технологическая сложность производства. Производство ТОТЭ является многостадийным процессом, что требует больших временных и денежных затрат и не обеспечивает должной воспроизводимости. Кроме того, точные геометрические размеры и сложную микроструктуру, которая требуется для обеспечения высоких электрохимических характеристик, а также большую удельную поверхность, необходимую для увеличения массопереноса и минимизации различных поляризационных потерь, сложно получить традиционными методами изготовления ТОТЭ, такими как литье и экструзия. С ростом спроса на рынке и технологического развития промышленности аддитивные технологии (АТ) в последнее десятилетие активно применяются для прототипирования и производства элементов ТОТЭ. Уникальные возможности 3D-печати, такие как высокая автоматизация процесса, низкие потери материала в процессе изготовления, возможность программируемого изготовления деталей со сложной иерархичной структурой, могут в перспективе позволить упростить как технологический процесс изготовления ТОТЭ, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики топливных элементов [3], так и формировать изделия с уникальной микроструктурой и геометрией.

С развитием печатной и носимой электроники, интернета вещей, персонализированной медицины, «зеленых» технологий в энергетике активно разрабатываются новые типы аддитивных технологий, такие как 3D-микро/нанопечать

(в том числе печать металлом), «биопечать», печать на 3D-объектах, 4D-печать и различные варианты гибридной печати для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов [4].

В докладе представлен краткий обзор современного состояния дел в области развития аддитивных технологий изготовления элементов ТОТЭ. Также приведены результаты исследования сформированных анодов, электролитов и полужеек ТОТЭ развивающимися в ИХТТМ СО РАН «гибридными» вариантами печати с использованием керамических паст на основе наноразмерных оксидных наполнителей с интегрированной послойной лазерной постобработкой [5,6]. Проведено послойное формирование и исследование анодов ТОТЭ планарной геометрии на основе композитов NiO/ZrO₂-10%Y₂O₃ и NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂, электролитов составов ZrO₂-10%Y₂O₃ и Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ и полужеек на основе соответствующих составов с дополнительными функциональными слоями. Была разработана, изготовлена и охарактеризована серия анодных и электролитных паст для печати; исследовано влияние органических наполнителей и параметров диспергирования на характеристики пасты (вязкость, распределение частиц по размерам, стабильность). Исследовано влияние параметров печати (скорость, давление, диаметр сопла дозирующего устройства), послойной лазерной обработки (скорость сканирования и мощность лазерного излучения) и термической обработки на микроструктуру, пористость и электрофизические характеристики элементов. Установлено, что использование метода струйной 3Д-печати позволяет получить анодные заготовки с контролируемой пористостью и размерами пор, а лазерная обработка на этапе формирования образца позволяет существенно увеличить пористость, уменьшить усадку при спекании и увеличить электропроводность образцов. Показана возможность формирования газоплотных электролитных слоев, а также полужеек ТОТЭ, состоящих из нескольких различных по функциональным характеристикам слоев с контролируемой пористостью и микроструктурой.

Работа с анодными материалами NiO/YSZ выполнена в рамках гранта РФФ (№ 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8).

Литература

- [1] K. Kamlungsua, P.-C. Su, S.H. Chan, “Hydrogen Generation Using Solid Oxide Electrolysis Cells”, *Fuel Cells*, vol.20, N6, pp.644–649, (2020).
- [2] R. Peters, R. Deja, M. Engelbracht, M. Frank, V.N. Nguyen, L. Blum, D. Stolten, “Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation”, *J. Power Sources*, vol.328, pp.105-113, (2016).
- [3] A. Shahzad, I. Lazoglu, “Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges”, *Composites Part B*, vol.225, pp.109249, (2021).
- [4] Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mülhaupt R., *Chem Rev.* 2017 Aug 9;117(15):10212-10290. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.; S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos and C. Mattevi, *Mater. Adv.*, 2021,2, 540-563.
- [5] Malbakhova I., Bagishev A., Vorobyev A., Borisenko T., Logutenko O., Lapushkina E., Titkov A.I. An anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) half-cell fabricated by hybrid 3D inkjet printing and laser treatment // *Ceramics*. 2023. V. 6. №. 3. P. 1384-1396. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030085>.
- [6] A. Asmedianova, I. Malbakhova, O. Logutenko, A. Vorobyev, T. Borisenko, A. Bagishev, A. Titkov, A novel approach to tailoring the microstructure and electrophysical properties of Ni/GDC-based anodes by combining 3D-inkjet printing and layer-by-layer laser treatment, *Ceramics International*, Volume 50, Issue 8, 2024, P. 13508-13516, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.264>.

Покрyтия для токовых коллекторов ТОТЭ: синтез и исследование физико-химических свойств

**А.В.Храменкова¹, О.А.Финаева¹, Д.Н.Изварина¹, О.В.Пикалов²,
Н.В.Деменова²**

¹ЮРГПУ(НПИ), 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д. 132

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

Coatings for SOFC current collectors: synthesis and study of physicochemical properties

**A.V.Khramenkova¹, O.A.Finaeva¹, D.N.Izvarina¹, O.V.Pikalov²,
N.V.Demeneva²**

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)", 346428, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132*

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

e-mail: anna.vl7@yandex.ru

К одним из перспективных систем преобразования энергии в настоящее время относятся топливные элементы, в частности твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В настоящее время ТОТЭ разрабатывают как для стационарных генераторов высокой мощности (от 100 кВт до 1 МВт), так и для портативных электронных устройств. Более того, стремительное развитие микроэлектроники и, как следствие, тонкопленочных технологий создает предпосылки к использованию микро-ТОТЭ как потенциальной альтернативы аккумуляторам в портативных электронных устройствах [1].

Токовые коллекторы – внутренние электрические соединения, которые соединяют между собой одиночные элементы в батарее ТОТЭ и влияют на ее долговременную стабильность. Однако при их работе в интервале высоких температур (800-1000 °С) происходит образование летучих газообразных соединений хрома, отравляющих катод, что в дальнейшем приводит к деградации ТОТЭ. В связи с вышеизложенным, остро стоит необходимость поиска решений, направленных на повышение долговечности работы токовых коллекторов.

В данной работе представлены результаты по синтезу Co-Mn покрытий со структурой шпинели на поверхности нержавеющей стали марки Crofer 22 APU с использованием метода нестационарного электролиза, исследованию их морфологии и валентного состояния элементов поверхностного слоя.

Формирование покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности стали марки Crofer 22 APU под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты, представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противозлектрод, магнитную мешалку и термометр. В качестве рабочего электрода использовали нержавеющую сталь марки Crofer 22 APU, противозлектродом служила нержавеющая сталь марки AISI 304.

Оптимальный состав электролита был следующим г·л⁻¹: нитрат кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) – 200; хлорид кобальта (CoCl₂·6H₂O) – 20; хлорид никеля (NiCl₂·6H₂O) – 20; сульфат марганца (MnSO₄·5H₂O) – 1,5; борная кислота (H₃BO₃) – 30; алкилсульфат натрия – 1,0. Средняя плотность за период катодного тока составила (j_k) 0,9 А·дм⁻², анодного (j_a) 1,4 А·дм⁻². Температура электролиза 70 °С, время нанесения покрытия 50 мин.

Исследование морфологии и элементного состава покрытий осуществляли без дополнительной пробоподготовки с использованием сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50 (ЦКП Института физики твердого тела Российской академии наук) с сверхвысоким разрешением на малых ускоряющих напряжениях: 1,7 нм при 1 кВ, 3,5 нм при 200 В.

Для определения фазового состава разрабатываемых покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н, оснащенный параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (ЦКП «НАНОТЕХ», Институт физики прочности и материаловедения Сибирское отделение Российской академии наук).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на модернизированном рентгеноэлектронном спектрометре ЭС-2401 с использованием немонохроматизированного рентгеновского излучения магниевого анода (hν=1253,6 эВ) (ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий", Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»).

Как видно из рисунка 1 (а), морфология поверхности покрытия носит фрагментарный характер. Основными элементами покрытия по данным рентгеноспектрального микроанализа являются кобальт, марганец, кислород, а также в незначительных количествах железо, хром и углерод (б).

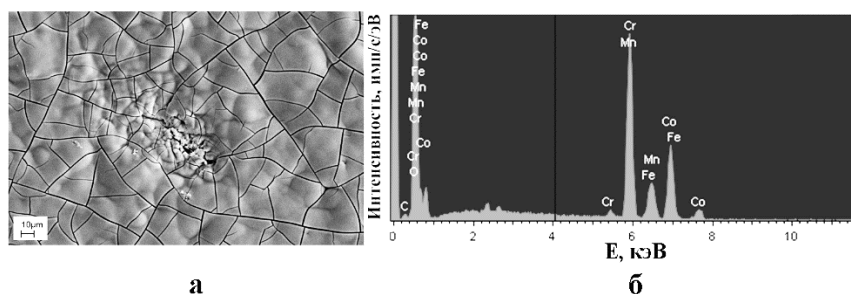


Рисунок 1. Микрофотография поверхности покрытия (а) и EDX спектры (б)

Фазовый состав синтезированных покрытий определяли методом рентгеновской дифракции. Установлено, что основной фазой синтезированных покрытий является кобальт-марганцевая шпинель Co₂MnO₄.

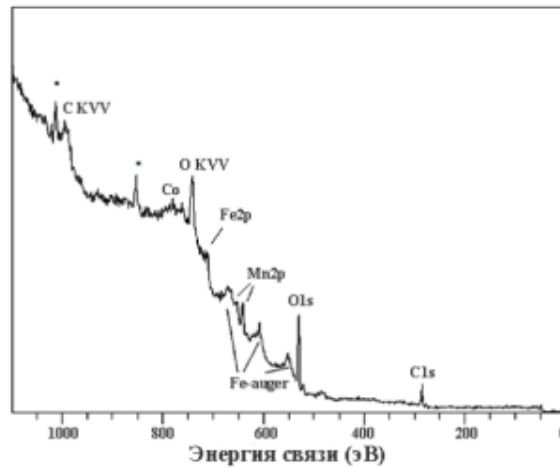


Рисунок 2. РФЭС спектры

На рисунке 2 показан обзорный спектр сканирования Co_2MnO_4 , на котором четко видны пики Co, Mn, O, Fe и C. Детальное исследование спектров отдельных элементов позволяет сделать следующие выводы. Значение $E_{\text{св}}$ основного максимума спектра $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ (~ 780 эВ) соответствует окисленному кобальту. Наличие высокого фона в области 645 эВ позволяет утверждать, что часть марганца находится в состоянии $2+$. Основной пик в области 530-530,5 эВ соответствует кислороду, непосредственно связанному с атомами металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00113, <https://rscf.ru/project/24-23-00113/>.

Литература

- [1] J. C. Mah, A. Muchtar, M. R. Somalu, M. J. Ghazali “Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques.” *J. Hydrogen Energy*, vol.42, N14, pp. 9219-9229 (2017).

Исследование возможности получения покрытий на основе CoMn_2O_4 для токовых коллекторов ТОТЭ с использованием переменного асимметричного тока

А.В.Храменкова¹, О.А.Финаева¹, Д.Н.Изварина¹, О.В.Пикалов², Н.В.Деменева²

¹ЮРГПУ(НПИ), 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д. 132

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

Study of the possibility of obtaining coatings based on CoMn_2O_4 for SOFC current collectors using alternating asymmetric current

A.V. Khramenkova¹, O.A.Finaeva¹, D.N.Izvarina¹, O.V.Pikalov², N.V.Demeneva²

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)", 346428, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132*

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

e-mail: olya.finayeva.01@bk.ru

В настоящее время растет спрос на технологии изготовления систем преобразования химической энергии в электрическую, для реализации которых используют топливные элементы (ТЭ), в частности твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), отличительной чертой которых является возможность использования в качестве топлива любого газифицированного углеводородного топлива (природного газа, дизельного топлива), по сравнению с другими видами топливных элементов, которые могут работать только на высокочистом H_2 [1].

Токовые коллекторы, которые, как правило, изготавливают из ферритных нержавеющей сталей, являются ключевым фактором долговременной стабильности работы ТОТЭ. Однако при их эксплуатации происходит образование летучих соединений хрома, что приводит к увеличению контактного сопротивления между электродами и токовыми коллекторами. Одним из наиболее перспективных и эффективных подходов к обеспечению длительного срока службы токовых коллекторов является нанесение на их поверхность защитных покрытий, среди которых одними из наиболее перспективных следует считать покрытия на основе оксидных соединений кобальта и марганца со структурой шпинели.

В данной работе представлены результаты по получению защитных оксидных Co-Mn покрытий со структурой шпинели на поверхности нержавеющей стали с использованием метода нестационарного электролиза.

Формирование покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности стали марки Crofer 22 APU под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты, представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод, магнитную мешалку и термометр. В качестве рабочего электрода использовали нержавеющую сталь марки Crofer 22 APU, противоэлектродами служила нержавеющая сталь марки AISI 304.

Оптимизацию процесса формирования покрытий на основе Co-Mn шпинели с использованием переменного асимметричного тока осуществляли путем построения математической модели, используя регрессионный анализ - метод математического планирования эксперимента:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_5 \cdot x_5,$$

где b_0 – свободный член уравнения регрессии, характеризующий среднее значение параметра (Y); b_i – коэффициенты регрессии, характеризующие влияние факторов x_i на функцию отклика (Y).

За параметр оптимизации Y принимали микротвердость покрытий, HV (Y) и содержание кобальта, ат.% (Y'). Число варьируемых независимых переменных факторов (x_i) в уравнении регрессии составляло пять. В качестве независимых переменных были выбраны средняя плотность катодного тока, А·дм⁻² (x_1); средняя плотность анодного тока, А·дм⁻² (x_2); состав электролита, моль·л⁻¹: сульфат марганца (x_3), нитрат кобальта (x_4); температура, °С (x_5).

Исходя из результатов математического планирования число варьируемых независимых переменных факторов (x_i) в уравнении регрессии в случае выбора в качестве функции отклика микротвердость составляет четыре:

$$Y = 53,75 + 7,96x_2 + 23,61x_3 + 8,76x_4 - 16,07x_5,$$

а в случае выбора в качестве функции отклика содержание кобальта составляет три:

$$Y' = 10,26 - 0,43x_2 - 1,73x_3 + 1,08x_5.$$

По совокупности полученных результатов за оптимальный был выбран следующий состав электролита, г·л⁻¹: нитрат кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) – 200; хлорид кобальта (CoCl₂·6H₂O) – 20; хлорид никеля (NiCl₂·6H₂O) – 20; сульфат марганца (MnSO₄·5H₂O) – 1,5; борная кислота (H₃BO₃) – 30; алкилсульфат натрия – 1,0. Средняя плотность за период катодного тока составила (j_k) 0,9 А·дм⁻², анодного (j_a) 1,4 А·дм⁻². Температура электролиза 70 °С, время нанесения покрытия 50 мин.

Исследование морфологии и элементного состава покрытий осуществляли без дополнительной пробоподготовки с использованием сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50 (ЦКП Института физики твердого тела Российской академии наук) с сверхвысоким разрешением на малых ускоряющих напряжениях: 1,7 нм при 1 кВ, 3,5 нм при 200 В.

Для определения фазового состава разрабатываемых покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н, оснащенный параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (ЦКП «НАНОТЕХ», Институт физики прочности и материаловедения Сибирское отделение Российской академии наук).

Микротвердость покрытий определяли на твердомере ИТВ-1-ММ (ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ)) при нагрузке на алмазную пирамиду 0,98 кгс и выдержке под нагрузкой в течение 15 с. Измерения проводили согласно ГОСТ 9450 – 76.

Морфология поверхности покрытия носит сетчатую структуру, характерную для оксидов переходных металлов, и состоит из отдельных фрагментов. Основными элементами покрытия по данным рентгеноспектрального микроанализа являются кобальт, марганец, кислород, а также в незначительных количествах железо, хром и углерод, что можно объяснить вкладом подложки.

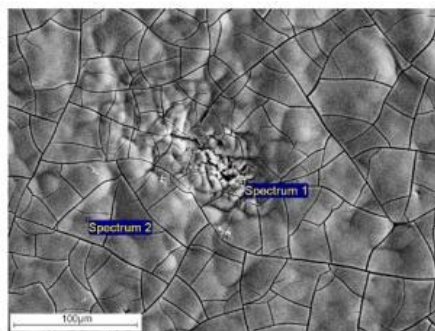


Рисунок 1. Микрофотография поверхности покрытия

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной фазой синтезированных покрытий является кобальт-марганцевая шпинель Co_2MnO_4 .

Микротвердость полученных покрытий составляет порядка 45-65 HV.

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана и оптимизирована технология получения покрытий на основе Co-Mn шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ с использованием метода нестационарного электролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00113, <https://rscf.ru/project/24-23-00113/>.

Литература

[1] M. Tomas, V. Asokan, J. Puranen, J. E. Svensson, J. Froitzheim “Efficiencies of cobalt-and copper-based coatings applied by different deposition processes for applications in intermediate-temperature solid oxide fuel cells.”, *J. Hydrogen Energy*, vol.47, N76, pp.32628-32640, (2022).

Генерация водорода в процессе химического циклирования на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ кислородных аккумуляторов

И.В.Шамсутов, Д.А.Рыжов, М.А.Завьялов, А.А.Марков, О.В.Меркулов

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

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for chemical looping reforming with water splitting

I.V.Shamsutov, D.A.Ryzhov, M.A.Zavyalov, A.A.Markov, O.V.Merkulov

ISSC UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya Str., 91

e-mail: merkulov@ihim.uran.ru

Оптимизация традиционных процессов и разработка новых методов, позволяющих сделать производство водорода более экономически эффективным, экологически чистым и надежным, необходимы при рассмотрении водорода в качестве химического реагента и топливной альтернативы продуктов переработки ископаемых углеводородов. В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке новых технологий получения водорода путем расщепления воды, среди которых низко- и высокотемпературный электролиз, фотоэлектрохимический метод, солнечный термохимический водород, а также химическое циклирование. Среди них, химическое циклирование рассматривается как одна из наиболее перспективной, масштабируемой платформой для производства водорода [1]. Основным функциональным материалом технологии являются оксиды металлов различного химического состава, способные в зависимости от внешних условий выделять или поглощать кислород, выступая в роли кислородных аккумуляторов. Разработка эффективных кислородных аккумуляторов является ключевой задачей на пути дальнейшего развития технологии и ее внедрения в промышленные процессы.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование производительности железосодержащих кислородных аккумуляторов на основе традиционного Fe_2O_3 поддержанного частицами Al_2O_3 и самоподдерживающего оксида $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в технологии химического циклирования с риформингом и расщеплением воды (CLRWS процесс). Для понимания возможной производительности по синтез-газу и водороду при использовании $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в исследовании, сначала проводилось термодинамическое моделирование равновесных концентраций на каждой стадии одного цикла CLWSR процесса, после чего теоретические данные сопоставлялись с экспериментальными результатами, полученными при проведении процессов в реакторе с неподвижным слоем.

