

Российская академия наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
физики твердого тела Российской академии наук  
Научный совет РАН по физике конденсированных сред  
Российский фонд фундаментальных исследований

**ПРОГРАММА  
ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ  
ОСНОВЕ»  
1 июля – 5 июля 2013 года**

<b>«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»</b>	
<b><u>30 июня 2013 года, воскресенье</u></b>	
<b>16<sup>00</sup> – 19<sup>00</sup></b>	<b><i>Регистрация участников Конференции Холл Института физики твердого тела РАН Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2</i></b>

<b>«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»</b>	
<b>1 июля 2013 года, понедельник</b>	
<b>8<sup>30</sup> – 9<sup>50</sup></b>	<b>Регистрация участников Конференции КОФЕ-БРЕЙК</b>
<b>9<sup>50</sup> – 10<sup>00</sup></b>	<b>Открытие конференции</b> <b>Вступительное слово директора ИФТТ РАН,</b> <b>чл.-корр. РАН В.В.Кведера</b>
<b>Mo-01</b> <b>10<sup>00</sup> – 10<sup>30</sup></b> <b>25+5</b>	<b>J. Mertens</b> <i>Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, Jülich ,Leo Brandt Straße</i> <i>D-52425 IEK-9, Geb. 09.8</i> <b>20 years SOFC in Jülich</b>
<b>Mo-02</b> <b>10<sup>30</sup> – 11<sup>00</sup></b> <b>25+5</b>	<b><u>С.С.Иванчев</u></b> <i>Санкт-Петербургский филиал Института катализа СО РАН,</i> <i>Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д. 6.</i> <b>Современные тенденции развития исследований и внедрения</b> <b>водородной энергетики и топливных элементов</b>
<b>Mo-03</b> <b>11<sup>00</sup> – 11<sup>30</sup></b> <b>25+5</b>	<b><u>Доросев С. М.<sup>1</sup>, В.В.Кулаев<sup>1</sup>, В.Ф.Чухарев<sup>1</sup>, В.А.Кириллов<sup>2</sup>,</u></b> <b><u>В.А.Собянин<sup>2</sup>, В.Г.Хорошев<sup>3</sup>, М.Ш.Денисова<sup>3</sup></u></b> <b><sup>1</sup> ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», Снежинск</b> <b>Челябинской обл., ул. Васильева, 13</b> <b><sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, проспект ак.</b> <b>Лаврентьева, 5</b> <b><sup>3</sup> ФГУП «Крыловский государственный научный центр», С.-Петербург,</b> <b>Московское шоссе, 44</b> <b>Результаты испытаний опытного образца блока батарей ТОТЭ на</b> <b>дизельном топливе</b>
<b>Mo-04</b> <b>11<sup>30</sup> – 12<sup>00</sup></b> <b>25+5</b>	<b><u>В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев, А.А. Федотов</u></b> <b><sup>1</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1</b> <b>Синтез наноструктурных электрокатализаторов методом</b> <b>магнетронно-ионного распыления платиновых металлов на</b> <b>наноуглеродный носитель</b>
<b>Mo-05</b> <b>12<sup>00</sup> – 12<sup>30</sup></b> <b>25+5</b>	<b><u>Сударев А.В.<sup>1</sup>, Конаков В.Г.<sup>2</sup></u></b> <b><sup>1</sup>ООО «Научный Центр «Керамические Двигатели» им. А.М. Бойко»<sup>1</sup>, Санкт-</b> <b>Петербург, Полюстровский пр., д. 15, корп. 2</b> <b><sup>2</sup>ООО НТЦ «Стекло и керамика», Санкт-Петербург, Полюстровский пр., д. 15,</b> <b>корп. 2</b> <b><sup>3</sup>Химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф,</b> <b>Университетский пр., д. 26</b> <b>Реализация взаимного позитивного влияния твердооксидного</b> <b>топливного элемента и микрогазотурбинной установки в составе</b> <b>гибридного двигателя при использовании молекулярных</b> <b>керамических мембран для сепарации водорода из</b> <b>высокотемпературного СО – содержащего потока</b>
<b>12<sup>30</sup> – 13<sup>55</sup></b>	<b>ОБЕД</b>
<b>Mo-06 А</b> <b>13<sup>55</sup> – 14<sup>10</sup></b> <b>15</b>	<b>Волков Евгений Витальевич</b> <b>ООО "Поликом",</b> <b>Требования к оборудованию и особенности процесса испытания</b> <b>топливных элементов</b>

Mo-06 B 14 <sup>10</sup> – 14 <sup>25</sup> 15	<b>Бредихин Иван Сергеевич</b> <i>Technoinfo Ltd</i> Методы и оборудование для анализа микроструктуры и химического состава топливных элементов.
Mo-07 14 <sup>25</sup> – 14 <sup>50</sup> 20+5	<b><u>А.С. Дипилин<sup>1</sup></u>, Eric D. Wachsman</b> <sup>1</sup> ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена, 106 <sup>2</sup> University of Maryland Energy Research Center (UMERC), USA, College Park, MD 20742-2115 Роль твердооксидных топливных элементов в стратегии развития энергетики
Mo-08 14 <sup>50</sup> – 15 <sup>15</sup> 20+5	<b><u>С.А.Гуревич</u>, В.М.Кожевин, М.В.Горохов, Д.А.Явсин, Е.И.Теруков, А.А.Томасов, О.И.Коньков</b> ФТИ им. Иоффе, г.Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26 Технологии и особенности конструкции портативного источника питания на основе воздушно-водородных топливных элементов
Mo-09 15 <sup>15</sup> – 15 <sup>40</sup> 20+5	<b><u>Сомов С. И.</u></b> Екатеринбург, ул. Энгельса, 11- 42 Состояние исследований, разработок и практического применения твердооксидных топливных элементов
<b>15<sup>40</sup> – 16<sup>00</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
Mo-10 16 <sup>00</sup> – 16 <sup>20</sup> 17+3	<b><u>С.П. Денисов<sup>1</sup></u>, <u>Д.Г. Кондратьев<sup>2</sup></u>, <u>Поспелов Б.С.<sup>2</sup></u></b> <sup>1</sup> ООО «Экоальянс», 624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., ул. Дзержинского, д.2 <sup>2</sup> ООО «ЗЭП», 624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., ул. Дзержинского, д.2 Реакторы парциального окисления метана в синтез-газ ООО «Экоальянс» для ТОТЭ.
Mo-11 16 <sup>20</sup> – 16 <sup>40</sup> 17+3	<b><u>Кораблева Е. А.</u></b> ОАО "ОНПП Технология", Обнинск Калужской области, Киевское шоссе, 15 Создание ионнопроводящей оксидной керамики для электрохимических устройств
Mo-12 16 <sup>40</sup> – 17 <sup>00</sup> 17+3	<b><u>О.В.Тиунова<sup>1</sup></u>, <u>О.Ю.Задорожная<sup>1</sup></u>, <u>Ю.К.Непочатов<sup>1</sup></u>, <u>С.И.Бредихин<sup>2</sup></u></b> <sup>1</sup> ООО «Керамик Инжиниринг», Новосибирск, Красный пр., д.220 к. 1 <sup>2</sup> ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2 Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья
Mo-13 17 <sup>00</sup> – 17 <sup>20</sup> 17+3	<b><u>А.В. Никонов</u>, В.Р. Хрустов, А.А. Боков, Д.С. Колеух</b> ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, ул.Амундсена д.106 Влияние содопантов на характеристики твердого электролита 11ScSZ
Mo-14 17 <sup>20</sup> – 17 <sup>40</sup> 17+3	<b><u>А.В. Шляхтина<sup>1</sup></u>, <u>Д.А. Белов<sup>1,2</sup></u>, <u>А.В. Кнотко<sup>2</sup></u>, <u>И.В. Колбанев<sup>1</sup></u>, <u>А.Н. Стрелецкий<sup>1</sup></u>, <u>Л.Г. Щербакова<sup>1</sup></u></b> <sup>1</sup> ИХФ РАН, Москва, ул. Косыгина 4. <sup>2</sup> Химический факультет МГУ, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Твердые электролиты ТОТЭ. Структура и проводимость твердых растворов (Ln <sub>2-x</sub> Zr <sub>x</sub> )Zr <sub>2</sub> O <sub>7+δ</sub> (Ln= Nd, Sm)
<b>17<sup>50</sup> – 19<sup>30</sup></b>	<b>Welcome Reception</b>

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ  
ОСНОВЕ»**

**2 июля 2013 года, вторник**

<b>8<sup>30</sup> – 8<sup>55</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
<b>Tue-01</b> <b>9<sup>00</sup> – 9<sup>30</sup></b> 25+5	<b><u>Гутерман В.Е.</u></b> <i>Химический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7</i> <b>Платиносодержащие электрокатализаторы для низкотемпературных топливных элементов: возможности управления разноразмерной микроструктурой</b>
<b>Tue-02</b> <b>9<sup>30</sup> – 10<sup>00</sup></b> 25+5	<b><u>Хорошев В.Г.</u></b> <i>ФГУП "Крыловский государственный научный центр", Санкт - Петербург, Московское шоссе, 44</i> <b>Разработка, изготовление и поставка опытного образца электрохимического генератора на основе высокотемпературных твердооксидных топливных элементов</b>
<b>Tue-03</b> <b>10<sup>00</sup> – 10<sup>30</sup></b> 25+5	<b><u>С.И.Бредихин</u></b> <i>ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2</i> <b>Разработка элементной базы ТОТЭ планарной конструкции в ИФТТ РАН</b>
<b>Tue-04</b> <b>10<sup>30</sup> – 10<sup>50</sup></b> 20+5	<b><u>V. Sadykov</u><sup>1,2</sup>, <u>N. Ereemeev</u><sup>1</sup>, <u>E. Sadovskaya</u><sup>1</sup>, <u>V. Belyaev</u><sup>1</sup>, <u>V. Muzykantov</u><sup>1</sup>, <u>V. Pelipenko</u><sup>1</sup>, <u>A. Bobin</u><sup>1</sup>, <u>A. Ishchenko</u><sup>1</sup>, <u>T. Krieger</u><sup>1</sup>, <u>V. Ivanov</u><sup>1</sup>, <u>Yu. Fedorova</u><sup>1</sup>, <u>N. Mezentseva</u><sup>1</sup>, <u>A. Ulikhin</u><sup>3</sup>, <u>N. Uvarov</u><sup>3</sup>, <u>Yu. Ohlupin</u><sup>3</sup>, <u>O. Bobrenok</u><sup>4</sup>, <u>E. Antipov</u><sup>5</sup>, <u>J. Mertens</u><sup>6</sup>, <u>I. C. Vinke</u><sup>6</sup>, <u>R. Steinberger</u><sup>7</sup></b> <i><sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, prosp. Akad. Lavrentieva, 5,</i> <i><sup>2</sup>Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia</i> <i><sup>3</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia</i> <i><sup>4</sup>Kutateladze Institute of Thermal Physics, 630090, Novosibirsk, Russia</i> <i><sup>5</sup>Chemical Department of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia</i> <i><sup>6</sup>Institute of Energy and Climate Research, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, Germany</i> <i><sup>7</sup>University of Birmingham, Edgbaston, B15 2TT, United Kingdom</i> <b>Нанокompозитные катоды ТОТЭ: дизайн и характеристика</b>
<b>10<sup>50</sup> – 11<sup>15</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
<b>Tue-05</b> <b>11<sup>15</sup> – 11<sup>40</sup></b> 20+5	<b><u>Шапошников Д.Ю.</u></b> <i>ООО «Эй Ти Энерджи», Москва, ул.2-ая Рошинская, д.4.</i> <i>Резидент инновационного центра «Сколково»,</i> <b>Тенденции мирового рынка оборудования на основе водород-воздушных топливных элементов с твердым электролитом</b>
<b>Tue-06</b> <b>11<sup>40</sup> – 12<sup>05</sup></b> 20+5	<b><u>Перцовский О.Е.</u></b> <i>Кластер энергоэффективных технологий, Фонд Сколково</i> <b>Механизмы поддержки инновационных проектов Фондом Сколково и текущий статус развития кластера Энергоэффективных технологий.</b>
<b>Tue-07</b> <b>12<sup>05</sup> – 12<sup>30</sup></b>	<b><u>М.А.Борик</u><sup>1</sup>, <u>А.В.Кулебякин</u><sup>1</sup>, <u>Е.Е.Ломонова</u><sup>1</sup>, <u>В.А.Мызина</u><sup>1</sup>, <u>В.Г.Артемов</u><sup>1</sup>, <u>С.П. Лебедев</u><sup>1</sup>, <u>Н.В. Пеньков</u><sup>2</sup>, <u>А.А. Волков</u><sup>1</sup></b> <i><sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН РАН, 119991, Москва,</i>