Кислородный аккумулятор на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ синтезировался методом глицин-нитратного сгорания. Два композитных образца на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 и 60 мас.%) подготовлены путем механического смешения реактивов с применением магнитной мешалки в дистиллированной воде. Гранулы кислородных аккумуляторов получены из спрессованных таблеток, спеченных при 1200 °С. Испытания оксидов проводилось в установке, состоящей из кварцевого реактора, помещенного в трубчатую электропечь. В многоцикловых экспериментах, состоящих из 10 окислительно-восстановительных циклов, масса кислородных аккумуляторов являлась одинаковой. Один цикл CLWSR процесса состоит из трех стадий: I)

восстановление кислородного аккумулятора (ОС) топливом CH_4 ; II) окисление ОС парами воды; III) окисление ОС кислородом воздуха. Регулирование газовых потоков осуществлялось при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst. Концентрации компонентов синтез газа измерялись газовым хроматографом Кристалл 5000. Термодинамический расчет многокомпонентных составов, находящихся в равновесии в изотермических и изобарических условиях, основывался на методе минимизации энергии Гиббса.

Результаты моделирования позволили сформулировать следующие основные выводы: 1) Рассчитанное содержание активного кислорода в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ примерно на 16 % выше, чем в Fe_2O_3 поддержанного 20 мас.% Al_2O_3 ; 2) Значительное количество кислорода захватывается кристаллической решеткой формирующейся шпинели FeAl_2O_4 в восстановительных условиях в случае Al-содержащих ОСs; 3) Моделирование восстановительного разложения метаном выявило более высокие характеристики синтез-газа для $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, чем для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, хотя степень карбонизации для композита была выше; 4) Фазовый переход $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ в $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ в системе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ способствует подавлению образования углерода на металлическом железе, обуславливая более высокую производительность гексаферрита по водороду на стадии расщепления воды; 5) Объем водорода, который можно получить при максимальной рассмотренной концентрации пара, в случае использования кислородного аккумулятора $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на 26% выше, чем при композите $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Результаты, достигнутые при испытании кислородных аккумуляторов в реакторе с неподвижным слоем, показали, что для реакционных систем наблюдается схожий характер концентрационных зависимостей газовых фаз H_2 , CO_2 , и CO от объема пропущенного метана. В начале циклов преобладает полное сгорание топлива с образованием продуктов $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. С увеличением объема метана наблюдается повышение доли реакции парциального окисления метана, а селективность процесса возрастает до 80–90%. Установлено, что при увеличении числа циклов восстановления происходит сегрегация продуктов разложения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на поверхности гранул кислородного аккумулятора, однако существенного снижения кислородной емкости материала не наблюдалось. Для композитных материалов с увеличением количества циклов обнаружено снижение степени конверсии метана на начальных стадиях восстановления аккумулятора, что связано с образованием и сегрегацией на поверхности гранул частиц, препятствующих активному обмену кислородом между оксидами железа и газовой фазой, Рисунок 1.

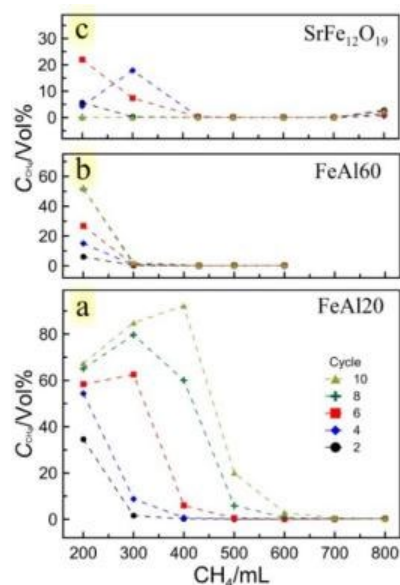


Рисунок 1. Концентрация непрореагировавшего метана в зависимости от объема метана, прошедшего через реактор.

В целом, полученные экспериментальные данные для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ хорошо сходятся с результатами термодинамического моделирования. Более интенсивный процесс сажеобразования в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на стадии восстановительного разложения являлся причиной фиксации больших концентраций углеродсодержащих газов в процессе расщепления воды, чем для системы с $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Показано, что в случае гексафферита, количество водорода стабильно, тогда как для $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 мас.%), вследствие дезактивации материала на стадии реакции с метаном, объем выделяемого водорода падает с количеством циклов за счет постепенного уменьшения количества металлического железа. Таким образом, самоподдерживающийся оксид $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ демонстрирует стабильность в циклическом эксперименте в реакторе с неподвижным слоем, при значительно большей производительности по водороду высокой чистоты по сравнению с композитами на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 и 60 мас.%).

Литература

[1] X. Wang, G. Fu, B. Xiao, T. Xu, "Optimization of Nickel-Iron Bimetallic Oxides for Coproduction of Hydrogen and Syngas in Chemical Looping Reforming with Water Splitting Process.", *Energy*, vol. 246, p.123410 (2022).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

АСУ СКВ Измерение затрат тепла на хранение водорода в МГМ

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

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, A.V.Samoilov

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

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

В предыдущем докладе была в общем описана система компримирования водорода и определение энергетических затрат на адсорбцию и десорбцию водорода для системы компримирования водорода на МеталлоГидридных Модулях (МГМ) сделанных спомощью 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.

В данной работе были более детально исследованы тепловые процессы, происходящие внутри МГМ при нагреве и охлаждении. МГМ, установленные на установке при измерениях показаны на Рисунке 1.



Рисунок 1. Внешний вид 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.

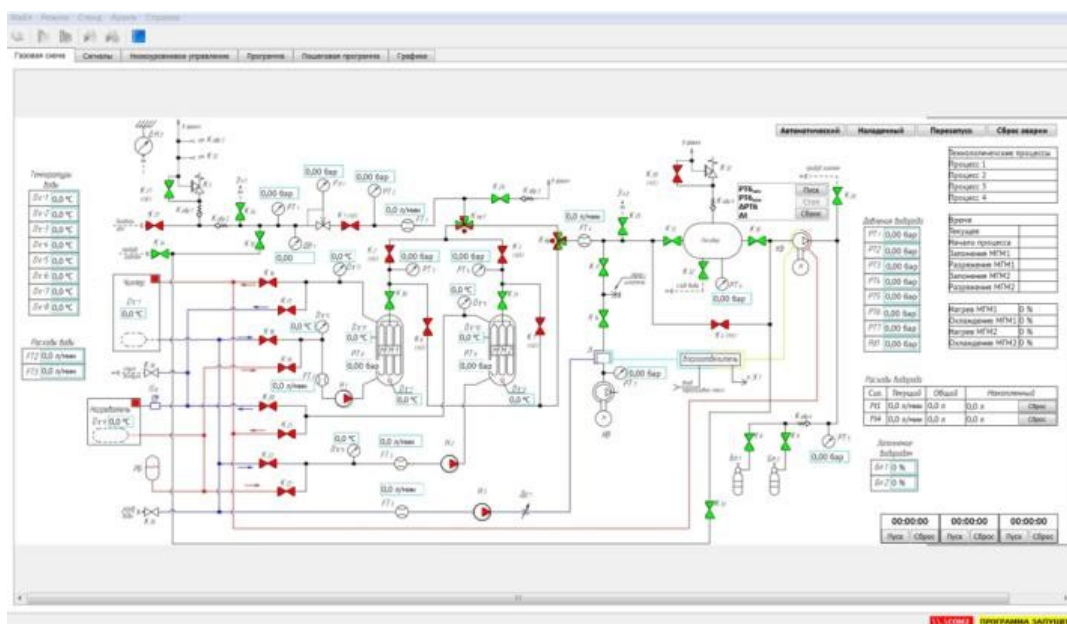


Рисунок 2. Экран управления АСУ системы компримирования водорода.

Во время заполнения МГМ водородом с помощью флуометров (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.А3.60/5) и её расход. Аналогичные измерения проводились при отборе водорода из МГМ при его нагреве. Данные измерений приведены на Рисунке 3.

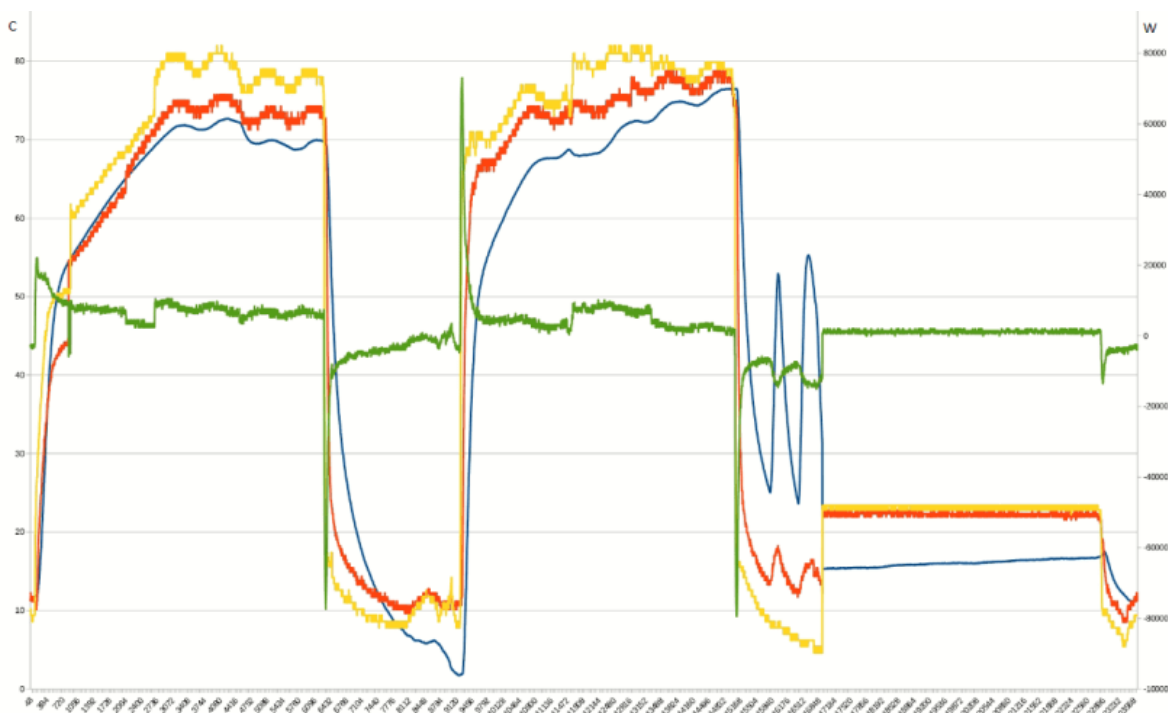


Рисунок 3. МГМ1-нагрев: желтый - температура на входе воды, красный температура на выходе воды, синий – температура МГМ, зелёный – количество тепла. Расход 3.3 л/мин.

Производство линейки катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

**Д.В.Алексеевко^{1,2}, С.В.Беленов^{1,2}, К.О.Паперж^{1,2}, И.А.Новомлинская^{1,2},
А.А.Алексеевко^{1,2}**

¹ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону

²Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

Production of commercial electrocatalysts for low temperature fuel cells

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

¹PROMETHEUS R&D LLC, Rostov-on-Don

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

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

Платиновые катализаторы на углеродном носителе широко используются в топливных элементах с протонообменной мембраной. Снижение содержания драгоценной платины в материалах при сохранении их высокой активности в токообразующих реакциях и стабильности в процессе функционирования является актуальной задачей электрохимической энергетики. Оптимизация способов синтеза таких электрокатализаторов позволяет оказывать влияние на их структурно-морфологические параметры, и, как следствие, на функциональные характеристики.

На сегодняшний день ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» производит платиноуглеродные электрокатализаторы серии РМ с различным содержанием платины от 5 до 70 % мас.

В настоящей работе представлены результаты совместных исследований электрокатализаторов Pt/C, полученных в ООО «ПРОМЕТЕЙ» (Россия) и изученных в лаборатории "Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики" Южного федерального университета. На рис. 1 представлены ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов РМ20 и РМ40, свидетельствующие о малом размере наночастиц платины и равномерном их распределении по поверхности углеродного носителя. Средний размер наночастиц Pt составляет 2.2 ± 0.2 нм и 3.0 ± 0.2 нм для материалов РМ20 и РМ40 соответственно.

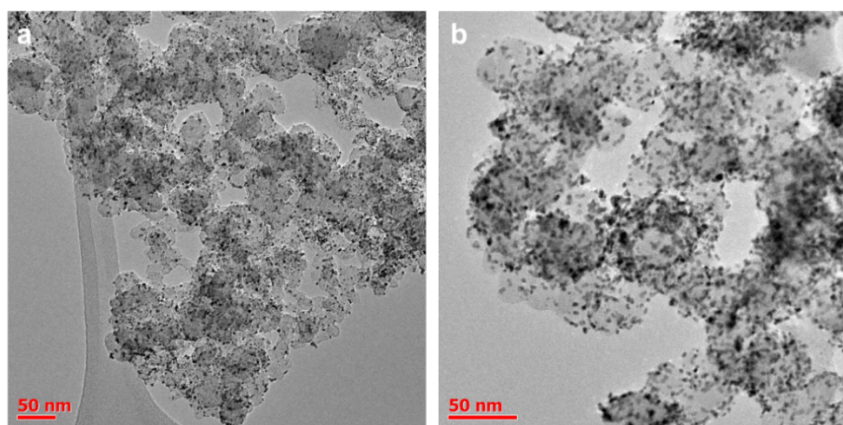


Рисунок 1. ПЭМ-фотографии фрагментов поверхности электрокатализаторов РМ20(а) и РМ40(б).

Установлено, что катализаторы серии РМ демонстрируют более высокие площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и стабильность в длительном стресс-тестировании по сравнению с коммерческими аналогами (Табл. 1).

Таблица 1. Структурные и функциональные характеристики полученных катализаторов серии РМ Х и импортных аналогов.

Наименование	Загрузка Pt, % масс.	Средний размер наночастиц Pt, нм	Площадь электрохимически активной поверхности, м ² /г(Pt) (по десорбции /адсорбции H)	Удельная активность в РВК, А/г(Pt)	Относительная стабильность в стресс тесте 5000 циклов в диапазоне 0.6-1.0 В, %
PM20	20	2.0	126±13	170±17	75
PM30	30	2.3	103±10	165±16	80
PM40	40	2.5	87±9	145±14	83
E-ТЕК (De Nora)	20	2.2	84±8	103±10	60
HiSPEC3000(Johnson Matthey)	20	2.0	100±10	156±15	65

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности № 0852-2020-0019).

Особенности механической постобработки композитных биполярных пластин топливных элементов с протонообменной мембраной

М.А.Беличенко, Н.А.Фаддеев, Н.В.Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, д.132

Features of mechanical finishing of composite bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells

M.A.Belichenko, N.A.Faddeev, N.V.Smirnova

South Russian State Polytechnic University (NPI), 346428, Novocherkassk, Rostov region, Prosveshcheniya, 132

e-mail: maxim_belichenko@mail.ru

Системы энергопитания на основе топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) становятся все более популярными в качестве источников энергии для мобильных приложений: транспорта, робототехника, беспилотных летательных аппаратов. [1]. Эффективность процесса преобразования химической энергии в электрическую ПОМТЭ зависит от многих факторов, в том числе от: равномерности распределения топлива и окислителя, электропроводности между ячейками, отвода тепла от ячейки, включая степень охлаждения системы. За все эти функции в топливном элементе отвечает биполярная пластина (БП) [2].

В качестве материалов для БП зачастую используют графит и металлы с покрытием и без покрытия. К сожалению, любому классу материалов все еще трудно выполнить все требования, предъявляемые к биполярным пластинам. Альтернативой являются проводящие полимерные композиты (ППК). ППК можно считать одними из лучших материалов для БП ПОМТЭ, это связано с их электрическими и механическими свойствами, низкой стоимостью и простотой изготовления [3]. ППК получают путем смешивания изолирующей полимерной матрицы с проводящими наполнителями, такими как углеродные волокна, сажа, углеродные нанотрубки или любых других частицы, которые могут обеспечить хороший проводящий путь через полимерную матрицу. Разнообразие ППК используемых в проектировании конструкций БП требует особого подхода при выборе технологий их получения и постобработки [4].

В процессе постобработки заготовки композитных БП склонны к растрескиванию/расслоению из-за их структурной неоднородности, высокой твердости наполнителя, низкой пластичности полимерной матрицы и др. Наличие дефектов и сколов у кромок и технологических отверстий заготовок композитных БП не допустимо, поскольку они являются концентраторами напряжений и наличие дефектов способствует снижению динамической и усталостной прочности БП. В настоящее время для качественной постобработки ППК методом фрезерования предлагаются различные оригинальные технические решения в области конструкции фрез и спиральных сверл.

В настоящей работе было оценено влияние конструкции и видов фрез и спиральных сверл, а также режимов постобработки на качество композитной БП. Отмечено, что при постобработке заготовок композитных БП стружечные канавки склонны к забиванию обрабатываемым материалом у фрез с поперечными насечками, что затрудняет отвод стружки и ухудшает качество обработки. Кроме того, такие фрезы при отсутствии

алмазного покрытия склонны к быстрому затуплению режущих кромок. Процесс постобработки технологических отверстий также требует решения ряда технологических задач. Во-первых, для качественной обработки отверстий с сохранением их геометрии необходимо снижать усилие и величину подачи на оборот на входе и выходе из отверстия. Во-вторых, для уменьшения растрескивания/расслоения на входе отверстия нужно использовать сверла с двойной заточкой, а для прорезания материала на выходе – сверла с острыми кромками на ленточках инструмента. При этом нужно контролировать скорость резания и подачи в необходимых интервалах в зависимости от состава ППК.

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] Y. Song, C. Zhang, C.Y. Ling, M. Han, R.Y. Yong, D. Sun, J. Chen, «Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, №. 54, pp. 29832-29847 (2020).
- [3] K.I. Jeong, J. Oh, S.A Song, D. Lee, S.S. Kim, «A review of composite bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Electrical properties and gas permeability», *Compos. Struct.*, vol. 262, pp. 113617 (2021).
- [4] O.A Alo, I.O. Otunniyi, E.R. Sadiku, «Processing methods for conductive polymer composite bipolar plates: Effect on plate quality and performance», *Fuel Cells*, vol. 23, №. 2, pp. 136-160 (2023).

Электрофоретическое защитное покрытие токовых коллекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии

**А.Н.Бушнев¹, Н.С.Саетова^{1,2}, А.В.Пугачева¹,
И.В.Толстобров¹, О.В.Елькин¹, А.В.Кузьмин^{1,2}**

¹ФГБОУ ВО «ВятГУ», 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36
²ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская область, ул. Кутателадзе, д.18

Electrophoretic protective coating of current collectors SOFC against high temperature corrosion

**A.N.Bushuev¹, N.S.Saetova^{1,2}, A.V.Pugachova¹,
I.V.Tolstobrov¹, O.V.El'kin¹, 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: an_bushuev@vyatsu.ru

Высокотемпературная коррозия интерконнекторов в энергоустановках на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одной из наиболее важных проблем конструирования ТОТЭ. Оксиды, образующиеся на поверхности сталей, имеют низкую электропроводность, что приводит к росту удельного сопротивления интерконнектора в ходе эксплуатации. Кроме того, летучие соединения хрома, образующиеся на поверхности ферритных сталей, вступают во взаимодействие с катодными материалами, ускоряя деградацию всего элемента.