20+5	ул.Вавилова, д.38 <sup>2</sup> Институт биофизики клетки Российской академии наук (ФБУН ИБК РАН). 142290, Пущино М.О., ул. Институтская, 3. <b>Синтез и исследование монокристаллических материалов на основе диоксида циркония для ТОТЭ.</b>
<b>12<sup>30</sup> – 14<sup>00</sup></b>	<b>ОБЕД</b>
Tue-08 14 <sup>00</sup> – 14 <sup>25</sup> 20+5	<u>Д.И. Бронин</u> , <u>Б.Л. Кузин</u> , <u>Н.М. Богданович</u> , <u>С.М. Береснев</u> , <u>Д.А. Осинкин</u> ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20 <b>Единичные твердооксидные топливные ячейки с тонкослойным электролитом на несущих электродах</b>
Tue-09 14 <sup>25</sup> – 14 <sup>50</sup> 20+5	<u>И.Н.Бурмистров<sup>1</sup></u> , <u>Д.А.Азарков<sup>1</sup></u> , <u>Ю.К.Непочатов<sup>2</sup></u> , <u>О.В.Тиунова<sup>2</sup></u> , <u>О.Ю.Задорожная<sup>2</sup></u> , <u>С.И.Бредихин<sup>1</sup></u> <sup>1</sup> ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2 <sup>2</sup> ООО "Керамик Инжиниринг, Новосибирск, Красный пр., д.220 к. 1 <b>Мембранно-электродный блок электролит-поддерживающей конструкции на основе мембраны производства НЭВЗ-Керамикс.</b>
Tue-10 14 <sup>50</sup> – 15 <sup>15</sup> 20+5	<u>А.В.Шипилова<sup>1</sup></u> , <u>Н.С.Сочугов<sup>2</sup></u> , <u>А.А.Соловьев<sup>2</sup></u> , <u>А.И.Кирдяшкин<sup>3</sup></u> , <u>В.Д. Китлер<sup>3</sup></u> , <u>А.С. Мазной<sup>3</sup></u> , <u>И.В. Ионов<sup>1</sup></u> <sup>1</sup> ИСЭ СО РАН, Томск, пр. Академический, 2/3 <sup>2</sup> Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30 <sup>3</sup> Томский научный центр СО РАН, Томск, пр. Академический, 10/3 <b>Формирование твердооксидных топливных элементов на несущей Ni-Al основе</b>
Tue-11 15 <sup>15</sup> – 15 <sup>40</sup> 20+5	<u>А.И. Кирдяшкин<sup>1</sup></u> , <u>В.Д. Китлер<sup>1</sup></u> , <u>А.С. Мазной<sup>1</sup></u> , <u>А.А. Соловьёв<sup>2</sup></u> , <u>Н.С. Сочугов<sup>2</sup></u> , <u>И.В. Ионов<sup>2</sup></u> <sup>1</sup> ТНЦ СО РАН, 634021, Томск, пр.Академический, д.10/4 <sup>2</sup> ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, пр.Академический, д. 2/3 <b>Модифицирование коэффициента термического расширения Ni-Al подложек для твёрдооксидных топливных элементов</b>
<b>15<sup>40</sup> – 16<sup>00</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
Tue-12 16 <sup>00</sup> – 16 <sup>20</sup> 17+3	<u>Д.А. Азарков</u> , <u>И.Н. Бурмистров</u> , <u>Ю.С. Федотов</u> , <u>С.И. Бредихин</u> ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2 <b>Биполярные пластины для ТОТЭ планарной конструкции: конструкция, расчет и изготовление.</b>
Tue-13 16 <sup>20</sup> – 16 <sup>40</sup> 17+3	<u>Н.А.Деменева</u> , <u>С.И.Бредихин</u> ИФТТ РАН Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2 <b>Improvement of oxidation resistance of Crofer 22APU with modified surface for Solid Oxide Fuel Cell interconnects</b>
Tue-14 16 <sup>40</sup> – 17 <sup>00</sup> 17+3	<u>Е. Yu. Konysheva</u> <sup>1</sup> Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China <sup>2</sup> Research Centre Juelich, 52425 Juelich, Germany <b>Current-tailored chromium poisoning of Co-containing perovskite cathode: kinetics and mechanism</b>
Tue-15 17 <sup>00</sup> – 17 <sup>20</sup> 17+3	<u>И.Е.Курицына<sup>1</sup></u> , <u>В.В.Синицын<sup>1</sup></u> , <u>А.П.Мельников<sup>1</sup></u> , <u>Ю.С.Федотов<sup>1</sup></u> , <u>С.И.Бредихин<sup>1</sup></u> , <u>Е.В.Ципис<sup>2</sup></u> , <u>И.В.Морозов<sup>3</sup></u> , <u>А.П.Вискуп<sup>4</sup></u> , <u>В.В.Хартон<sup>3</sup></u> <sup>1</sup> ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2 <sup>2</sup> Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional

	<p><i>10, Sacavem, Portugal</i></p> <p><sup>3</sup><i>Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO, University of Aveiro, Portugal</i></p> <p><sup>4</sup><i>НИИ ФХП БГУ, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14.</i></p> <p><b>Термомеханические, транспортные и электрохимические свойства Sr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3-d</sub> как потенциального катодного материала ТОТЭ</b></p>
<b>17<sup>30</sup> – 19<sup>30</sup></b>	<b>Стендовая сессия</b>

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ  
ОСНОВЕ»**

**3 июля 2013 года, среда**

<b>8<sup>30</sup> – 8<sup>55</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
Wed-01 9 <sup>00</sup> – 9 <sup>30</sup> 25+5	<u>Хохлов А.Р.</u> Москва, Ленинские горы, МГУ, Главное здание, сектор А <b>Classical and Quantum Molecular Dynamics Modeling of Nafion Membranes</b>
Wed-02 9 <sup>30</sup> – 10 <sup>00</sup> 25+5	<u>М.Р. Тарасевич</u> ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 31 <b>Диагностика характеристик и стабильности топливных элементов с протонпроводящим электролитом</b>
Wed-03 10 <sup>00</sup> – 10 <sup>30</sup> 25+5	<u>Истомин С.Я.</u> Химический факультет МГУ, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1 <b>Катодные материалы для ТОТЭ на основе перовскитоподобных оксидов 3d-металлов</b>
Wed-04 10 <sup>30</sup> – 10 <sup>55</sup> 20+5	<u>Н.В. Лысков<sup>1</sup>, М.З. Галин<sup>1</sup>, Л.С. Леонова<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>1</sup>, Г.Н. Мазо<sup>2</sup>, С.Я. Истомин<sup>2</sup>, Е.В. Антипов<sup>2</sup></u> <sup>1</sup> ИИХФ РАН, Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д. 1 <sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3 <b>Особенности электрохимического поведения катодных материалов ТОТЭ на основе слоистых купратов</b>
<b>10<sup>55</sup> – 11<sup>15</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
Wed-05 11 <sup>15</sup> – 11 <sup>40</sup> 20+5	<u>Чернов Е. И., Чернов М. Е., Костин Л. И., Стовяга В. Н.</u> ЗАО "ЭКОН" Калужская обл., г. Обнинск, ул. Бондаренко 1. <b>Разработка технологии изготовления твёрдоэлектролитных сенсоров на основе стабилизированного диоксида циркония. Опыт и перспективы применения</b>
Wed-06 11 <sup>40</sup> – 12 <sup>05</sup> 20+5	<u>Е. Yu. Konysheva</u> <sup>1</sup> Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China <sup>2</sup> Research Centre Juelich, 52425 Juelich, Germany <b>A-site deficiency in perovskites as a new approach to enhance electrochemical and electrocatalytic activity of electrodes in fuel cells</b>
Wed-07 12 <sup>05</sup> – 12 <sup>30</sup> 20+5	<u>Шапошников Д.Ю.</u> ООО «Эй Ти Энерджи», Москва, ул.2-ая Роцинская, д.4. Резидент инновационного центра «Сколково», <b>Тенденции мирового рынка оборудования на основе водород-воздушных топливных элементов с твердым электролитом</b>
<b>12<sup>25</sup> – 14<sup>00</sup></b>	<b>ОБЕД</b>
Wed-08	<b>Ю.С.Охлупин, И.А.Старков, М.П.Попов, Н.Ф.Уваров, А.П.Немудрый</b>



14 <sup>00</sup> – 14 <sup>25</sup> 20+5	<i>ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18</i> <b>Химический обмен кислорода и диффузия кобальта при высокотемпературных фазовых переходах <math>\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}</math></b>
Wed-09 14 <sup>25</sup> – 14 <sup>45</sup> 17+3	<b><u>Ю.С.Федотов</u>, С.И.Бредихин</b> <i>ИФТТ РАН Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i> <b>Моделирование пористых электродов: принцип минимальной диссипации и учёт тока смещения.</b>
Wed-10 14 <sup>45</sup> – 15 <sup>05</sup> 17+3	<b><u>А.Ю.Строева</u><sup>1</sup>, В.П. Горелов<sup>1</sup>, А.В. Кузьмин<sup>1</sup>, В.Г. Пономарева<sup>2</sup></b> <sup>1</sup> <i>ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20</i> <sup>2</sup> <i>ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, ул. Куталадзе 18</i> <b>Влияние оксида железа на проводимость и фазовый состав перовскита <math>\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}</math></b>
Wed-11 15 <sup>05</sup> – 15 <sup>25</sup> 17+3	<b><u>А.И. Иванов</u><sup>1</sup>, Ю.А. Федотов<sup>1</sup>, Е.А. Кудренко<sup>1</sup>, Д.А. Азарков<sup>1</sup>, И.Н. Бурмистров<sup>1</sup>, В.А. Колотыгин<sup>2</sup>, Е.В. Ципис<sup>2,3</sup>, В.В. Сеницын<sup>1</sup>, С.И. Бредихин<sup>1</sup>, В.В. Хартон<sup>1,2</sup></b> <sup>1</sup> <i>ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i> <sup>2</sup> <i>Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO, University of Aveiro, Portugal</i> <sup>3</sup> <i>Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, Sacavem, Portugal</i> <b>Свойства перовскитоподобных <math>(\text{La}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-d}</math> (<math>x=0-0.35, y=0-0.05</math>) для среднетемпературных ТОТЭ</b>
15 <sup>25</sup> – 15 <sup>55</sup>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
Wed-12 15 <sup>55</sup> – 16 <sup>15</sup> 17+3	<b><u>М.А.Майзик</u>, Е.А.Кораблева, Н.Н.Саванина</b> <i>ОАО «ОНПП «Технология», Калужская обл., г.Обнинск, Киевское шоссе, 15</i> <b>Исследование физико-химических свойств композиционного материала системы <math>\text{NiO-ZrO}_2</math>.</b>
Wed-13 16 <sup>15</sup> – 16 <sup>40</sup> 20+5	<b><u>Д.В.Конев</u><sup>1</sup>, Ш.Девилье<sup>2</sup>, К.В.Лизгина<sup>1</sup>, <u>М.А.Воротынец</u><sup>1,2,3</sup></b> <sup>1</sup> <i>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка</i> <sup>2</sup> <i>ICMUB-UMR 5260 CNRS, l'Université de Bourgogne, Dijon, France</i> <sup>3</sup> <i>МГУ. химический факультет, Москва</i> <b>Новый электроактивный полимер - полипорфин кобальта и реакция восстановления кислорода на его поверхности</b>
Wed-14 16 <sup>40</sup> – 17 <sup>00</sup> 17+3	<b><u>Н.В.Смирнова</u><sup>1</sup>, А.Б. Куриганова<sup>1</sup>, Д.В. Леонтьева<sup>1</sup>, И.Н.Леонтьев<sup>2</sup></b> <sup>1</sup> <i>ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск, ул. Просвещения 132,</i> <sup>2</sup> <i>Физический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7,</i> <b>Структурные и электрокаталитические свойства Pt/C и Pt-Ni/C катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования</b> <b>Структурные и электрокаталитические свойства Pt/C и Pt-Ni/C катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования</b>
Wed-15 17 <sup>00</sup> – 17 <sup>20</sup> 17+3	<b><u>С.И.Нефедкин</u><sup>1</sup>, О.А.Холичев<sup>1</sup>, В.И.Павлов<sup>1</sup>, А.С.Богомолова<sup>1</sup>, Е.В.Герасимова<sup>2</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup></b> <sup>1</sup> <i>НИУ “МЭИ”, Москва, ул. Красноказарменная, 14</i> <sup>2</sup> <i>ИПХФ РАН, Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1</i> <b>Исследование вакуумных каталитических черней платины в топливных элементах с твердым полимерным электролитом</b>