Для борьбы с высокотемпературной коррозией сталей разрабатываются различные защитные покрытия. В ходе многочисленных исследований показано, что для уменьшения летучести хрома одним из наиболее перспективных материалов является марганцево-кобальтовая шпинель. Защитное покрытие из такого материала имеет достаточную электропроводность при рабочих температурах ТОТЭ, коэффициент теплового расширения, соответствующий ферритной стали токового коллектора и других компонентов ТОТЭ, и что особенно важно, значительно снижает диффузию и испарение соединений хрома.

Один из наиболее важных вопросов при изготовлении надежно функционирующего покрытия – метод его нанесения и режим последующей термической обработки. Электрофоретическое осаждение (ЭФО) марганец-кобальтовой шпинели на металлические токовые коллекторы является быстрым, простым в реализации и эффективным методом получения надежного барьерного покрытия.

В данной работе марганец-кобальтовую шпинель наносили на поверхность нержавеющей стали 08X17T электрофоретическим методом. Для нанесения покрытия использовали шпинель $MnCo_2O_4$, синтезированную методом высокотемпературного спекания из карбонатов марганца и кобальта. Помол продукта спекания проводили в шаровой мельнице. Состав продукта контролировали методом рентгенофазового анализа. Нанесение слоя шпинели проводили в диапазоне напряжений на ванне 40-100 В. Далее образцы обжигали в муфельной печи при 1100°C для спекания покрытия с поверхностью стали.

В ходе испытаний полученных покрытий на жаростойкость длительностью 500 часов измерена константа скорости окисления, которая составила $1,17 \cdot 10^{-13} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ при 850°C . Рентгенофазовый анализ показал отсутствие на поверхности образцов соединений железа или хрома. Анализ поперечных шлифов покрытий с помощью электронной микроскопии показал формирование тонкого слоя состава MnCr_2O_4 под покрытием шпинели MnCo_2O_4 .

Таким образом, защитное покрытие, нанесенное методом ЭФО, является эффективным барьером против диффузии хрома из стали 08X17T, а также превосходным ограничителем роста окалины.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051 и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-203

Бариево-силикатные стеклогерметики для протонно-керамических ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.И.Вепрева, Д.Ю.Дубовцев, К.А.Кузьмина, Н.С.Саетова, А.В.Кузьмин

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

Barium-Silicate Glass Sealants for Proton Ceramic Fuel Cells

A.I.Vepreva, D.I.Dubovtsev, K.A.Kuzmina, N.S.Saetova, A.V.Kuzmin

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

e-mail: a.vepreva98@.ru

Как в установках ТОТЭ, так и в ПКТЭ, особое значение уделяется проблемам коммутации элементов, которая осуществляется с помощью стеклянных и стеклокерамических герметиков. Это поспособствовало разработке стёкол, не требующих нагрева до высоких температур (~950°C) с подходящим значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Использование бариево-силикатных стеклогерметиков для герметизации ПКТЭ является наиболее перспективным направлением. Способность ВаО образовывать различные кристаллические фазы в стекле позволяет изменять значения ТКЛР в зависимости от содержания оксида и режима термообработки стеклогерметика. Полученный нами базовый состав бариево-силикатного стекла удовлетворяет требованиям, предъявляемым к установкам ПКТЭ, по температуре герметизации (около 800°C) и значению ТКЛР ($8-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Недостатком является низкая вязкость стекла, которую можно повысить путем введения в состав шихты оксидов редкоземельных элементов или введения керамического наполнителя в матрицу стекла.

Изучение фазового состава модифицированных образцов показало, что полученные стеклогерметики кристаллизуются в процессе охлаждения с образованием различных соединений силиката бария. При добавлении к готовому стеклу керамического наполнителя в количестве 25 мас. %, фазовый состав представлен в основном $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$. ТКЛР композита составил $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что близко к исходному составу – $10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а температура стеклования – 620°C, как и у исходного состава. Можно сделать вывод, что введение наполнителя не повлияло на термические свойства. Вязкость композита, относительно исходного стекла повысилась, о чем говорит угол смачивания при спекании цилиндрических образцов при одинаковой температуре (770°C). В дальнейшем будут проведены исследования по изменению концентрации керамического наполнителя и изучению влияния оксидов редкоземельных элементов на свойства стеклогерметиков.

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

Математическое моделирование высокотемпературного блока электрохимической энергетической установки на основе ТОТЭ

М.М.Гончаров^{1,2}, П.В.Краузин^{1,2}, А.Н.Кондрашов^{1,2}, А.В.Любимов^{1,2}, Р.Д.Арасланов², Н.Н.Кондрашов², В.Н.Коротаев²

¹ПГНИУ, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15

²ПНИПУ, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29

Mathematical modeling of the high-temperature block of the BLUEGEN electrochemical power setup based on SOFC

M.M.Goncharov^{1,2}, P.V.Krauzin^{1,2}, A.N.Kondrashov^{1,2}, A.V.Lyubimov^{1,2}, R.D.Araslanov², N.N.Kondrashov², V.N.Korotaev²

¹PSU, 614068, Perm, Bukireva str., 15

²PNRPU, 614990, Perm, Komsomolsky Prospekt, 29

e-mail: goncharov.m.m@mail.ru

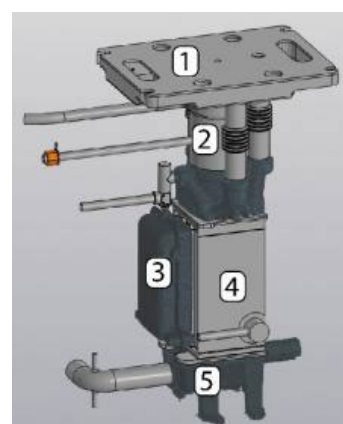
Комбинированная выработка электричества и тепла, где в качестве топлива выступает природный газ, является перспективной технологией для снижения энергопотребления в жилых домах. Одним из подходов создания технологии децентрализованного производства энергии являются электрохимические энергетические установки (ЭХЭУ) на основе твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Это позволяет повысить эффективность энергетической системы, снизить потери электроэнергии при передаче и повысить энергетическую безопасность. В жилых зданиях часто применяется ЭХЭУ с выходной мощностью менее 5 кВт. Благодаря своей высокой электрической эффективности, низкому уровню выбросов и полезной тепловой мощности использование ТОТЭ становится ключевым технологическим решением для повышения энергоэффективности зданий.



а)



б)



в)

Рисунок 1. Реакторный блок: фотографии вида спереди (а) и сбоку (б); 3D модель (в).

Многочисленные работы посвящены оптимизации размеров ЭХЭУ на ТОТЭ для применения в бытовых условиях [2]. На сегодняшний момент существуют зарубежные коммерческие ЭХЭУ с реальным опытом эксплуатации. В то же время отечественные

разработки ЭХЭУ главным образом нацелены на обеспечение электроэнергией отдаленных и труднодоступных объектов газовой инфраструктуры [3,4].

Одним из подходов к разработке ЭХЭУ является обратное проектирование (reverse engineering) элементов ЭХЭУ иностранного производства (рис.1). Целью данной работы является разработка математической модели масштабированного многопоточного теплообменного аппарата с интегрированным топливным процессором в составе ЭХЭУ мощностью 2.5 кВт чистой электроэнергии.

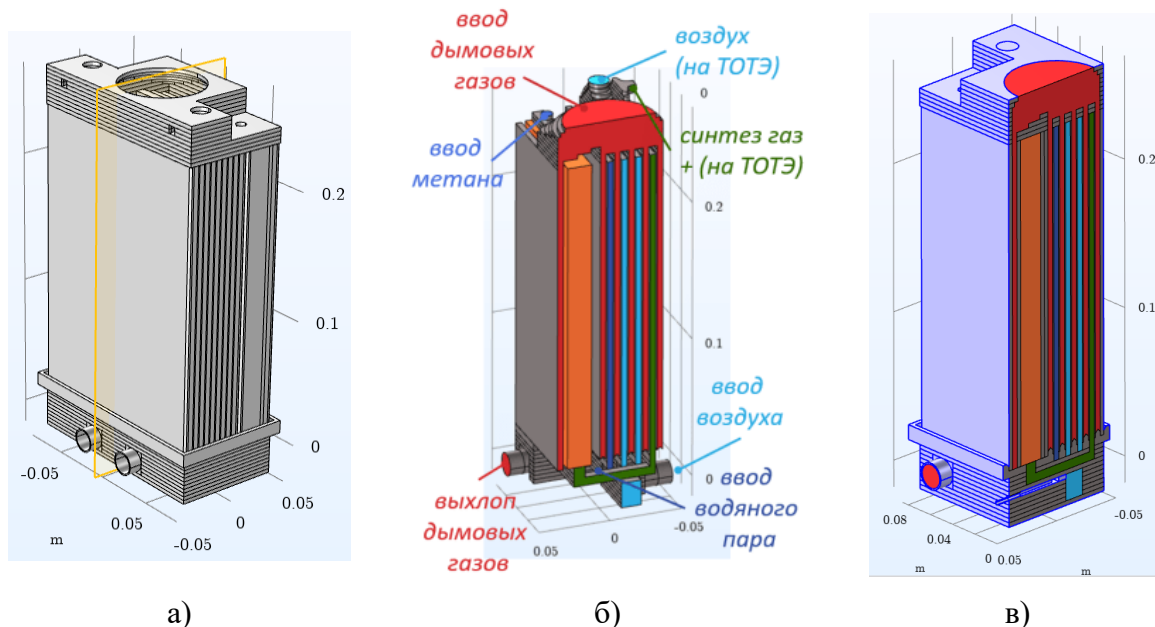


Рисунок 2. Расчетная область ТО: внешний вид ТО со встроенным риформером и плоскость симметрии (а); область внутренних каналов (б); модель с добавлением твердых стенок (в).

На рисунке 1 приведен иностранный высокотемпературный блок (ВТБ). Он состоит из верхней распределительной плиты 1, на которой располагалась батарея ТОТЭ; горелочного устройства 2; топливного процессора (риформера), осуществляющего парциальное окисление природного газа; пластинчато-гофрированного теплообменника (ТО) 4; парогенератора 5.

Чертежи элементов 1, 2 и 4 были созданы по обмеренным вручную деталям, а модели элементов 3 и 5 были получены 3D сканированием.

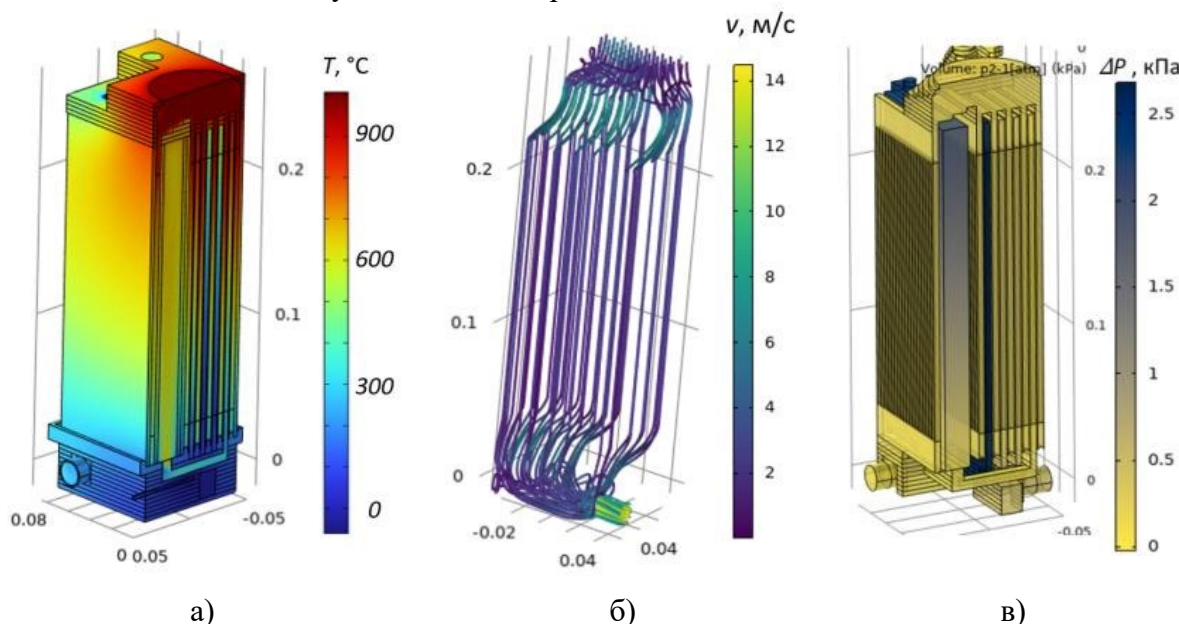


Рисунок 3. Поля температуры (а), скорости (б) и давления (в) внутри ТО.

На рисунке 2 показана предложенная конструкция масштабированного ТО со встроенным риформером, рассчитанным на большие потоки теплоносителей и реагентов. Чтобы подобрать геометрические параметры ТО, а также величины температуры и массового расхода дымовых газов, необходимых для обеспечения требуемой конверсии метана и достаточного прогрева воздуха, подаваемого на ТОТЭ, было проведено прямое численное моделирование (DNS). Решалась система уравнений Навье-Стокса методом конечных элементов с помощью решателя, интегрированного в вычислительный пакет COMSOL Multiphysics в симметричной постановке относительно вертикального сечения (рисунок 2, а).

Были получены зависимости температур воздуха и синтез газа выходящих из ТО и входящих в ТОТЭ. На рисунке 3 показаны поля температуры, скорости и давления с выбранной геометрией ТО и температуры дымовых газов в ходе параметрического исследования. Стоит отметить, что температура выходящих дымовых газов составляла 285°C, что говорит о хорошей эффективности теплообмена. При этом основное сопротивление оказывал, как и ожидалось пористый катализатор (2.5 кПа).

Литература

- [1] Ларин К.С. и др. «Результаты экспериментальной отработки энергоустановки малой мощности на основе ТОТЭ», *Топливные элементы и энергоустановки на их основе*, 56-57, (2015).
- [2] Roy D. et al. «Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based energy systems for decarbonising residential power and heat in the United Kingdom», *Green Chemistry*, vol. 26, N7, 3979-3994, (2024).
- [3] Соснина Е.Н., Веселов Л.Е. «Энергоэффективная система генерирования электроэнергии на основе ТОТЭ», *Актуальные проблемы электроэнергетики*, 144-148, (2017).
- [4] Соснина Е.Н., Веселов Л.Е. «Энергоустановки на ТОТЭ в системах электроснабжения энергоудаленных потребителей», *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*, N1 (120), 130-137, (2018).

Определение коэффициентов диффузии бромид-аниона и молекулярного брома в концентрированных сернокислых электролитах

О.А.Гончарова¹, Д.В.Конев¹, М.А.Воротынцев^{1,2}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. ак. Семёнова, д.1

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.34, к4

Determination of diffusion coefficients of bromide anion and bromine in concentrated sulfuric acid electrolytes

O.A.Goncharova¹, D.V.Konev¹, M.A.Vorotyntsev^{1,2}

¹FRC PCP MC RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov avenue, 1

²IPCE RAS, 119071, Moscow, Leninsky avenue, 34c1

e-mail: olla.gonchar@mail.ru

В последние годы наблюдается устойчивый интерес мировой научной общественности к созданию эффективных накопителей и генераторов электроэнергии, основанных на проточных химических источниках тока. В качестве перспективного окислителя для электрохимического генератора тока, работающего на водородном топливе, был предложен бромат-анион BrO_3^- . В определённых условиях даже на дешёвых электродных материалах бромат-анион способен к шестиэлектронному восстановлению с высокой скоростью, благодаря особому механизму редокс-медиаторного автокатализа [1]. На основе этого механизма был теоретически обоснован и практически реализован прототип водородно-броматного генератора тока с высокой удельной энергоёмкостью [2]. Расчётная плотность хранимой энергии такого устройства приближается к показателям водородно-воздушного топливного элемента, при этом функционирование не требует наличия атмосферного кислорода – его роль выполняет концентрированный водный раствор бромата.

Для дальнейшего развития проточных генераторов тока на основе реакции электровосстановления бромата остро встаёт вопрос моделирования их работы. Для этого необходимо знать величины коэффициентов диффузии основных участников медиаторного цикла, причём для достаточно концентрированных электролитов, позволяющих достичь высоких плотностей хранимой энергии. В настоящей работе методами стационарной вольтамперометрии на ВДЭ, хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на неподвижном электроде были вычислены коэффициенты диффузии для брома и бромида в 2М H_2SO_4 . Полученные различными методами значения коэффициентов диффузии бромида и брома представлены в таблице 1:

Таблица 1. Полученные значения коэффициентов диффузии бромида и брома

Вещество	Метод измерения		
	Циклическая вольтамперометрия	Стационарная вольтамперометрия	Хроноамперометрия
Br^-	$0.92 \cdot 10^{-9}$	$(0.97 - 1.02) \cdot 10^{-9}$	$1.03 \cdot 10^{-9}$
Br_2	$0.62 \cdot 10^{-9}$	$0.91 \cdot 10^{-9}$	$1.14 \cdot 10^{-9}$

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 23-13-00428.

Литература

- [1] Tolmachev, Y.V., Piatkivskiy, A., Ryzhov, V.V. et al. “Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion”, *J. Solid State Electrochem*, vol. 19, pp.2711–2722 (2015).
- [2] Kartashova N.V., Konev D.V., Loktionov P.A., et al. A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source. *Membranes*. 2022; 12(12):1228.

Мощностные характеристики топливных элементов симметричной конфигурации с близким ионным составом функциональных слоёв

Е.В.Гордеев^{1,2}, Д.А.Осинкин^{1,2}

¹ИВТЭ УрО РАН, 620066, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20

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

Power performances of symmetrical fuel cells with similar ionic composition of functional layers.

E.V.Gordeev^{1,2}, D.A.Osinkin^{1,2}

¹INTE UB RAS, 620066, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Akademicheskaya St., 20

²Urals Federal University, 620002, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Mira St., 19

e-mail: egorgordeev1998@mail.ru

Развитие водородной энергетики обусловлено стремлением к переходу на экологичные способы генерации электрической энергии. Перспективными устройствами для преобразования энергии химической реакции окисления водорода в электрическую, являются твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Традиционная конструкция ТОТЭ представляет из себя анодный, электролитный и катодный слой, которые состоят из материалов различного фазового и химического состава, что увеличивает экономические затраты на создание таких электрохимических ячеек. С каждым годом всё больше исследователей обращают своё внимание на симметричную конструкцию топливных элементов (сТОТЭ) [1]. Особенностью такого дизайна является использование в качестве анода и катода одного и тот же материала, который обязан быть стабильным в восстановительной и окислительной атмосферах. Материалы на основе феррита-молибдата стронция являются перспективными для создания электродных слоёв для сТОТЭ за счёт своих высоких электрохимических и эксплуатационных свойств [2]. Электролитный слой в сТОТЭ является несущим, поэтому данный материал должен обладать высокой проводимостью и сродством к электродным слоям. Такими характеристиками обладает галлат лантана, допированный магнием и стронцием [3]. Нами было выдвинуто предположение, что близкий ионный состав функциональных слоёв повысит сродство компонентов друг к другу, что повысит эксплуатационные свойства ячеек в целом. Целью данного исследования является определение влияния повышения ионного подобия электролита к электродному материалу на мощностные характеристики сТОТЭ.

Порошковые материалы состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF_{0.1M}), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF_{0.2M}) и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) были получены твердофазным методом. Прекурсоры отбирали в стехиометрическом соотношении, измельчали в шаровой мельнице и подвергали термообработке. Циклы «измельчение-обжиг» проводили два раза с конечной температурой синтеза 1100 °С и 1000 °С для электродных и электролитных порошков, соответственно. Несущий слой электролита изготавливали в виде таблетки с помощью холодного одноосного прессования с последующим спеканием при 1450 °С и шлифованием до толщины ~550 мкм. Электродные слои формировали толщиной ~30 мкм с помощью трафаретной печати с последующей термической обработкой

1150 °С. Для повышения электрохимической активности электроды были пропитаны насыщенным раствором смеси нитратов церия и никеля.

Полученный электродный порошок и электролитная керамика имеет основную перовскитную фазу. В электролите обнаружено незначительным содержанием <1 мас.% примесной фазы LaSrGaO_4 (Рис. 1), что является типичным для данного электролита и наблюдается у большинства исследователей [4].

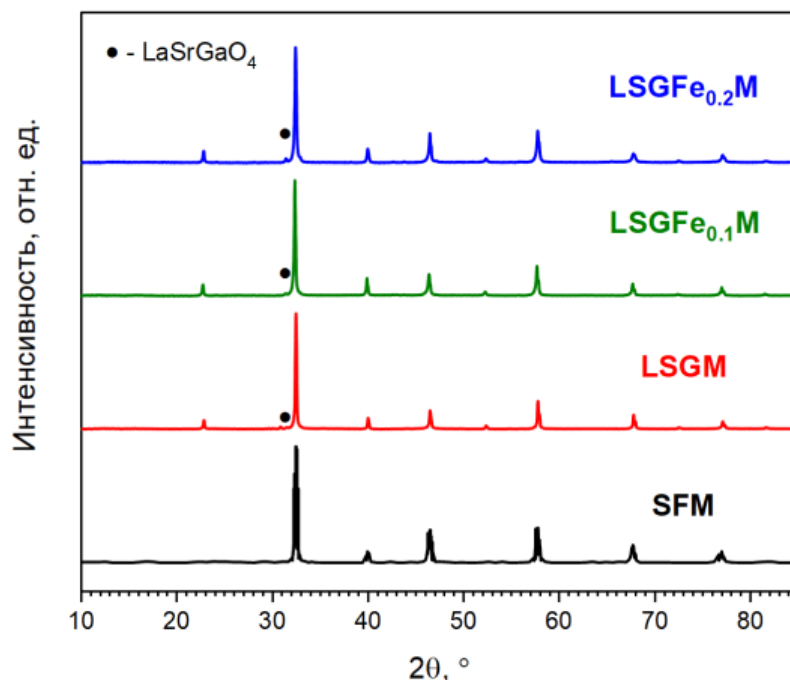


Рисунок 1. Дифрактограммы синтезированных образцов.

Наилучшие результаты продемонстрировала топливная ячейка с несущим электролитом $\text{LSGFe}_{0.1}\text{M}$, максимальная плотность мощности составила 625, 300 и 100 мВт/см^2 при рабочей температуре 800, 700 и 600 °С, соответственно (Рис. 2), что обусловлено как повышением кислородионной проводимости электролита при введение в него железа [5] так и лучшей термомеханической совместимостью с материалом электрода за счет сближения катионного состава. Дальнейшее введение железа в подрешетку галлия приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи из-за появления значительной доли дырочной проводимости. Анализ спектров электрохимического импеданса показал, что в первую очередь мощность ячейки ограничена сопротивлением несущего электролита, а метод распределения времен релаксации показал, что скорость восстановления кислорода на катоде ниже скорости окисления водорода на аноде.

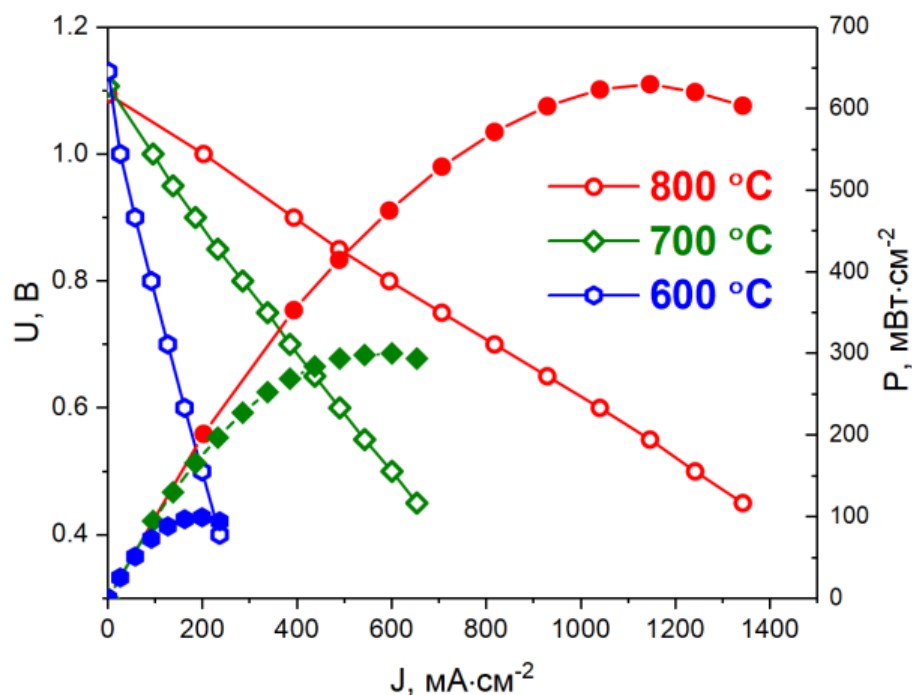


Рисунок 2. Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики сTGTЭ с использованием электролита LSGFe_{0.1}M.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>

Литература

- [1] C. Wang, H. Miao, X. Zhang, J. Huang, J. Yuan. On Fe-based perovskite electrodes for symmetrical reversible solid oxide cells—A review. *J. Power Sources*. 15 (2024) 234112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234112>
- [2] D.A. Osinkin, N.M. Porotnikova. Recent advances in heteroatom substitution Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} oxide as a more promising electrode material for symmetrical solid-state electrochemical devices: A review. *Electrochem. Mater. Technol.* 1 (2022) 20221003. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2022.1.003>
- [3] E.V. Gordeev, N.M. Porotnikova. Approaches for the preparation of dense ceramics and sintering aids for Sr/Mg doped lanthanum gallate: focus review. *Electrochem. Mater. Technol.* 2 (2023) 20232022. <https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.022>
- [4] M.V. Erpalov, A.P. Tarutin, N.A. Danilov, D.A. Osinkin, D.A. Medvedev. Chemistry and electrochemistry of CeO₂-based interlayers: Prolonging the lifetime of solid oxide fuel and electrolysis cells. *Russ. Chem. Rev.* 92 (2023) RCR5097. <https://doi.org/10.59761/RCR5097>
- [5] E. Gordeev, S. Belyakov, E. Antonova, D. Osinkin. Highly Conductive Fe-Doped (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ} Solid-State Membranes for Electrochemical Application. *Membranes* 13 (2023) 502. <https://doi.org/10.3390/membranes13050502>

Экспериментальные исследования работы топливного элемента в динамических режимах в условиях отравления катализатора монооксидом углерода

С.О.Грудинин, Н.В.Смирнова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Experimental studies of the operation of fuel cell in dynamic modes under conditions of poisoning of a catalyst with carbon monoxide

S.O.Grudinin, N.V.Smirnova

Novocherkassk Polytechnic Institute, Novocherkassk, Russia

e-mail: gs177@yandex.ru

Россия обозначила ключевые направления развития водородной энергетики с упором на собственные технологические компетенции и достижение к 2030 году увеличения производства низкоуглеродного водорода до 550 тыс. тонн для внутреннего потребления. В современных условиях водород находит широкое применение в альтернативной и низкоуглеродной энергетике.

Одним из значительных недостатков производства водорода является его производство не в чистом виде, а в смеси с другими газами, что требует использования дополнительного оборудования для очистки от примесей (углеводородов, угарного газа, меркаптанов).

В случае летательных аппаратов наиболее подходящими являются водородно-воздушные топливные элементы с низкотемпературными полимерными мембранами. Они характеризуются простой конструкцией и минимальным количеством дополнительных элементов, влияющих на массу и размеры конструкции энергетической установки.

Целью нашей работы была разработка эффективного метода борьбы с загрязнением катализатора на анодной стороне за счет использования вспомогательных систем, не превышающих 25% от исходной массы энергетической установки. Наш метод включает в себя комбинацию продувки области анода, короткое замыкание цепи топливного элемента, короткое замыкание МЭБ топливного элемента, предварительный прогрев и контроль температуры топливного элемента с целью удаления СО с поверхности отравленного катализатора с эффективностью не менее 95%. [1]

Результаты наших экспериментов были успешно воспроизведены на трех идентичных образцах в течение 600 часов экспериментов. Применение указанных комбинаций значительно сократило время восстановления активности катализатора при загрязнении уровнями 5%, 10%, 15%, 20% угарным газом в экспериментальном газе [2].

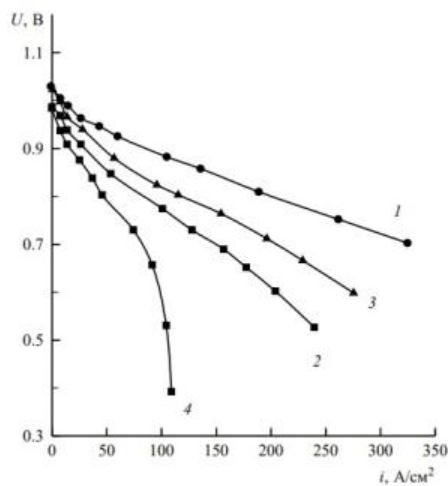


Рисунок 1. ВАХ ТПТЭ при отравлении 1- 5% CO, 2- 10% CO, 3- 15% CO, 4- 25% CO.

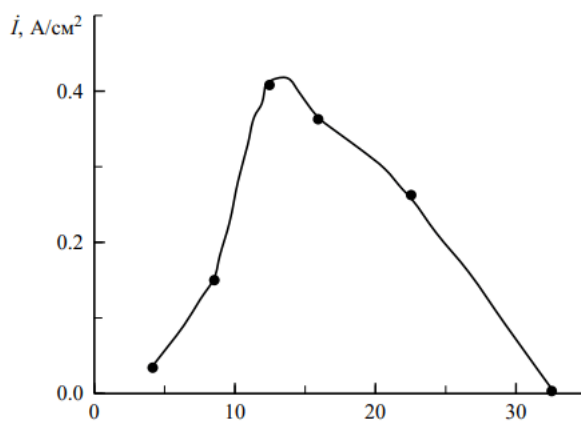


Рисунок 2. Зависимость плотности тока от % содержания CO в модельном газе

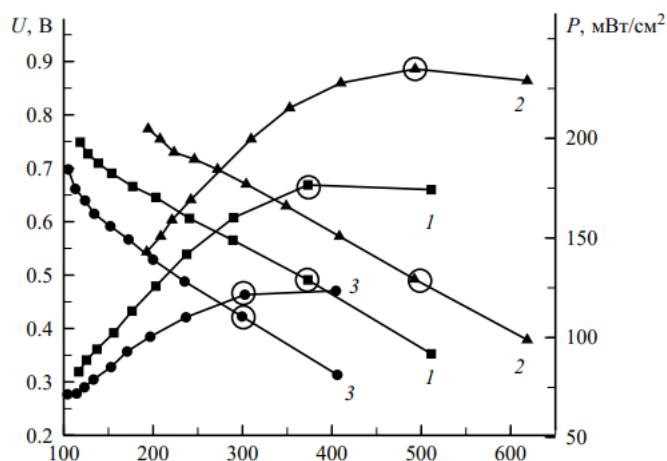


Рисунок 3. ВАХ кривые и соответствующие им кривые мощности. Влияние загрязненного газа 1 – 5%, 2- 10%, 3- 15% CO на периоде работы до 600 часов.

Исследования в области средних плотностей тока показали, что путем настройки соответствующих условий экспериментов удалось достичь уровня в 240-250 мВт/см² в течение продолжительного периода работы на модельном газе с примесью до 15% CO. [4].

В заключение следует подчеркнуть, что конструкция прототипа топливного элемента, использованная в исследовании, до сих пор остается неоптимизированной с точки зрения омического и контактного сопротивлений компонентов топливного элемента, выбора типа и толщины газодиффузионных слоев, толщины водородной камеры и траектории потока водорода, соотношения закрытой/открытой части поверхности электродов, материалов конечных пластин. Эти вопросы будут являться объектом дальнейших исследований в области оптимизации конструкции топливного элемента. [6]

Литература.

1. Добровольский, Ю. А. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лафитт, Н. М. Беломоина, А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 515-527
2. Нечитайлов, А. А. Возможности метода динамических разрядных кривых при исследовании топливных элементов для воздушно-водородного источника тока / А. А. Нечитайлов, Н. В. Глебова, А. А. Томасов, Н. К. Зеленина // *Научное приборостроение*. – 2013. – Т. 23, № 4. – С. 54–62.
3. Gerasimova, E. V. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells / E. V. Gerasimova, E. Yu. Safronova, A. A. Volodin, A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, A. B. Yaroslavtsev // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol. 193. – P. 81–86.
4. Barsoukov, E. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* // Ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2005. – 595 p
5. Дюсембекова, А. А. Нанокompозитные протонообменные мембраны для топливных элементов / А. А. Дюсембекова, В. В. Сохорева // Тезисы IV российской молодежной научной школы-конференции «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи». – 2016. – С. 259-263
6. Добровольский, Ю. А. Нанокompозитные полимерные протонообменные мембраны для топливных элементов / Ю. А. Добровольский // Мембраны и мембранные технологии / сб. науч. тр. / под ред. А. В. Ярославцева. – М.: Научный мир. 2013. – С. 510 – 534.

Электрохимические характеристики планарных электролит- и анод-поддерживающих среднетемпературных ТОТЭ с катодом на основе купрата празеодима

Ю.О.Добровольский¹, Н.В.Лысков², Г.В.Нечаев², В.Е.Пуха², 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 parameters of planar and microtubular 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, Leninskie Gory 1/3, Moscow, 119992, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

e-mail iurii.dobrovolskii@chemistry.msu.ru

Одной из ключевых задач современной энергетики является разработка и применение технологий, основанных на использовании возобновляемых источников энергии. Среди всех типов альтернативных источников энергии особый интерес вызывают топливные элементы. Твердоокисидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматривают в качестве высокоэффективных и экологически безопасных устройств, преобразующих энергию окисления топлива в электроэнергию. Использование полупроводниковой керамики в качестве электродных материалов и работа при высоких температурах (800-1000°C) обуславливают возможность использования углеводородного топлива и высокий коэффициент полезного действия (~ 90%) таких устройств. Тем не менее, при длительной эксплуатации ТОТЭ при высоких температурах происходит деградация смежных компонентов, вследствие химического взаимодействия. В связи с этим основной задачей исследователей в области развития ТОТЭ является снижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала (600-800°C). Однако снижение рабочей температуры приводит к росту поляризационного сопротивления, особенно катода, что связано с высокой величиной энергии активации, необходимой для реакции восстановления кислорода. Поэтому ключевым условием для создания коммерчески привлекательных устройств на основе среднетемпературных ТОТЭ является поиск новых катодных материалов и способов формирования границы электрод/электролит, позволяющих повысить электрохимическую активность протекания реакции восстановления кислорода и стабильность электрохимических характеристик.

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) = 11.9×10⁻⁶ K⁻¹) со стандартными твердыми электролитами Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) (КТР = 12.4×10⁻⁶ K⁻¹) и Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} (YSZ) (КТР = 10.5×10⁻⁶ K⁻¹). Для исследования электрохимических свойств купрата празеодима в качестве катода ТОТЭ были приготовлены модельные топливные ячейки различной конструкции состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Толщина мембраны твердого

электролита YSZ составляла около 500 мкм для электролит-поддерживающего образца, а толщина анодной подложки – 400 мкм в случае анод-поддерживающей конструкции. Формирование тонкослойного электролита YSZ в анод-несущем образце осуществляли методом аэрозольного осаждения в вакууме. Для создания катода ячеек формировали бифункциональный слой, состоящий из функционального (смесь, состоящая из порошков PCO и GDC, взятых в соотношении 60 и 40 мас. %) и токосъемного (PCO) подслоев. Нанесение электродных и буферных слоев на мембрану твердого электролита и керметной подложки осуществляли методом трафаретной печати. Обозначения и конфигурация тестовых ячеек приведены в таблице 1. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStat™ (NorECs AS, Норвегия) в интервале температур 600-900°C. В качестве окислителя использовалась азотно-кислородная смесь (80:20 об. %), топливом являлась увлажненная (3 об. % H₂O) азотно-водородная смесь (50:50 об. %).

Таблица 1. Конфигурация и обозначение топливных ячеек (АН – аэрозольное напыление)

№ образца	Подложка	Конфигурация
(1)	YSZ (500 мкм)	NiO-YSZ/YSZ/GDC/PCO-GDC(60:40)/PCO
(2)	NiO-YSZ (400 мкм)	NiO-YSZ/YSZ(АН)/GDC(АН)/PCO-GDC(60:40)/PCO

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения полученных топливных ячеек. Анализ микроструктуры поперечного сечения полученных образцов показал хорошую адгезию электродных слоев к материалу электролита. Толщина анодного слоя для образца (1) (рис. 1а) составила 20 мкм. Стоит также отметить высокую плотность электролита на рис. 1а, б. Толщина тонкого газоплотного слоя YSZ для анод-поддерживающего образца (2) составила 4 ± 1 мкм. Толщина буферного слоя для планарного электролит-поддерживающего образца (1) около 8 мкм, для анод-несущего (2) – 1 мкм. Толщина катодного слоя для образца (2) составила около 20 мкм.