<p>Wed-16 17<sup>20</sup> – 17<sup>40</sup> 17+3</p>	<p><i><u>Е.Н.Грибов, А.Н.Кузнецов, А.Г.Окунев</u></i> ИК СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д.5 <b>Ресурсные испытания электрокатализаторов восстановления кислорода: особенности методики</b></p>
<p>18<sup>30</sup> – 20<sup>30</sup></p>	<p><b>Банкет</b></p>

<p><b>«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»</b> <b>4 июля 2013 года, четверг</b></p>	
<p>8<sup>30</sup> – 8<sup>55</sup></p>	<p><b>КОФЕ-БРЕЙК</b></p>
<p>Thu-01 9<sup>00</sup> – 9<sup>30</sup> 25+5</p>	<p><i><u>В.А.Каргопольцев<sup>1</sup>, Ю.А.Добровольский<sup>2</sup>, О.Д.Селиванов<sup>3</sup>, С.М.Алдошин<sup>2</sup>, М.А.Погосян<sup>1</sup>, В.И.Бабкин<sup>3</sup></u></i> <sup>1</sup>ОАО «ОАК», Москва, Уланский пер., д.22, стр.1 <sup>2</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т акад. Н.Н.Семенова, д.1 <sup>3</sup>ЦИАМ им. П.И. Баранова, Москва, ул. Авиамоторная, 2 <b>Энергетические установки для авиации на основе электрохимических генераторов.</b></p>
<p>Thu-02 9<sup>30</sup> – 10<sup>00</sup> 25+5</p>	<p><i><u>А.Б. Ярославцев<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Сафронова<sup>1</sup></u></i> <sup>1</sup>ИИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31 <sup>2</sup>ИНХС РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.29 <b>Транспортные свойства гибридных мембран, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью.</b></p>
<p>Thu-03 10<sup>00</sup> – 10<sup>30</sup> 25+5</p>	<p><i><u>Ю.А.Добровольский</u></i> ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., пр-т Академика Семенова, д. 1 <b>Новые протон-проводящие материалы для электрохимических устройств</b></p>
<p>Thu-04 10<sup>30</sup> – 11<sup>00</sup> 25+5</p>	<p><i><u>Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, С.Д. Кирик, Ю.И. Аристов</u></i> <sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск Красноярский федеральный университет, г. Красноярск Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск <b>Топливные элементы на основе нанокompозитных протонных проводников с мезопористыми оксидными добавками</b></p>
<p>11<sup>00</sup> – 11<sup>20</sup></p>	<p><b>КОФЕ-БРЕЙК</b></p>
<p>Thu-05 11<sup>20</sup> – 11<sup>45</sup> 20+5</p>	<p><i><u>Л.С. Яновский, А.В. Байков, В.В. Разносчиков, И.С. Аверьков</u></i> ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, ул. Профсоюзная, 80 <b>Перспективы использования твердооксидных топливных элементов на воздушном транспорте</b></p>