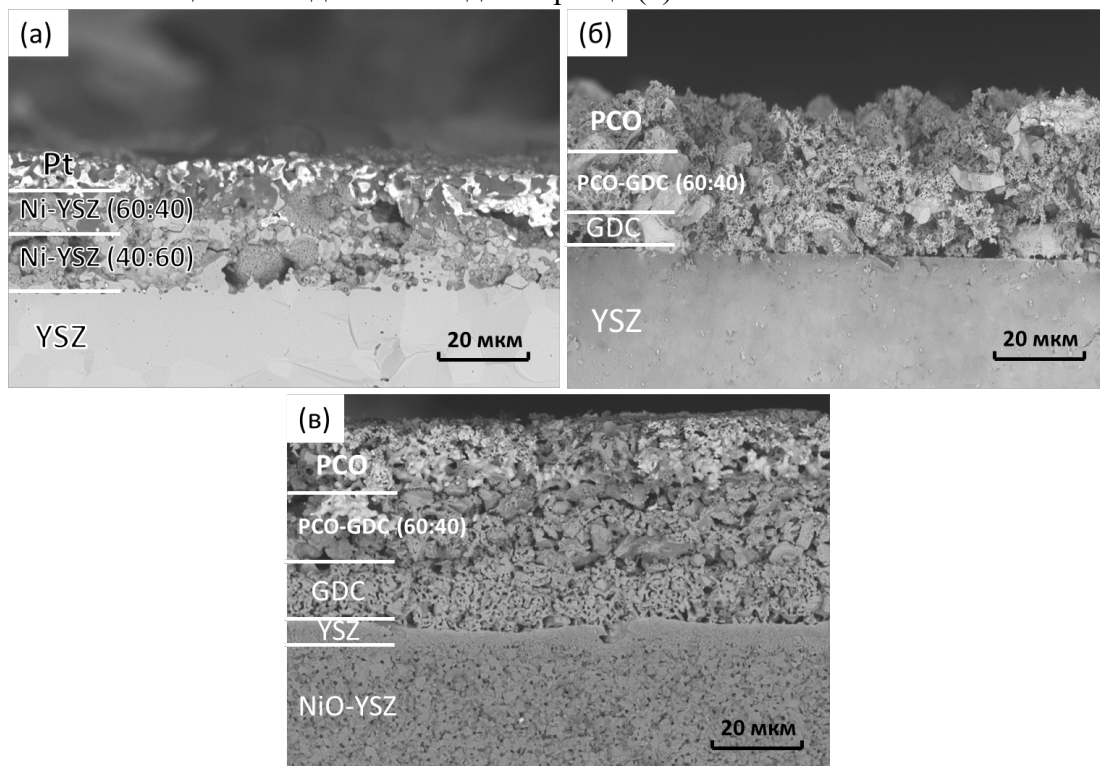


Рисунок 1. РЭМ-изображения поперечного сечения планарных топливных ячеек: электролит-поддерживающая – а) анод/электролит б) катод/электролит; анод-поддерживающая – в).

Вольтамперные и мощностные характеристики исследованных топливных ячеек представлены на рис. 2. Линейный вид вольтамперных зависимостей образцов (1) и (2) свидетельствует об отсутствии диффузионных затруднений. Как видно из рисунка, электролит-поддерживающая ячейка обладает невысоким максимумом удельной мощности ~ 70 мВт/см² при 800°С. При переходе к анод-поддерживающему образцу планарной геометрии с тонкопленочным электролитом удельная мощность возрастает почти в четыре раза до 265 мВт/см² при 800°С.

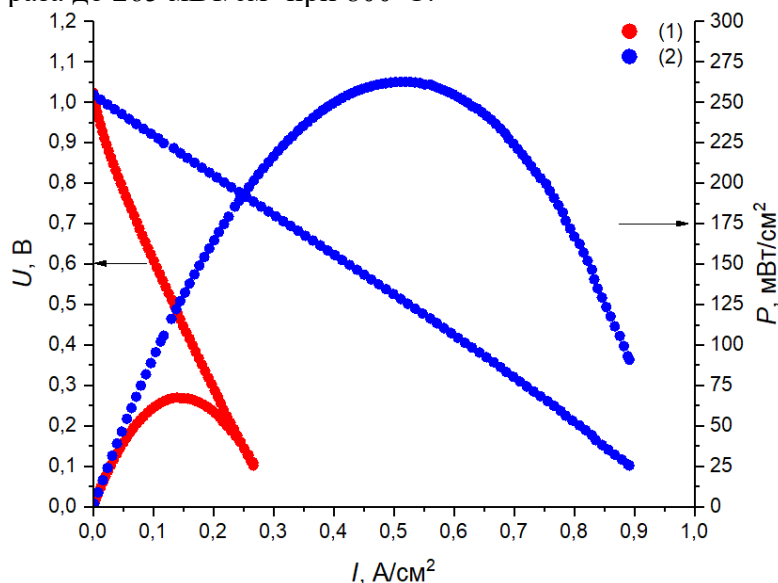


Рисунок 2. Вольтамперные и мощностные характеристики электролит- и анод-поддерживающих топливных ячеек с катодом на основе РСО при 800 °С (номер соответствует номеру ячейки в табл. 1).

В таблице 2 представлены экспериментальные величины омических и поляризационных потерь топливных ячеек при 800°С. Как видно, переход от электролита- (1) к анод-поддерживающей (2) конструкции с тонкопленочным электролитом обеспечивает снижение омических потерь почти в 10 раз. Анализ величин общего омического и поляризационного сопротивления модельных ТОТЭ при 800°С показал самую низкую величину поляризационных потерь (R_p) для планарного анод-поддерживающего образца (2) 0.49 Ом×см² (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные величины омических и поляризационных потерь топливных ячеек при 800°С.

№ ячейки	R_{Ohm} , Ом×см ²	R_p , Ом×см ²
(1)*	2.14 ± 0.02	0.78 ± 0.01
(2)**	0.25 ± 0.01	0.49 ± 0.01

планарные * электролит- и **анод-поддерживающие.

Результаты исследований полученных топливных ячеек показали, что уменьшение толщины электролита и переход к анод-поддерживающей конструкции ячейки обеспечивает рост мощности в четыре раза до ~ 265 мВт/см² при 800°С по сравнению с электролит-несущим образцом. Методом импедансной спектроскопии показано, что для анод-поддерживающей топливной ячейки наблюдается наименьшая величина поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования композитного состава в качестве катодного материала в условиях средних температур, а уменьшение толщины электролитного слоя до ~ 5 мкм в анод-поддерживающей конструкции представляют наибольший интерес для дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

Композитные материалы для электрической коммутации твердооксидных топливных элементов

Д.Ю.Дубовцев, И.Д.Устюжанинов, Н.С.Саева, А.В.Кузьмин

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

Conducting glass-based composite materials for SOFC sealing

D.I.Dubovtsev, I.D.Ustyuzhaninov, N.S.Saetova, A.V.Kuzmin

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

e-mail: usr22638@vyatsu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую. Среди всех видов ТОТЭ трубчатые конструкции представляют большой интерес, благодаря их долгосрочной стабильности и устойчивости при термоциклировании в рабочих условиях. Однако сложность в изготовлении таких ТОТЭ, заключается в обеспечении надежной электрической коммутации между материалом электродов и материалом интерконнектора. В настоящее время электрическая коммутация трубчатой конструкции реализуется за счет припекания к электродам серебряной, платиновой или палладиевой проволоки, намотанной на катодный слой ТОТЭ. Данный способ имеет ряд ключевых недостатков таких как дороговизна используемых материалов, сложность в обеспечении эффективного токосъема. Помимо этого, плотная намотка проволокой может привести к нагромождению катодной части ТОТЭ.

Одним из путей обеспечения электрической коммутации со стороны катода в трубчатых ТОТЭ может служить создание композита с проводящим материалом. Так использование проводящих частиц позволит получить электрический контакт между материалом электрода и интерконнектором, а стеклогерметик, выполняющий роль связующего, обеспечит хорошую адгезию к функциональным материалам ТОТЭ. В данной работе проводится оценка возможности добавления проводящего материала к стеклогерметикам для обеспечения электрической коммутации между катодным материалом и материалом интерконнектора.

В качестве стеклогерметика было выбрано перспективное стекло состава $54,4\text{SiO}_2-13,7\text{Na}_2\text{O}-1,7\text{K}_2\text{O}-5,0\text{CaO}-12,4\text{MgO}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3-11,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,9\text{V}_2\text{O}_3$ (мас. %) [1,2]. В качестве проводящей основы использовали следующие материалы: сплав PdAg, железо металлическое и карбоксильное, катодный материал LNF($\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$), углерод и марганцево-кобальтовую шпинель (MnCo_2O_4). Общую электропроводность образцов измеряли двухзондовым методом на постоянном токе. Образцы в форме прямоугольных параллелепипедов были спечены при температуре 950 °С.

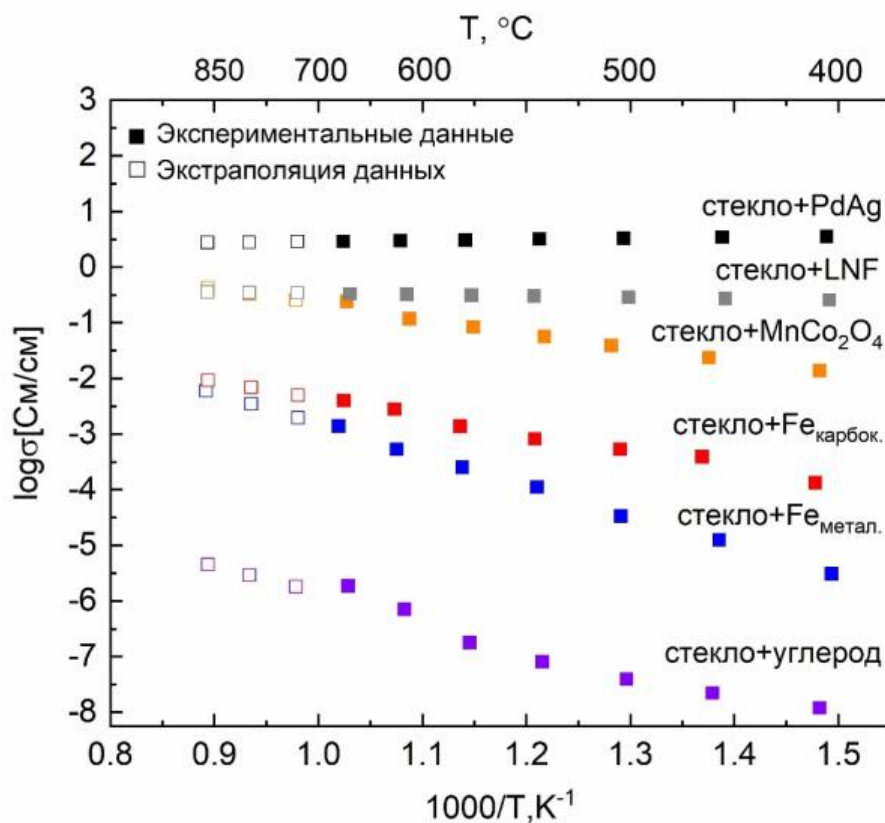


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной проводимости композитных материалов, полученные экспериментально и путём экстраполяции данных.

Согласно полученным данным по проводимости, представленным на рисунке 1, наилучшие результаты демонстрируют композиты состава: стекло+PdAg, стекло+LNF и стекло+MnCo₂O₄. Композит стекло+PdAg обладает высокой электропроводностью, однако его производство связано с существенными затратами, что может затруднить его широкое применение. В качестве альтернативы можно рассмотреть композит стекло+LNF, демонстрирующий сопоставимую электропроводность при значительно меньших затратах на производство. Так же использование в качестве проводящих частиц материала катода позволит избежать взаимодействия других проводящих добавок, которые могут «отравить» материал катода.

Приведенный выше список не является ограниченным. Известны многие другие проводящие материалы, возможность применения которых в композитах для электрической коммутации в трубчатых ТОТЭ будет исследована в ходе дальнейшей работы.

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

Литература

- [1] N.S. Saetova, D.A. Krainova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, S.T. Zharkinova, N.M. Porotnikova, A.S. Farlenkov, N.I. Moskalenko, M.V. Ananyev, M.V. Dyadenko, S. Ghosh, “Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells.”, Springer US, vol. 54, N6, pp.4532–4545, (2019).
- [2] D.A. Krainova, N.S. Saetova, I.G. Polyakova, A.S. Farlenkov, D.A. Zamyatin, A.V. Kuzmin, “Behaviour of 54.4SiO₂-13.7Na₂O-1.7K₂O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y₂O₃-11.3Al₂O₃-0.9B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres.”, J. Ceram. Int, N48, pp.6124–6130, (2021).

Высокотемпературное поведение стеклогерметиков для ТОТЭ на основе силиката бария-кальция

А.О.Жигачев¹, М.А.Алексеева^{1,2}, С.И.Бредихин¹

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

²*Высшая школа экономики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20*

High-temperature behavior of glass sealants for SOFCs based on barium-calcium silicate

A.O.Zhigachev¹, M.A.Alekseeva^{1,2}, S.I.Bredikhin¹

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

²*Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya str., 20*

e-mail: maalalekseeva@edu.hse.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) - один из наиболее перспективных видов топливных элементов. В основе принципа работы ТОТЭ лежит конверсия электрохимической энергии топлива напрямую в электрическую энергию. Поскольку у таких источников энергии высокий КПД, а работать они могут на различных видах топлива, включая водород, углеводороды и синтез-газ, то использование ТОТЭ является актуальным для стационарных систем генерации электроэнергии, для силовых установок различных транспортных средств и для других приложений.

Стабильная, эффективная и безопасная работа ТОТЭ требует герметизации по нескольким причинам: необходимо предотвратить утечку топлива и окислителя, которая может привести к опасным последствиям; важно изолировать топливную ячейку от внешней среды, чтобы избежать загрязнения и деградации материалов; а также герметизация необходима для поддержания оптимального режима работы, включая контроль температуры, давления и состава газов внутри ячейки. Герметики на основе органических компонентов не подходят ввиду высоких рабочих температур ТОТЭ, а вот стеклогерметики часто применяются для решения такой задачи.

Подбор химического состава стеклогерметика для ТОТЭ является сложным процессом, поскольку герметик должен отвечать определенным требованиям, которые предъявляются к его свойствам. К ключевым свойствам стеклогерметика относятся: коэффициент термического расширения, низкая электропроводность, химическая стойкость, адгезия к используемым материалам, фазовая стабильность [1-3].

Важно также и высокотемпературное поведение герметика, а именно: температуры спекания, размягчения, образования сферы, образования полусферы, плавления. Определение этих температур позволяет реализовать удобную заклепку, при которой стекло должно быть достаточно размягченное, чтобы позволить надёжное образование газоплотной прокладки, но в то же время должно быть не слишком жидкое, чтобы оно не вытекло при рабочей температуре батареи.

В данном исследовании были изучены четыре состава стеклогерметика системы $0,17\text{BaO}-0,17\text{CaO}-(0,61-x)\text{SiO}_2-0,05\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$, где x лежит в диапазоне от 0 до 0,09. Далее названия образцов показывают долю SiO_2 и B_2O_3 .

Измерения проводились на микроскопе Misura 3HSM. По результатам проведенных испытаний были определены температуры спекания, размягчения, образования сферы, образования полусферы и плавления для всех исследуемых образцов. Значения температур представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Температуры спекания-плавления.

Состав \ Температура	Si52B09	Si55B06	Si58B03	Si61B00
Спекание	755	770	796	825
Размягчение	844	869	905	945
Образование сферы	865	910	943	975
Образование полусферы	944	1014	1088	>1100
Плавление	971	1047	1098	>1100

По этим значениям видно, как при повышении содержания SiO_2 в составе образца увеличиваются все температуры. Так, например, температура спекания растет от 755°C до 825°C , а температура образования сферы увеличивается от 865°C до 975°C .

Поскольку для выбора температуры заклейки нам необходимо ориентироваться на температуру образования сферы, мы можем оценить какие образцы нам больше подходят, учитывая, что рабочая температура ТОТЭ в районе 850°C , а температура заклейки обычно лежит в диапазоне $930-970^\circ\text{C}$. Из таблицы наиболее подходящими являются образцы Si55B06 и Si58B03. Но обратим внимание на температуру размягчения – можно сказать, что образец Si55B06 будет слишком мягкий, т.к. его температура размягчения 869°C слишком близка к рабочей температуре батареи. Показатели у образца Si58B03 для нас предпочтительнее.

Также отметим, что по результатам исследования образца Si61B00 нам не удалось определить у него температуры образования полусферы и плавления, так как это было за пределами измерения. Из чего следует, этот образец нам и не подходит ввиду его высокотемпературности. Динамика изменения высоты образцов от температуры показана на рис.1.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о том, что соотношение кремний-бор важно для высокотемпературного поведения. Для батарей ТОТЭ, работающих при 850°C , наиболее привлекательным является образец Si58B03.

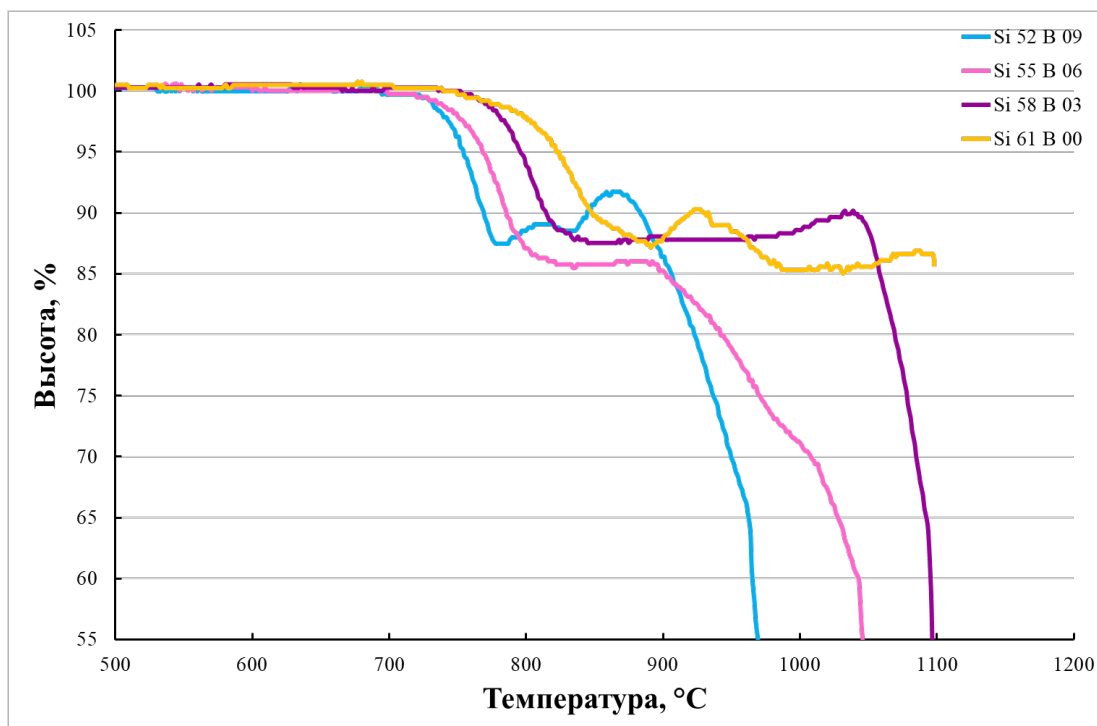


Рисунок 1. График зависимости высоты образца от температуры.

Литература

- [1] K. Singh, T. Walia, «Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell», *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, N15, pp. 20559-20582 (2021).
- [2] P.A. Lessing, «A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3465–3476 (2007).
- [3] P. Namwong, N. Laorodphan, W. Thiemsorn, M. Jaimasith, A. Wannakon, T. Chairuangri, «A barium-calcium silicate glass for use as seals in planar SOFCs», *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 37, pp. 231-242 (2010).

Моделирование основных параметров процесса парциального окисления метана в каталитическом реакторе на основе кислород-проницаемой мембраны

М.А.Завьялов, О.В.Меркулов

ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская 91

The main characteristics modelling of the methane partial oxidation in a catalytic reactor based on an oxygen-permeable membrane

M.A.Zavyalov, O.V.Merkulov

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

e-mail: mazavyalov@gmail.com

Парциальное окисление метана (ПОМ) в каталитическом реакторе на основе кислород-проницаемой мембраны – перспективная технология переработки углеводородного сырья в синтез-газ, которая активно исследуется во многих странах мира [1]. Конкурентом данной технологии является процесс парового риформинга метана. Однако реакция ПОМ является экзотермической и для её поддержания необходимы меньшие энергозатраты. Кроме того, в ПОМ процессе продуктом является синтез-газ, состав которого непосредственно пригоден для синтеза метанола ($H_2:CO=2:1$).

Для обеспечения точной и эффективной оценки различных химических процессов требуется использование математических моделей, способных упростить и оптимизировать анализ. В данной работе представлен универсальный подход к моделированию основных параметров процесса парциального окисления метана в каталитическом реакторе на основе кислород-проницаемой мембраны. Модель основывается на принципе достижения химического равновесия путем минимизации свободной энергии Гиббса. Метод позволяет предсказать состав продуктов реакции и оптимизировать условия для достижения максимальной эффективности химического процесса, не прибегая к составлению стехиометрических уравнений.

Испытание мембраны трубчатой формы проводилось в установке, состоящей из кварцевого реактора, помещенного в трубчатую электропечь. В процессе эксперимента внутренняя сторона мембраны омывалась воздухом, на внешней стороне размещался никелевый катализатор, и происходило окисление метана. Регулирование газовых потоков осуществлялось при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst. Концентрации компонентов синтез газа измерялись газовым хроматографом Кристалл 5000. Процесс парциального окисления метана оценивался на основе концентраций компонентов с использованием общепринятых характеристик.

В рамках проведенного исследования феррит состава $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ синтезирован глицин-нитратным методом. 10 % замещение молибденом подрешетки железа приводит к повышению структурной стабильности и существенному увеличению проводимости в восстановительных условиях [2]. Формование керамических трубок из порошка проводилось методом изостатического прессования при давлении 1500 бар. Для достижения газонепроницаемости и сохранения правильных форм, трубка подвергалась многоступенчатой термообработке, при конечной температуре отжига 1350 °С.

Кислородная нестехиометрия и электропроводность оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ измерены в интервале парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$) 10^{-21} – 0.5 атм, при температурах 750 – 950 °С. Описание полученной p - T - δ диаграммы в рамках предложенной дефектной модели позволило рассчитать концентрационные зависимости носителей заряда. Экспериментальные результаты по электропроводности удовлетворительно описаны моделью, учитывающей парциальные вклады в проводимость ионов кислорода и электронных носителей заряда n - и p -типа. Для расчета кислородной проницаемости состава в зависимости от $p\text{O}_2$, использовалось уравнение Вагнера, применимое к материалам со смешанной ионно-электронной проводимостью. Метод минимизации свободной энергии Гиббса в сочетании с уравнением Вагнера позволил рассчитать концентрацию газообразных компонентов и парциальное давление кислорода по обе стороны мембраны в зависимости от подаваемого потока метана.

Основные параметры ПОМ-процесса, полученные при испытании изготовленной мембраны с эффективной площадью 4.79 см², в сопоставлении с результатами моделирования представлены на Рисунке 1. Максимально достигнутый в результате эксперимента кислородный поток через мембрану равен 14.8 мл·мин⁻¹, что соответствовало плотности потока около 3 мл·см⁻²·мин⁻¹. Конверсия метана в процессе парциального окисления составляла не менее 99 % при селективности порядка 96 %. В целом, результаты моделирования демонстрируют хорошую сходимость с экспериментальными данными. При малых потоках метана (< 15 мл·мин⁻¹) процесс характеризуется низкой селективностью, т.е. доминирует реакция полного окисления. С увеличением подаваемой концентрации метана селективность процесса растет, что указывает на возрастание вклада реакции парциального окисления. Увеличение потока метана приводит к уменьшению парциального давления кислорода, сопровождающимся повышением плотности потока кислорода через мембрану. Такое поведение обусловлено интенсификацией процесса диффузии кислорода через объём керамической трубки за счет увеличения градиента активности кислорода на внутренней стороне мембраны и внешней (область реакции). Эта закономерность принципиально прослеживается в расчетной зависимости парциального давления кислорода от потока метана. Оценка изменения парциального давления кислорода открывает возможность сравнения экспериментально полученных значений потока кислорода в ПОМ-процессе с расчетными данными на основе измерений электропроводности и содержания кислорода керамики.

Таким образом, предложенная модель предоставляет возможность прогнозировать широкий спектр параметров ПОМ-процесса, включая поток кислорода и состав синтез-газа, что делает её полезной для проведения технико-экономических оценок каталитических реакторов на основе кислород-проницаемой мембраны.

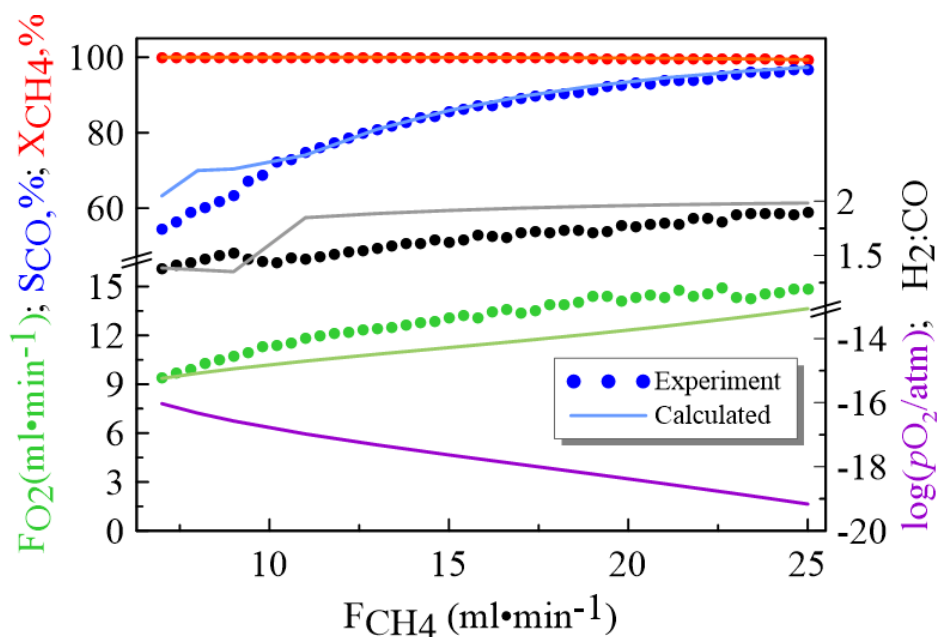


Рисунок 1. Основные показатели эксперимента по парциальному окислению метана и их расчетные значения.

- [1] Carole Tanios, Madona Labaki «Recent Advances in Renewable Energy Technologies» Academic Press Vol. 2. – P. 223–229 2022
- [2] A.A. Markov, S.S. Nikitin, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeev «Exploring the defect equilibrium and charge transport in electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ » Physical Chemistry Chemical Physics Vol. 24. – P. 21892–21903 2022

Фазовый состав и ионная проводимость кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$

**Д.М.Захаров^{1,2}, Е.Е.Ломонова¹, Б.Е.Комаров¹, А.В.Кулебякин¹, А.А.Реу¹,
И.Е.Курицына³, Н.Ю.Табачкова^{1,2}, М.К.Таперо^{1,2}**

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

²*Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 119049
г. Москва, Ленинский пр., 4.*

³*ИФТТ РАН им Осипьяна, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика
Осипьяна, 2.*

The phase composition and ionic conductivity of $ZrO_2-Eu_2O_3$ solid solution crystals

**D.M.Zakharov^{1,2}, E.E.Lomonova¹, B.E.Komarov¹, A.V.Kulebyakin¹, A.A.Reu¹,
I.E.Kuritsyna³, N.Yu.Tabachkova^{1,2}, M.K.Tapero^{1,2}**

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow 119991, Vavilova st. 38, Russia*

²*National University of Science and Technology MISIS, Moscow 119049 Leninskii pr. 4,
Russia*

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

e-mail: deniszakharovm@mail.ru

Материалы на основе циркония обладают высокой ионной проводимостью при повышенных температурах и поэтому широко используются в качестве твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов. Ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония зависит от вида и концентрации стабилизирующего оксида и определяется различными факторами, такими как фазовый состав, фазовые превращения при нагреве от комнатной температуры до температуры работы электрохимической ячейки, а также концентрацией и подвижностью кислородных вакансий, способствующих переносу заряда.

В данной работе приведены экспериментальные данные о фазовом составе и удельной электропроводности твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$ в широком диапазоне составов ($x = 0.04-0.2$). Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии. Проводимость кристаллов измеряли методом импедансной спектроскопии. Проведен сравнительный анализ фазового состава и проводимости полученных кристаллов с твердыми растворами на основе ZrO_2 , стабилизированного Yb_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 .

Все ростовые кристаллы $(ZrO_2)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$ имели черную окраску, которая изменялась на розовый цвет после отжига на воздухе. При $0.04 \leq x < 0.1$ кристаллы были полупрозрачными и содержали в объеме микротрещины, которые становились хорошо заметными после отжига на воздухе. При $x \leq 0.1$ были получены однородные, прозрачные монокристаллы. По данным рентгеновской дифрактометрии, при увеличении концентрации Eu_2O_3 в твердых растворах, фазовый состав кристаллов менялся от смеси двух тетрагональных фаз к смеси тетрагональной и кубической фазы и

при увеличении концентрации Eu_2O_3 больше 10 мол.% кристаллы обладали кубической флюоритовой структурой.

Удельная проводимость кристаллов с увеличением концентрации Eu_2O_3 изменялась немонотонно. В исследованном диапазоне составов максимальной проводимостью обладали твердые растворы содержащие 10 мол.% Eu_2O_3 . При температуре 1173 К проводимость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.1}$ составляла 0.037 См/см.

Сравнительный анализ кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Eu}$ показал, что для составов вблизи фазовой границы между тетрагональной и кубической модификацией диоксида циркония, образование стабильного кубического твердого раствора зависит не только от концентрации стабилизирующего оксида, но и от ионного радиуса стабилизирующего катиона. Увеличение ионного радиуса катиона в ряду $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (0.985, 1.019 и 1.053, 1.066 Å соответственно) приводит к более высокой минимальной концентрации стабилизирующего оксида, которая необходима для образования кубического твердого раствора.

Исследование транспортных характеристик твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ показало, что проводимость кристаллов при 1173 К уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. Максимальной проводимостью на концентрационной зависимости обладают составы твердых растворов, содержащие 8 мол.% Yb_2O_3 , 9 мол.% Y_2O_3 , 10 мол.% Gd_2O_3 и 10 мол.% Eu_2O_3 . Эти составы находятся вблизи границы между кубической и тетрагональной фазами на диаграмме состояния.

Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

А.И.Иванов, М.С.Дякина, С.С.Никитин, Е.В.Ципис, И.И.Зверькова, М.В.Патракеев, С.И.Бредихин, В.В.Хартон

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

Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Perovskites $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

A.I.Ivanov, M.S.Dyakina, S.S.Nikitin, E.V.Tsipis, I.I.Zverkova, M.V.Patrakeev, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

В последнее время структурные особенности и транспортные свойства перовскитоподобного феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ активно изучаются благодаря широкой области гомогенности материала по кислороду, а также его высокой смешанной ионно-электронной проводимости [1, 2]. Однако в восстановительных условиях при увеличении кислородной нестехиометрии δ в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ происходят процессы упорядочения кислородных вакансий, что сопровождается фазовым переходом из кубического перовскита в структуру орторомбического браунмиллерита [2, 3]. Кроме того на воздухе кубическая структура перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ сохраняется только при высоких температурах; при охлаждении до комнатной температуры происходит образование тетрагональной модификации оксида [1, 3]. Указанные фазовые переходы негативно влияют на электротранспортные и термомеханические свойства $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ [2-4]. При этом для практического применения оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в высокотемпературных электрохимических устройствах наиболее перспективной является его кубическая вакансионно-разупорядоченная модификация с пространственной группой $Pm-3m$, поскольку материал с такой структурой имеет высокие показатели электропроводности [2]. Было установлено, что частичное замещение железа катионами ванадия в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ позволяет стабилизировать кубическую структуру перовскита при комнатной температуре и подавляет фазовый переход перовскит→браунмиллерит при восстановлении [5]. К тому же 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 [5].

Другой перспективной группой материалов являются перовскитоподобные ферриты лантана-стронция с общей формулой $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$. Эти материалы имеют высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости, а также умеренные показатели КТР [6, 7]. Увеличение содержания стронция при малых значениях y приводит к росту концентрации кислородных вакансий и повышению ионной проводимости. При больших y в восстановительных условиях в $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ начинают происходить процессы упорядочения кислородных вакансий и фазовый переход из кубического перовскита в структуру орторомбического браунмиллерита. Используя аналогичный подход, который описан выше для состава $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, в настоящей работе предложено

стабилизировать кубическую структуру перовскита $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ путем частичного замещения железа на ванадий.

Настоящая работа посвящена исследованию системы 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 с помощью цитрат-нитратного синтеза с дальнейшим отжигом на воздухе при 1100 °С. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что материалы имеют перовскитоподобную структуру (пространственная группа $Pm-3m$) с параметрами элементарной ячейки 3.894 Å и 3.907 Å для $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ соответственно. 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 700-950 °С (шаг 50 °С). 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 на воздухе и в потоке аргона.

Термомеханические измерения проводили на вертикальном dilatометре Linseis L75VS1400, откалиброванном на цилиндрическом образце из Al_2O_3 . Испытания проводились в двух режимах. При динамическом режиме образец непрерывно нагревался (3 °С/мин) до 1000 °С с дальнейшим охлаждением (3 °С/мин) до комнатной температуры. В режиме термоциклирования образец нагревался до 1000 °С с выдержкой 2-7 ч с последующим ступенчатым охлаждением до температур 700-950 °С с шагом 50 °С с изотермической выдержкой на каждой из температур до полного уравнивания материала с газовой средой. В процессе измерения образец находился в потоке воздуха или аргона. Значения изотермического химически индуцированного расширения ε при восстановлении материала в атмосфере аргона относительно воздуха рассчитывалось по уравнению: $\varepsilon = (L_{\text{Ar}} - L_{\text{air}}) / L_{\text{air}}$, где L_{Ar} и L_{air} длины образца в аргоне и на воздухе соответственно. Было установлено, что значения КТР, полученные на воздухе в динамическом режиме и методом термоциклирования, хорошо совпадают и находятся в интервале $(24.8-25.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(23.7-23.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{SrFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ соответственно.

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 $\sim 0.6 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при 850 °С, плотности тока 149 $\text{mA}/\text{см}^2$ и атмосферном давлении кислорода.

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

Литература

- [1] V. Sereda, A. Sednev, D. Tsvetkov, A. Zuev, "Enthalpy increments and redox thermodynamics of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.", *J. Mater. Res.*, vol.34, N19, pp.3288-3295 (2019).
- [2] M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, V.V. Kharton, "Ion-electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability.", *Solid State Sci.*, vol.6, N9, pp.907-913 (2004).
- [3] V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov, A.Yu. Zuev, "Interplay between chemical strain, defects and ordering in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ materials.", *Acta Mater.*, vol.162, pp.33-45 (2019).
- [4] M. Zhang, Z. Du, Y. Zhang, H. Zhao, "Progress of Perovskites as Electrodes for Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells.", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol.5, N11, pp.13081-13095 (2022).
- [5] 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).

- [6] 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.*, vol.172, N1, pp.219-231 (2003).
- [7] A. Fossdal, M. Menon, I. Wærnhus, K. Wiik, M.-A. Einarsrud, T. Grande, "Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Materials.", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.87, N10, pp.1952-1958 (2004).

Получение пленок полипорфина марганца с различной степенью сшивки макроцепей электрохимическим способом

О.И.Истакова^{1,2}, Д.В.Конев^{1,2}, М.А.Воротынцев²

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

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Preparation of manganese polyporphine films with varying degrees of cross-linking of macrochains by electrochemical method

O.I.Istakova^{1,2}, D.V.Konev^{1,2}, M.A.Vorotyntsev²

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

Электроактивные покрытия, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MN_4 . Недавно были получены гомополимеры незамещенного порфирина – порфина магния MgP с оригинальными свойствами [1]. Замена центрального иона в полипорфиновых пленках открывает перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MN_4 ($M = Fe, Co$).

В настоящей работе предложен способ введения ионов металлов в сформированную безметаллическую полипорфиновую пленку, заключающийся в электрохимической поляризации электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – марганца). В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния $pMgP-I$, которые подвергались деметаллированию, а затем металлированию. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов [2]. В данной работе был также исследован процесс окислительной трансформации пленок полипорфина марганца, приводящий к получению материалов с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов изучены процессы зарядового и массового обмена, протекающие в процессе электроокисления полипорфина марганца.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

Литература

- [1] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyu, O. Heintz, “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, № 22, pp. 6703-6713 (2010).
- [2] D.V. Konev, O.I. Istakova, B. Dembinska, M. Skunik-Nuckowska, C.H. Devillers, O. Heintz, P.J. Kulesza, M.A. Vorotyntsev, “Electrocatalytic properties of manganese and cobalt polyporphine films toward oxygen reduction reaction.”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 816, pp. 83-91 (2018).

Единичная ячейка водородно-ванадиевого накопителя электроэнергии с высокой мощностью разряда

О.И.Истакова^{1,2}, Д.В.Конев^{1,2}, М.С.Красикова¹, Е.А.Рубан^{1,2}, М.А.Воротынцев²

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

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Single cell Hydrogen-Vanadium energy storage device of high specific discharge power

O.I.Istakova^{1,2}, D.V.Konev^{1,2}, M.S.Krasikova¹, E.A.Ruban^{1,2}, M.A.Vorotyntsev²

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

В связи с неизбежным увеличением доли возобновляемых источников энергии периодического действия в энергосистемах любого уровня все большую актуальность приобретает проблема накопления, хранения и воспроизводства больших количеств электроэнергии. Очевидно, что наибольшей экономической эффективности ее решения можно достичь только с использованием устройств, основные показатели которых – мощность и энергоемкость – можно легко варьировать под каждый конкретный объект энергосистемы в зависимости от его потребностей. Такую возможность предоставляют перезаряжаемые химические источники тока с жидкими электроактивными компонентами – проточные редокс-батареи (ПРБ), поскольку объем энергозапаса (емкость) и габариты реактора, осуществляющего его конверсию в электроэнергию (мощность) не связаны в один функциональный узел в отличие от аккумуляторов с твердыми реагентами – от литий-ионных до свинцово-кислотных. Наиболее технологически зрелой на данный момент является ванадиевая ПРБ (ВПРБ), на ее основе в ряде стран запущены станции мегаваттного класса. Однако, несмотря на принципиальное вышеуказанное и ряд других преимуществ ВПРБ для стационарного накопления электроэнергии перед конкурентными технологиями с использованием литий-ионных (и других) аккумуляторов, их экономическая эффективность остается соизмеримой, в основном из-за высокой стоимости ванадиевого сырья для производства электролита, а также сложности технологии его очистки от примесей, снижающих функциональные показатели ВПРБ.