<p><b>Thu-06</b>  <b>11<sup>45</sup> – 12<sup>10</sup></b>  20+5</p>	<p><b><u>А.В. Валиев<sup>1</sup>, Д.В. Кантемиров<sup>1</sup>, О.Д. Селиванов<sup>2</sup>, А.В. Левченко<sup>3</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>3</sup></u></b>  <sup>1</sup> ООО «АФМ-Серверс» Москва, Ленинградский проспект, дом 72, строение 4  <sup>2</sup> ЦИАМ им. П.И. Баранова, Москва, ул. Авиамоторная, 2  <sup>3</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т акад. Н.Н. Семенова, д.1</p> <p><b>Использование топливных элементов в беспилотных летательных аппаратах</b></p>
<p><b>Thu-07</b>  <b>12<sup>10</sup> – 12<sup>35</sup></b>  20+5</p>	<p><b><u>Иванов Р. А.</u></b>  ФГУП "Крыловский государственный научный центр", Санкт - Петербург, Московское шоссе, 44</p> <p><b>Целесообразная область применения ЭУ с ЭХГ водородно-кислородного типа в подводном судостроении</b></p>
<p><b>12<sup>35</sup> – 14<sup>00</sup></b></p>	<p><b>ОБЕД</b></p>
<p><b>Thu-08</b>  <b>14<sup>00</sup> – 14<sup>20</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>И.С. Аверьков, А.В. Байков, Л.С. Яновский</u></b>  ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, ул. Профсоюзная, 80</p> <p><b>К вопросу моделирования электрохимических процессов в твердооксидном топливном элементе.</b></p>
<p><b>Thu-09</b>  <b>14<sup>20</sup> – 14<sup>40</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>В.Б. Аваков<sup>2</sup>, В.А. Богдановская<sup>1</sup>, Е.В. Бурковский<sup>1</sup>, А.А. Дацкевич<sup>2</sup>, Б.А. Иваницкий<sup>2</sup>, А.В. Капустин<sup>2</sup>, О.В. Корчагин<sup>1</sup>, А.В. Кузов<sup>1</sup>, И.К. Ландграф<sup>2</sup>, А.Д. Модестов<sup>1</sup>, О.В. Лозовая<sup>1</sup>, М.В. Радина<sup>1</sup>, М.М. Станкевич<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>1</sup></u></b>  <sup>1</sup>ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31  <sup>2</sup>Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП Крыловский государственный научный центр, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д.6</p> <p><b>Характеристики МЭБ водородо-воздушных ТЭ с отечественными катализаторами и мембранами</b></p>
<p><b>Thu-10</b>  <b>14<sup>40</sup> – 15<sup>00</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>А.В. Байков, Н.И. Олесова</u></b>  ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, ул. Профсоюзная, 80</p> <p><b>Регулирование авиационной вспомогательной силовой установки на базе твердооксидных топливных элементов</b></p>
<p><b>Thu-11</b>  <b>15<sup>00</sup> – 15<sup>20</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>В.С. Лихоманов, О.Н. Примаченко, С.Я. Хайкин, С.С. Иванчев</u></b>  Санкт-Петербургский филиал Института катализа СО РАН, Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д. 6.</p> <p><b>Предлагаемый механизм эмульсионной сополимеризации фтормономеров при получении мембранных протонпроводящих материалов</b></p>
<p><b>15<sup>20</sup> – 15<sup>40</sup></b></p>	<p><b>КОФЕ-БРЕЙК</b></p>
<p><b>Thu-12</b>  <b>15<sup>40</sup> – 16<sup>00</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>А.Д. Модестов, М.Р. Тарасевич</u></b>  ИФХЭ РАН, 1190712, Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4.</p> <p><b>Топливный элемент с протон-проводящей мембраной на основе допированного фосфорной кислотой полибензимидазола</b></p>
<p><b>Thu-13</b>  <b>16<sup>00</sup> – 16<sup>20</sup></b>  17+3</p>	<p><b><u>Д.Ю. Разоренов, И.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, К.М. Скупов</u></b>  ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28</p> <p><b>Synthesis and Study of Polybenzimidazoles for High Temperature Fuel Cell Membranes</b></p>
<p><b>Thu-14</b></p>	<p><b><u>А. С. Ногай<sup>1</sup>, А. А. Ногай<sup>2</sup></u></b></p>

<p><b>16<sup>20</sup> – 16<sup>40</sup></b> 17+3</p>	<p><sup>1</sup>Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина Казахстан, Астана, пр. Победы, 62, <sup>2</sup>Евразийский Национальный университет им. Л. Гумилева Казахстан, Астана, ул. Мунайтпасова, 5 <b>Применение метода импедансной спектроскопии для исследования проводящих и диэлектрических свойств материалов с суперионными и дипольно-упорядоченными состояниями.</b></p>
<p><b>Thu-15</b> <b>16<sup>40</sup> – 17<sup>00</sup></b> 17+3</p>	<p><b><u>Е.С. Кравченко, Л.В. Махнач, В.В. Паньков</u></b> <i>Химический факультет БГУ, Белоруссия, Минск, ул. Ленинградская, 14</i> <b>Процессы фазообразования при синтезе электронного проводника Sr<sub>1,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>NiO<sub>4±δ</sub>.</b></p>
<p><b>17<sup>00</sup> – 21<sup>00</sup></b></p>	<p><b>Экскурсия</b></p>

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ  
ОСНОВЕ»**

**5 июля 2013 года, пятница**

<b>8<sup>30</sup> – 8<sup>55</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
<b>Fri-01</b> <b>9<sup>00</sup> – 9<sup>30</sup></b> 25+5	<b><u>Б.П.Тарасов</u></b> <i>ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д. 1</i> <b>Материалы и системы хранения водорода для питания топливных элементов</b>
<b>Fri-02</b> <b>9<sup>30</sup> – 10<sup>00</sup></b> 25+5	<b><u>М.В.Цодиков<sup>1</sup>, А.С.Федотов<sup>1</sup>, В.И. Уваров<sup>2</sup></u></b> <i><sup>1</sup>ИНХС РАН Москва просп. Ленинский, 29,</i> <i><sup>2</sup>ИСМАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 8</i> <b>Высокоактивные мембранно-каталитические конвертеры водорода и синтез-газа</b>
<b>Fri-03</b> <b>10<sup>00</sup> – 10<sup>30</sup></b> 25+5	<b><u>Окунев А.Г., Лысиков А.И., Деревщиков В.С.</u></b> <i>ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д.5</i> <b>Сорбционно-каталитический способ получения водорода для низкотемпературных топливных элементов: состояние и перспективы</b>
<b>Fri-04</b> <b>10<sup>30</sup> – 11<sup>00</sup></b> 25+5	<b><u>М.С. Власкин<sup>1</sup>, А.В. Лисицын<sup>1</sup>, Е.И. Школьников<sup>1</sup>, А.З. Жук<sup>1</sup>, А.Е. Шейндлин<sup>1</sup></u></b> <i><sup>1</sup>ОИВТ РАН, 125412, Москва, УК. Ижорская д.13, стр. 2</i> <b>Энергетическая установка на основе алюмоводного генератора водорода производительностью 10нм<sup>3</sup>/час и батареи водородно-воздушных твердополимерных топливных элементов мощностью 16 кВт-э</b>
<b>11<sup>00</sup> – 11<sup>20</sup></b>	<b>КОФЕ-БРЕЙК</b>
<b>Fri-05</b> <b>11<sup>20</sup> – 11<sup>45</sup></b> 20+5	<b><u>Н.Я. Дьянкова, Н.В. Лапин</u></b> <i>ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, ул.Академика Осипьяна, д.6</i> <b>Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализаторами на основе оксидов переходных металлов</b>
<b>Fri-06</b> <b>11<sup>45</sup> – 12<sup>10</sup></b> 20+5	<b><u>В.И.Богдан<sup>1,2</sup>, А.Н.Каленчук<sup>2,1</sup>, Л.М.Кустов<sup>1,2</sup></u></b> <i><sup>1</sup>ИОХ РАН, Москва, просп. Ленинский (дублер), 47</i> <i><sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова»</i> <b>Химические системы хранения водорода для энергоустановок</b>
<b>12<sup>10</sup> – 12<sup>30</sup></b>	<b>Заккрытие конференции</b>

Российская академия наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твердого тела Российской академии наук  
Научный совет РАН по физике конденсированных сред  
Российский фонд фундаментальных исследований

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И  
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ  
НА ИХ ОСНОВЕ»

**Сборник тезисов**

1 июля – 5 июля 2013 года

Черноголовка

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого  
тела Российской академии наук

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

*01 июля – 05 июля 2013 года  
Черноголовка, Россия.*

*Программный и организационный комитет:*

**Сопредседатели**

**С.И.Бредихин** – д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Ю.А.Добровольский** - д.х.н. ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

**Члены Программного комитета**

**В.Б. Аваков** – ЦНИИ СЭТ, г. Санкт-Петербург, Россия

**А.Н.Андрианов** – ЗАО «ТВЭЛ», г.Москва, Россия

**Е.В. Антипов** – чл.-корр. РАН Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия

**А.Г. Забродский** - член-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

**Ю.П. Зайков** - д.х.н. ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**В.В. Иванов** – член-корр. РАН, ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**В.А. Каргопольцев** – д.т.н. НТЦ ОАК, Москва, Россия

**В.Л. Кожевников** – член-корр. РАН, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**Mihails Kusnezoff** - Fraunhofer IKTS, Dresden, Germany

**А.В. Луковников** – д.т.н. ЦИАМ им П.И. Баранова, Москва, Россия

**В.А. Садыков** – д.х.н., ИК им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск, Россия.

**А.С.Стихин** – ООО «Завод электрохимических преобразователей», г.Новоуральск, Россия

**М.Р. Тарасевич** – д.х.н., ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

**Е.И. Теруков** - д.ф.-м.н., ФТИ им.А.Ф.Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

**Н.Ф. Уваров** – д.х.н., ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

**В.Н. Фатеев** – д.х.н., НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва, Россия

**Vladislav Kharton** – University of Aveiro, Portugal

**А.Р. Хохлов** – академик, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**В.Ф. Чухарев** – к.т.н, РФЯЦ ВНИИТФ им. Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Россия

**Л.С.Яновский** - д.т.н. ЦИАМ им П.И. Баранова, Москва, Россия

**А.Б. Ярославцев** - член-корр. РАН, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия

**Оргкомитет**

**Сопредседатели**

**С.И.Бредихин** – д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Ю.А.Добровольский** - д.х.н. ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

**Члены Оргкомитета**

**Д.А.Агарков** - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**И.Н.Бурмистров** – к.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Н.В.Деменева** - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**А.В.Левченко** – к.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

**И.Е.Курицына** - ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Е.С.Хромова** - ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

<b>Устные доклады</b>	<b>10</b>
Оглавление	<u>3</u>
<u>С.С.Иванчев</u> <b>Современные тенденции развития исследований и внедрения водородной энергетики и топливных элементов</b>	<u>10</u>
<u>Доросев С. М., В.В.Кулаев, В.Ф.Чухарев, В.А.Кириллов, В.А.Собянин, В.Г.Хорошев, М.Ш.Денисова</u> <b>Опытный образец электрохимического генератора на основе твёрдооксидных топливных элементов и конвертора-преобразователя дизельного топлива</b>	<u>11</u>
<u>В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев, А.А. Федотов</u> <b>Синтез наноструктурных электрокатализаторов методом магнетронно-ионного распыления платиновых металлов на наноуглеродный носитель</b>	<u>12</u>
<u>Сударев А.В. , Конаков В.Г.<sup>2</sup></u> <b>Реализация взаимного позитивного влияния твердооксидного топливного элемента и микрогазотурбинной установки в составе гибридного двигателя при использовании молекулярных керамических мембран для сепарации водорода из высокотемпературного СО – содержащего потока</b>	<u>13</u>
<u>Иванов Р. А.</u> <b>Целесообразная область применения ЭУ с ЭХГ водородно-кислородного типа в подводном судостроении</b>	<u>15</u>
<u>А.С. Липилин, Eric D. Wachsmann</u> <b>Роль твердооксидных топливных элементов в стратегии развития энергетики</b>	<u>17</u>
<u>С.А.Гуревич, В.М.Кожевин, М.В.Горохов, Д.А.Явсин, Е.И.Теруков, А.А.Томасов, О.И.Коньков</u> <b>Технологии и особенности конструкции портативного источника питания на основе воздушно-водородных топливных элементов</b>	<u>19</u>
<u>Сомов С. И.</u> <b>Состояние исследований, разработок и практического применения твердооксидных топливных элементов</b>	<u>20</u>
<u>С.П. Денисов, Д.Г. Кондратьев<sup>2</sup></u> <b>Реакторы парциального окисления метана в синтез-газ ООО «Экоальянс» для ТОТЭ.</b>	<u>21</u>
<u>Кораблева Е. А.</u> <b>Создание ионнопроводящей оксидной керамики для электрохимических устройств</b>	<u>23</u>
<u>О.В.Тиунова, О.Ю.Задорожная, Ю.К.Непочатов, С.И.Бредихин</u> <b>Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья</b>	<u>25</u>
<u>А.В. Никонов, В.Р. Хрустов, А.А. Боков, Д.С. Колеух</u> <b>Влияние содопантов на характеристики твердого электролита 11ScSZ</b>	<u>27</u>
<u>А.В. Шляхтина, Д.А. Белов, А.В. Кнотко, И.В. Колбанев, А.Н. Стрелецкий, Л.Г. Щербакова</u> <b>Твердые электролиты ТОТЭ. Структура и проводимость твердых растворов <math>(Ln_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+\delta}</math> (Ln=Nd, Sm)</b>	<u>28</u>
<u>Гутерман В.Е.</u> <b>Платиносодержащие электрокатализаторы для низкотемпературных топливных элементов: возможности управления разноразмерной микроструктурой</b>	<u>29</u>