Оба ограничения можно преодолеть, используя соединения ванадия только на одном из электродов токогенерирующего узла – на положительном – тогда как отрицательный будет функционировать за счет реакции окисления/выделения газообразного водорода в процессе выработки/накопления электроэнергии. В этом случае количество ванадия в расчете на 1 кВт·ч хранимой энергии, уменьшается вдвое, проблема перекрестного проникновения электроактивных компонентов положительного и отрицательного электролитов полностью устраняется за счет их различного фазового состояния, а требования к чистоте ванадиевого сырья по отношению к компонентам, увеличивающим паразитный процесс выделения водорода на отрицательном электроде традиционной ВПРБ, можно существенно понизить, поскольку этот процесс становится целевым. Таким образом, мембранно-электродный блок водородно-ванадиевой проточной батареи

(ВВПБ) представляет собой гибридный газодиффузионный анод водородно-воздушного топливного элемента (ТЭ) и катода ВПРБ, работающего за счет циркуляции сернокислого раствора солей ванадия в степени окисления +4 и +5 через пористый углеродный материал. Концепция ВВПБ была предложена ранее (2013 г.) [1] в качестве альтернативы ВПРБ для решения задач накопления/воспроизводства электроэнергии в накопителях большой емкости, однако ее практическая реализация до настоящего времени ограничена единичными ячейками с активной площадью не более нескольких десятков см².

Целью настоящей работы являлись выявление и минимизация факторов, ограничивающих удельную мощность разряда такого гибрида – по этому показателю ВВПБ уступают как водородно-воздушным ТЭ, так и ВПРБ, несмотря на сочетание их более обратимых полуэлементов. Объектом исследования выступала ячейка с мембранно-электродным блоком 2 см x 2 см ((Pt-C)H₂|Nafion|VO₂⁺(C)), оснащенная капилляром Луггина со стороны ванадиевого электролита. С использованием шестиэлектродной схемы подключения ячейки выполнены измерения вольтамперных характеристик, включая поляризации отдельных полуэлементов при варьировании скорости циркуляции ванадиевого электролита и материала катода (углеродные войлоки толщиной 4.6 и 2.5 мм, а также углеродная бумага).

В результате было установлено, что вклад водородного газодиффузионного электрода в полное сопротивление ячейки ВВПБ постоянному току вдвое превышает таковой для проточного ванадиевого катода. В работе получена рекордно высокая удельная мощность разряда: 0.75 Вт/см², при этом в качестве материала катода использован коммерчески доступный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 2.5 EA без дополнительной модификации поверхности [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 23-23-00555.

Литература

- [1] V. Yufit, B. Hale, M. Matian, P. Mazur, N.P. Drandon, “Development of a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell for energy storage applications.”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, № 6, pp. A856-A861 (2013).
- [2] O.I. Istakova, D.V. Konev, D.O. Tolstel, E.A. Ruban, M.S. Krasikova, M.A. Vorotyntsev, “Single Cell Hydrogen-Vanadium Flow Battery of High Specific Discharge Power.”, *Rus. J. Electrochem.* (2024).

Изучение внутренней паровой конверсии метана на ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в зависимости от состава анода

Д.С.Катрич, Г.М.Кораблёва, Д.А.Агарков, А.В.Самойлов, С.И.Бредихин

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

The study of the internal methane steam reforming on anode-supported SOFCs depending on anode composition

D.S.Katrich, G.M.Korableva, D.A.Agarkov, A.V.Samoilov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: katrich.ds@phystech.edu

В настоящее время одним из трендов развития современных высокоэффективных энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) является использование подхода частичной внутренней конверсии [1], когда определенная часть (зачастую до половины) исходного углеводородного топлива (например, метана) конвертируется не во внешнем устройстве – топливном процессоре или риформере, – а непосредственно на аноде ТОТЭ каждого мембранно-электродного блока единичного топливного элемента. Использование подхода частичной внутренней конверсии позволяет, во-первых, упростить и удешевить топливный процессор, что ведет к снижению затрат на создание и обслуживание энергоустановки, а также к повышению её надежности, а, во-вторых, повысить эффективность преобразования химической энергии окисления топлива в электрическую и тепловую энергию. Наиболее эффективным среди распространенных подходов (частичное окисление, паровая конверсия, автотермический риформинг) с точки зрения коэффициента полезного действия энергоустановки является паровая конверсия метана [2] за счет водяного пара, выделяющегося в качестве продукта окисления прямо на аноде ТОТЭ. Понимание особенностей протекания процесса частичной внутренней паровой конверсии метана на аноде ТОТЭ позволит провести направленную оптимизацию топливного электрода с точки зрения улучшения характеристик внутренней конверсии и их стабильности.

В настоящей работе проводились исследования процессов внутренней паровой конверсии метана на аноде ТОТЭ при помощи комбинированной установки, объединяющей возможности электрохимических методик (изучение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансных спектров), in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и проточного газового анализа непосредственно в процессе работы ТОТЭ [3].

В рамках данной работы исследовалось влияние модификаций анода, а именно добавления диоксида церия в разной форме, на протекание процессов внутренней паровой конверсии метана. Для проведения исследований были изготовлены полуэлементы (анод со слоем электролита без контактов) и модельные образцы ТОТЭ диаметром 21 мм из коммерческих двухслойных керметных подложек состава Ni/8YSZ с нанесённым электролитическим слоем толщиной ~6 мкм (Kseracell, Республика Корея). Часть образцов осталась без изменений для получения точки сравнения, далее были изготовлены полуэлементы со слоем GDC на поверхности и модельные образцы ТОТЭ без модификаций и с импрегнацией CeO₂. Для обеспечения токосъёма на образцы

модельных ТОТЭ методом трафаретной печати наносилась золотая сетка. Выбор этого металла обусловлен низкой каталитической активностью золота в реакциях конверсии метана по сравнению с никелем — основным катализатором реакций на аноде. Измерения проводились при температуре 750 °С в увлажнённой метано-азотной смеси $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/70$ мл/мин + 15% H_2O .

Эксперименты с полуэлементами показали, что добавление слоя GDC приводит к увеличению доли водорода в выходящей из ячейки смеси, что свидетельствует об эффективности добавления оксида церия и целесообразности его внесения в анодную подложку. Однако, при исследованиях методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было выявлено, что этот слой является слишком плотным и может препятствовать нормальной работе ТОТЭ, поэтому было принято решение о внесении диоксида церия в модельные образцы ТОТЭ другим путём — методом импрегнации. Для этой цели анод пропитывался 2-М раствором соли нитрата церия с последующим отжигом при температуре 750 °С. Данные анализа газов со всех образцов, приведенные в таблице 1, подтверждают положительное влияние такой модификации анода на процесс конверсии. Снижение общего потока при переходе от полуэлементов к модельным ТОТЭ связано с уменьшением активной площадью анода, так как свободная поверхность частично закрывается плотным слоем золота.

Таблица 1. Сравнение продуктов реакции в результате паровой конверсии, полученные с полуэлемента, полуэлемента с GDC, модельного ТОТЭ и ТОТЭ, импрегнированным CeO_2 . Результаты приведены для топливной смеси состава: $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/70$ мл/мин при 15% H_2O .

	Состав продуктов реакции, %				Суммарный поток, мл/мин	Степень конверсии метана, %
	CH_4	CO_2	H_2	CO		
Полуэлемент	9,6	1,4	24,6	10,5	128	64
Полуэлемент с GDC	7,2	3,2	29,0	9,9	142	71
Модельный ТОТЭ	18,4	0,8	14,3	7,2	118	38
Модельный ТОТЭ имп. Се	14,8	1,8	16,2	8,5	120	53

Данные, полученные из электрохимических исследований (ВАХ и импедансная спектроскопия), свидетельствуют о стабильной работе модельных ТОТЭ в условиях внутренней паровой конверсии метана. При этом у образцов с импрегнацией CeO_2 заметно снижены высоко- и среднечастотные вклады в спектр импеданса по сравнению с образцами без модификации, что связано с увеличением каталитической активности анода. Тем не менее, зависимость напряжения от тока в случае импрегнированного образца начинает падать гораздо быстрее в области больших плотностей тока, которую связывают с диффузионными потерями. Из данных импедансной спектроскопии в условиях разомкнутой цепи также видно, что основной вклад в сопротивление вносит низкочастотная (диффузионная) часть поляризационного сопротивления. Такие результаты дают основание сделать вывод о топливном «голодании» анода вследствие закрытия поверхностных пор агломератами частиц диоксида церия. Это предположение было подтверждено с помощью СЭМ.

В результате данной работы было показано положительное влияние добавления диоксида церия CeO_2 в состав анода ТОТЭ на результаты внутренней паровой конверсии метана как на полуэлементах, так и на модельных образцах ТОТЭ. Таким образом, для топливной смеси состава $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 30/70$ мл/мин при 15% H_2O выход по водороду для полуэлемента составлял 24,6 мл/мин, в то время как для полуэлемента с слоем GDC он уже составлял 29,0 мл/мин. Аналогичный эффект наблюдался у модельных ТОТЭ, где количество водорода у образца с немодифицированной поверхностью составило 14,3

мл/мин, а у импрегнированного CeO_2 ТОТЭ было достигнуто значение в 16,2 мл/мин. Также были получены электрохимические характеристики, свидетельствующие о стабильной работе ТОТЭ в условиях внутренней паровой конверсии метана. Уменьшение высоко- и среднечастотных вкладов в спектр импеданса указывает на повышение каталитической активности анода за счёт добавления диоксида церия. Однако, наибольший вклад в поляризационное сопротивление, связанный с диффузионными потерями, и возникающий вследствие закрытия частицами CeO_2 поверхностных пор анода, находится в низкочастотной области спектра импеданса. На основании этого сделаны выводы о желательном уменьшении концентрации вносимого церия во избежание закупорки пор на поверхности анода.

Литература

- [1] Aleksandr Samoilov, Dmitrii Agarkov, Yuri Fedotov and Sergey Bredikhin “Internal Conversion in the Membrane-Supported SOFC” *ECS Transactions*, 103 (1), 211-219 (2021).
- [2] Eugenio Meloni, Marco Martino and Vincenzo Palma “A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming” *Catalysts*, 10 (3), 352 (2020).
- [3] Galina Korableva, Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Elene Lomonova, Andrey Maksimov, Aleksandr Samoilov, Andrey Solovyev, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton and Sergey 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 Transactions*, 103 (1), 1301-1317 (2021).

АСУ ЭУ ТОТЭ и разработка квазирезонансного режима работы на индуктивности рассеяния, интегрированного 2кВт 100 кГц DC/DC преобразователя с гальванической развязкой на SiC

С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин

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

Automated control system of Fuel Cell power plant and design of quasiresonant mode at leakage inductance for 2kW 100kHz SiC isolated DC/DC converter

S.V.Kuznetsov, N.F.Vershinin

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

Данная работа является продолжением цикла работ о DC/DC преобразователе с гальванической развязкой на базе SiC транзисторов[1][2].

Целью работы является исследование квазирезонансного режима работы с использованием индуктивности рассеяния ВЧ силового трансформатора. Это позволяет в дальнейшем улучшить массогабаритные характеристики преобразователя за счёт отказа от использования силового дросселя. Для разработки квазирезонансного режима был собран макет мощностью 2кВт.

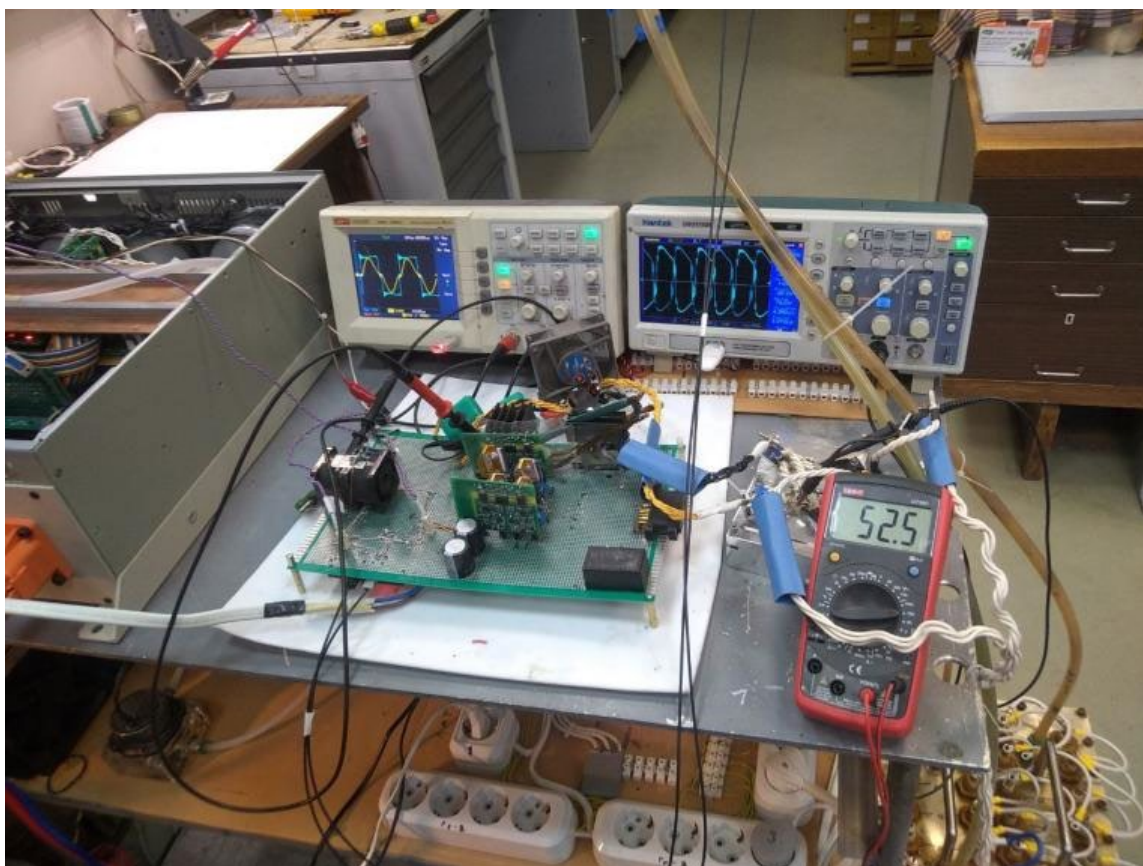


Рисунок 1. Фото 2 макета в квазирезонансном режиме работы на индуктивности рассеяния в процессе отладки.

Рабочая частота данного макета – 100 кГц в перспективе возможно увеличение рабочей частоты до 200 кГц.

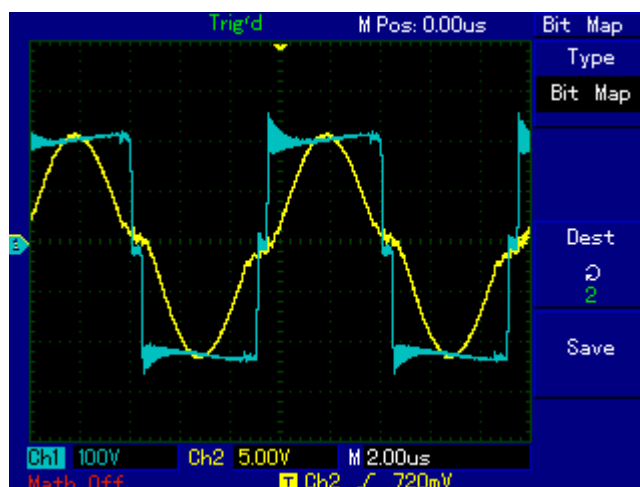


Рисунок 2. Осциллограмма работы преобразователя в квазирезонансном режиме на индуктивности рассеяния.

Приведены следующие режимы работы модифицированного преобразователя — время импульса составляет 4,7 мкс, период между импульсами 10 мкс. Фазовый сдвиг между полумостоми составляет 400 нс. Транзисторы SiC марки C3M0016120K. Материал ферритного сердечника трансформатора N87. Конденсатор ёмкостью 150 нФ — марки К-78-2. Рабочая нагрузка составляет 1.8 Ом. Режимы регулировки следующие – смещение от 0,5 мс до 3,5 мс (от 100% мощности до 10% мощности).

Разработанный квазирезонансный режим на индуктивности рассеяния силового ВЧ трансформатора позволил отказаться от силового дросселя и улучшить массогабаритные характеристики.

Литература

- [1] С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, 8кВт 200 кГц DC/DC преобразователь с гальванической развязкой на SiC «Десятая всероссийская конференция с международным участием «топливные элементы и энергоустановки на их основе», 2023.
- [2] Вершинин Н.Ф., Карпов А.М., Кузнецов С.В., DC/DC-преобразователь с гальванической развязкой на SiC-MOSFET для гибридного автотранспортного средства. Журнал «Электричество» 9, (2022),53-65.

Влияние толщины никель-кобальтовых покрытий токовых коллекторов ТОТЭ на удельное поверхностное сопротивление перехода «токовый коллектор - катод»

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

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

Investigation of the influence of the thickness of nickel-cobalt coatings of current collectors of solid oxide fuel cells made of Crofer 22 APU steel on the specific surface resistance of the «interconnector-cathode» transition

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

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

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

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 обеспечение электрического контакта между соседними элементами. Нержавеющие хромистые стали с содержанием хрома 16 - 25% рассматриваются в качестве материалов для изготовления пластин токовых коллекторов, поскольку такие материалы обладают подходящими значениями коэффициента теплового расширения (КТР), механическими свойствами и хорошей обрабатываемостью. Так специально для ТОТЭ и ТОЭЛЭ разработаны стали марок Crofer 22 APU(H), ZMG 232, Synergy HT, которые содержат 22-24 % хрома [1]. Такие стали очищены от примесей Al, Si и отличаются друг от друга лишь малыми добавками. Существенным недостатком таких сталей является их высокая стоимость.

Однако, несмотря на то, что эти стали были специально разработаны для батарей ТОТЭ/ТОЭЛЭ, они не могут использоваться без защитных покрытий, так как все они имеют в своем составе хром, летучие соединения которого, испаряясь, вызывают отравление материала катода[2], что приводит к ухудшению характеристик батарей и последующему выходу из строя. Поэтому разработка новых защитных покрытий является актуальной задачей.

В данной работе рассмотрены никель-кобальтовые защитные покрытия с соотношением никеля и кобальта 3/1, нанесенные на подложку из стали Crofer 22 APU толщиной 1 мм. Исследованы временные зависимости удельного поверхностного сопротивления ASR(t) перехода «токовый коллектор - катод» в течение 4000 ч на воздухе при 850°C и постоянной токовой нагрузке 0,5 А/см² для покрытий толщиной 7 мкм и 15 мкм. С помощью сканирующей электронной микроскопии получены изображения поперечного сечения исследуемых переходов с элементным анализом вдоль линии.

На рисунке 1 представлены графики изменения ASR(t) переходов «токовый коллектор - катод» для образцов токовых коллекторов с защитным никель-кобальтовым покрытием толщиной 15 и 7 мкм. Для образца с покрытием 15 мкм сопротивление перехода сначала увеличилось с 5 мОм·см² до 15 мОм·см² в течении 2000 часов, затем уменьшалось до 10 мОм·см² в течение следующих 1500 часов.

Для образца с покрытием толщиной 7 мкм в течении первых 250 часов наблюдался быстрый рост сопротивления с 7,5 мОм·см² до 14 мОм·см² затем в течении следующих 750 часов наблюдалось уменьшение сопротивления до 7,5 мОм·см² и затем сопротивление фактически не изменялось.

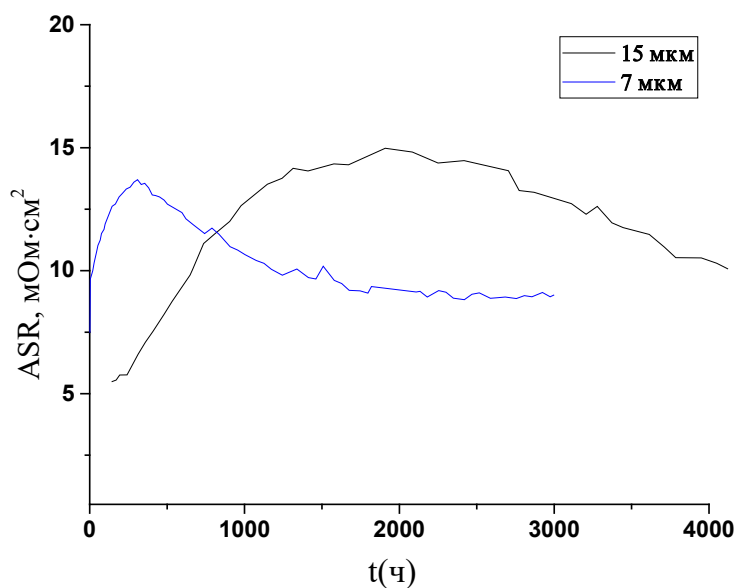


Рисунок 1. Эволюция ASR переходов «токовый коллектор - катод».

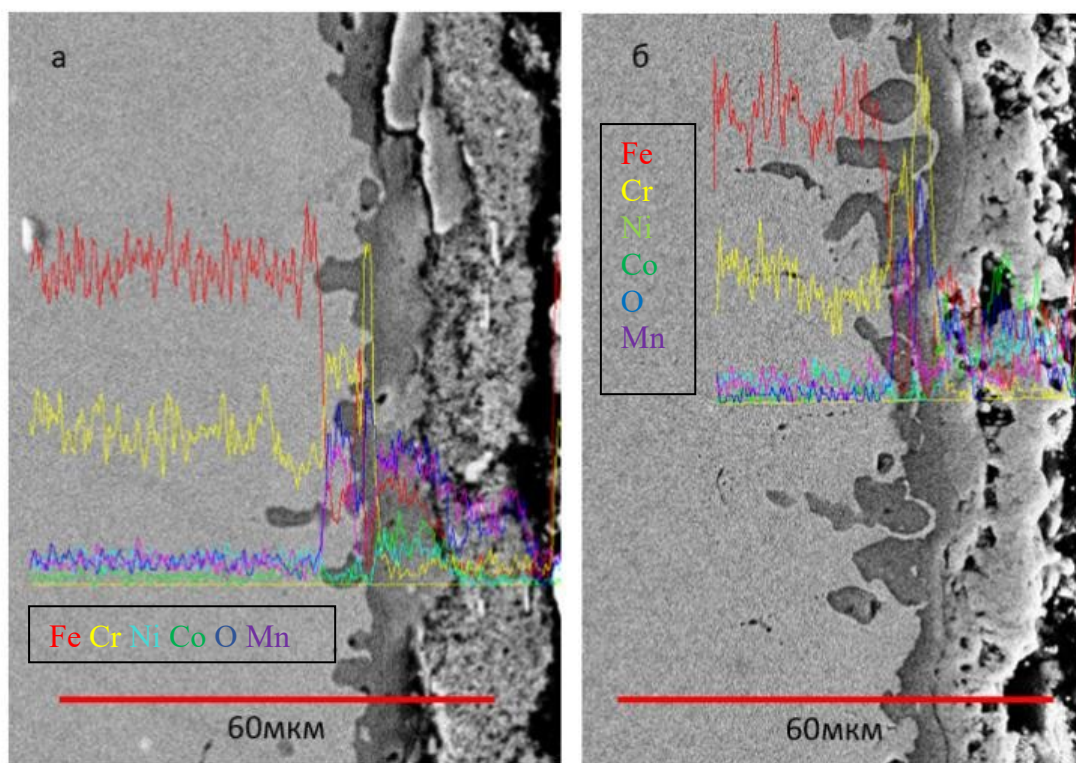


Рисунок 2. Микрофотография поперечного сечения образцов с защитным покрытием после испытаний: а) 7 мкм, б) 15 мкм.

На рисунке 2 представлены микрофотографии поперечного сечения образцов после токовых испытаний. Через 3000 ч испытаний под покрытием толщиной 7 мкм

сформировался слой оксида хрома толщиной 2 мкм, а под покрытием толщиной 15 мкм через 4000 ч испытаний сформировался слой оксида хрома толщиной 4 мкм. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа хрома в катодном материале не обнаружено, следовательно, покрытие блокирует диффузию хрома к поверхности. За счет окисления и взаимной диффузии компонентов покрытия и подложки в процессе испытаний состав покрытия с металлического Ni-Co сплава меняется на смесь оксидов состава: (Ni, Co)O, (Ni, Co, Fe)₃O₄. Вышеперечисленные оксиды являются высокопроводящими, поэтому значения сопротивления перехода токовый коллектор – катод достаточно низкие.

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.

Применение стеклополимерных композиций для герметизации трубчатых ТОТЭ

**И.В.Толстобров¹, Е.С.Широкова¹, А.И.Вепрева¹,
Д.Ю.Дубовцев¹, Н.С.Саетова^{1,2}, А.В.Кузьмин^{1,2}**

¹ФГБОУ ВО «ВятГУ», 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36
²ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская область, ул. Кутателадзе, д.18

Application of glass sealant-polymer feedstocks for tubular SOFC sealing

**I.V.Tolstobrov¹, E.S.Shirokova¹, A.I.Vepreva¹,
D.Yu.Dubovtsev¹, N.S.Saetova^{1,2}, 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: usr08669@vyatsu.ru

Несмотря на активные исследования в области коммутации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), решение ряда задач, таких как разработка методов соединения нескольких единичных трубчатых элементов в блок, остаётся сложным вопросом. Для герметизации планарных ТОТЭ применяются различные подходы, включающие создание стеклополимерных лент или нанесение герметиков на каждую пластину трафаретной печатью. Однако, эти методы не всегда подходят для коммутации трубчатых ТОТЭ из-за их трехмерной структуры, требующей придания герметику специальной формы. FDM печать является одним из самых дешевых и доступных методов создания трехмерных структур. Для осуществления процесса печати на 3D принтере требуется использование расходных материалов – стеклонаполненных филаментов. Разработка состава композитного материала «термопластичное связующее – стеклогерметик», пригодного для применения на доступных 3D принтерах, является актуальной задачей.

В ВятГУ разработан и испытан ряд составов стеклополимерных материалов с высокой степенью наполнения, позволяющий печатать малоразмерные детали сложной геометрии для герметизации трубчатых ТОТЭ. Из этих материалов изготовлен филамент для FDM печати и напечатан ряд изделий для герметизации ТОТЭ, содержащий 72 мас. % алюмосиликатного стеклогерметика состава $54,4\text{SiO}_2-13,7\text{Na}_2\text{O}-1,7\text{K}_2\text{O}-5,0\text{CaO}-12,4\text{MgO}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3-11,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,9\text{V}_2\text{O}_3$. Подобран оптимальный температурный профиль нагрева для стадий удаления органического связующего и проведения герметизации соединения между интерконнектором и единичным топливным элементом. Установлено, что в объеме стеклогерметика имеются пузыри незначительного объема и закрытые поры, не влияющие на герметичность соединения.

Таким образом, разработанный материал, состоящий из смеси «полиолефиновая матрица–стеклогерметик», подходит для 3D-печати на FDM принтере. Изделия, изготовленные из этого филамента, могут использоваться для герметизации трубчатых ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051 и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

SmartStat



Оборудование для электрохимических исследований SmartStat

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на разработке, серийном производстве и поставке современного научного оборудования для электрохимии.

Наша миссия, это обеспечение российских ученых высококачественными отечественными приборами уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря более чем 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.



Основа нашей продукции, это высокоточные потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широчайшей функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения. В нашем каталоге представлено оборудование в широком ценовом

ассортименте, различающееся по функциональности. Поставка же дополнительных комплектующих, например электрохимических ячеек и электродов для них, позволяет оборудовать законченные рабочие места, как в малых, так и крупных лабораториях или на промышленных предприятиях.

Потенциостаты SmartStat разрабатываются и собираются в России со 100% локализацией корпусных и всех электромеханических узлов. В то же время, достижение высочайших характеристик и функциональных показателей такой продукции было бы невозможно сегодня, без использования лучших электронных компонентов западного производства. Стратегическая независимость SmartStat от международных ситуаций, обеспечиваются достаточным запасом на наших складах таких комплектующих. Тактическую же гибкость и высокую скорость поставок обеспечивает обязательное наличие готовой продукции на нашем складе в Московской области.

На сегодняшний день, потенциостаты нашего производства занимают более 90% рынка в России. Во многом это заслуга четкой и слаженной работы коллектива предприятия, ориентированного на максимально быстрые и комфортные для наших клиентов поставки. Наши же научные компетенции обеспечивают оптимальное решение Ваших задач в самых разных областях электрохимии.

Высококачественное оборудование для электрохимических исследований SmartStat®

Россия, Московская область, г. Черноголовка, ул. Солнечная 6А пом. 50.

8(495)720-31-57

www.smart-stat.ru

www.potentiostat.ru

sales@smart-stat.ru



Точность и надежность управления потоками газов и жидкостей



Эффективные инструменты для водородной энергетики



Расходомеры и регуляторы расхода газа
расходы от 0,1 н.мл/мин до 600 н.м³/ч

Расходомеры и регуляторы расхода жидкости
расходы от 0,04 г/ч до 1200 кг/ч

Измерители и регуляторы давления
регулирование давления «до себя», «после себя», в объеме

Газовые системы
индивидуальное решение под каждую конкретную задачу

Применение обжимных фитингов и клапанов Российского производства для H₂ линий высокого давления

- Фитинги под водород
- Производство в Москве
- Какой металл использовать
- Другие стандарты под водород
- Запорная арматура

спикер: Калашников Алексей
+7(495) 984-41-01 (доб.105)
kalashnikov@fluid-line.ru

Арматура для газов КИП и Автоматики



Обжимные фитинги с двумя кольцами

- Хорошо на текучие среды (газы)
- Устойчиво к вибрациям
- Устойчиво к температурным перепадам
- Два обжимных кольца
- Пригодно на водород



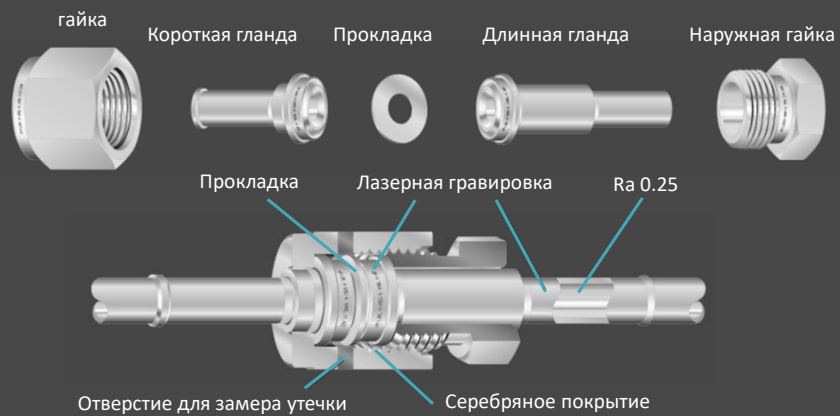


Локализация производства в Москве
 Современные корейские станки ЧПУ
 Пусконаладка специалистами из Кореи
 Курсы программирования ЧПУ

www.fluid-line.ru

FLD Fluid-Line

Фитинги ZCR (VCR) для высокой чистоты (7.0)

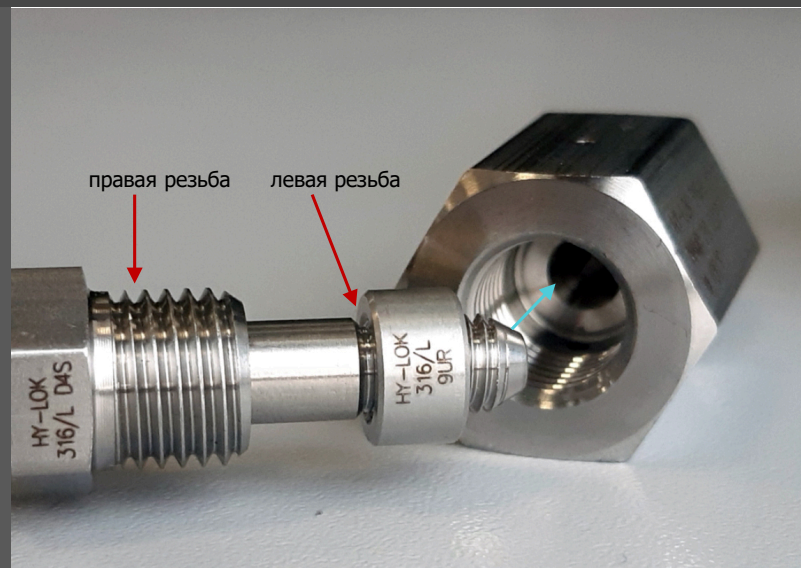


FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

ФИТИНГИ
НА
 ОЧЕНЬ
 ВЫСОКОЕ
 ДАВЛЕНИЕ



FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

Запорная и регулирующая арматура

- Шаровые краны
- Игольчатые вентили
- Мембранные клапаны
- Обратные клапаны
- Предохранительные клапаны
- Регуляторы давления, DRASTAR
- Термомассовые расходомеры



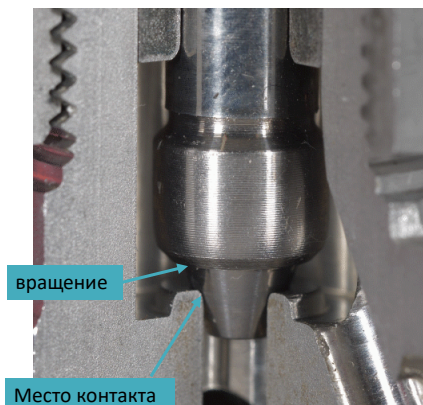
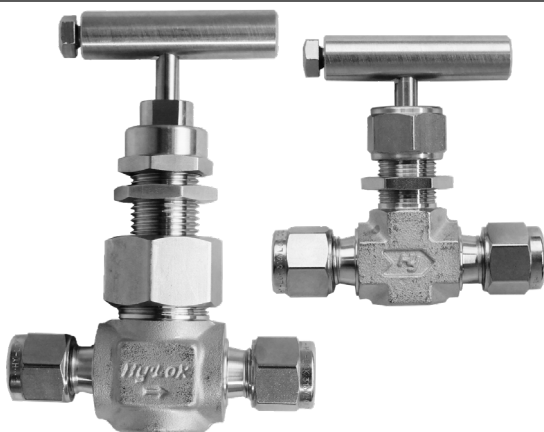
FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

Игольчатые вентили

- давление 414-690 бар
- -54.. +232°C*

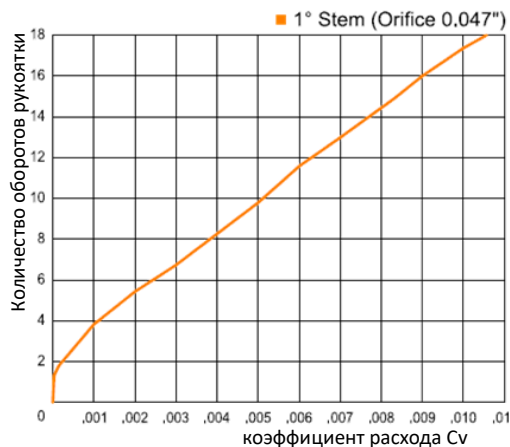


FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

Дозировочный вентиль МТ



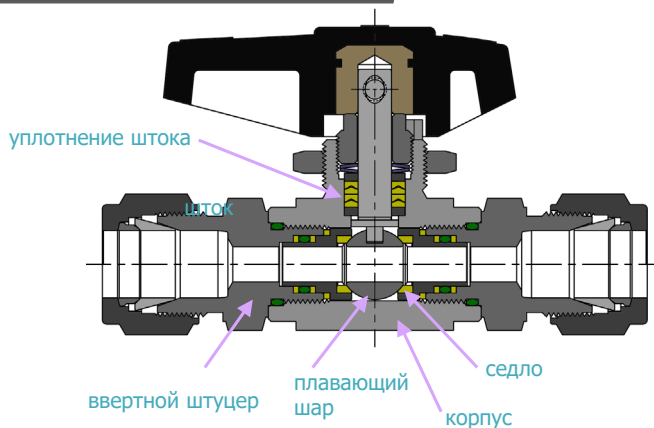
FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

CGH ball valve для водорода

- давление до 350 бар
- для водорода
- -40.. +121°C
- ДУ 4.8, 6.2 и 9.2 мм



FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

Вентили и краны на высокое давление HiFlux

- 10000-15000psi (до 1034 бар)
- 20000-60000psi (до 4136 бар)
- Температура -73.. +316°C



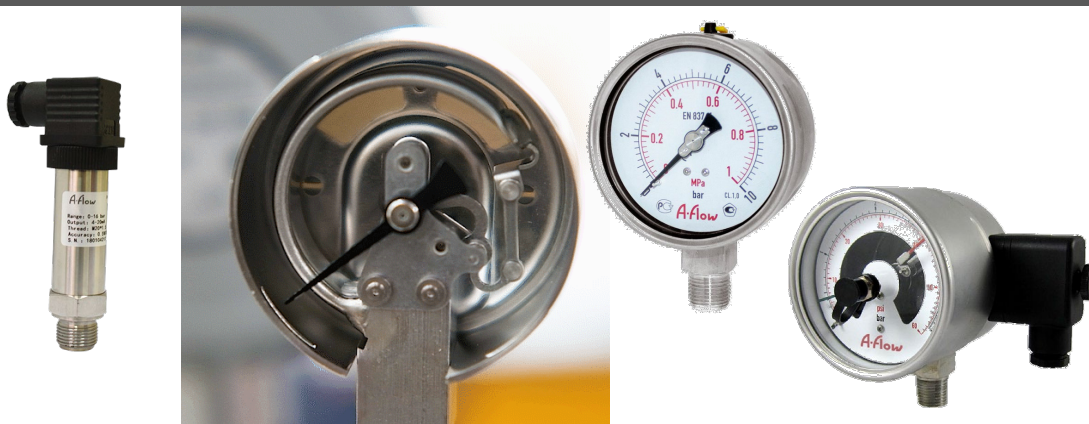
FLD Fluid-Line

www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

Средства измерения A-Flow

Прямой импорт



www.fluid-line.ru

+7 (495) 984-41-00

FLD Fluid-Line

ISBN 978-5-6045956-8-8



9 785604 595688