<u>Хорошев В.Г.</u> Разработка, изготовление и поставка опытного образца электрохимического генератора на основе высокотемпературных твердооксидных топливных элементов	<u>30</u>
<u>С.И.Бредихин</u> Разработка элементной базы ТОТЭ планарной конструкции в ИФТТ РАН	<u>34</u>
<u>V. Sadykov, N. Ereemeev, E. Sadovskaya, V. Belyaev, V. Muzykantov, V. Pelipenko, A. Bobin, A. Ishchenko, T. Krieger, V. Ivanov, Yu. Fedorova, N. Mezentseva, A. Ulikhin, N. Uvarov, Yu. Ohlupin, O. Bobrenok, E. Antipov, J. Mertens, I. C. Vinke, R. Steinberger</u> Нанокompозитные катоды ТОТЭ: дизайн и характеристика	<u>35</u>
<u>Шапошников Д.Ю.</u> Тенденции мирового рынка оборудования на основе водород-воздушных топливных элементов с твердым электролитом	<u>37</u>
<u>М.А.Борик, А.В.Кулебякин, Е.Е.Ломонова, В.А.Мызина, В.Г.Артемов, С.П. Лебедев, Н.В. Пеньков, А.А. Волков</u> Синтез и исследование монокристаллических материалов на основе диоксида циркония для ТОТЭ.	<u>39</u>
<u>Д.И. Бронин, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, С.М. Береснев, Д.А. Осинкин</u> Единичные твердооксидные топливные ячейки с тонкослойным электролитом на несущих электродах	<u>40</u>
<u>И.Н.Бурмистров, Д.А.Агарков, Ю.К.Непочатов, О.В.Тиунова, О.Ю.Задорожная, С.И.Бредихин</u> Мембранно-электродный блок электролит-поддерживающей конструкции на основе мембраны производства НЭВЗ-Керамикс.	<u>41</u>
<u>А.В.Шипилова, Н.С.Сочугов, А.А.Соловьев, А.И.Кирдяшкин, В.Д. Китлер, А.С. Мазной, И.В. Ионов</u> Формирование твердооксидных топливных элементов на несущей Ni-Al основе	<u>43</u>
<u>А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, А.С. Мазной, А.А. Соловьёв, Н.С. Сочугов, И.В. Ионов</u> Модифицирование коэффициента термического расширения Ni-Al подложек для твердооксидных топливных элементов	<u>45</u>
<u>Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ю.С. Федотов, С.И. Бредихин</u> Биполярные пластины для ТОТЭ планарной конструкции: конструкция, расчет и изготовление.	<u>46</u>
<u>Н.А.Деменова, С.И.Бредихин</u> Improvement of oxidation resistance of Crofer 22APU with modified surface for Solid Oxide Fuel Cell interconnects	<u>48</u>
<u>E. Yu. Konysheva</u> Current-tailored chromium poisoning of Co-containing perovskite cathode: kinetics and mechanism	<u>49</u>
<u>И.Е.Курицына, В.В.Синицын, А.П.Мельников, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин, Е.В.Ципис, И.В.Морозов, А.П.Вискуп, В.В.Хартон</u> Термомеханические, транспортные и электрохимические свойства $Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-d}$ как потенциального катодного материала ТОТЭ	<u>51</u>
<u>М.Р. Тарасевич</u> Диагностика характеристик и стабильности топливных элементов с протонпроводящим электролитом	<u>52</u>
<u>Истомин С.Я.</u> Катодные материалы для ТОТЭ на основе перовскитоподобных оксидов 3d-металлов	<u>53</u>
<u>Н.В. Лысков, М.З. Галин, Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский, Г.Н. Мазо, С.Я. Истомин, Е.В. Антипов</u> Особенности электрохимического поведения катодных материалов ТОТЭ на основе слоистых купратов	<u>54</u>

<u>А.П.Мельников, С.И.Бредихин, С.Я. Истомин, Г.Н. Мазо, Е.В.Антипов.</u> <b>Электрохимические характеристики среднетемпературных топливных элементов планарной конструкции с катодами на основе сложных оксидов <math>\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4</math> и <math>\text{Pr}_2\text{CuO}</math></b>	<b><u>55</u></b>
<u>Е. Yu. Konyshева</u> <b>A-site deficiency in perovskites as a new approach to enhance electrochemical and electrocatalytic activity of electrodes in fuel cells</b>	<b><u>57</u></b>
<u>Чернов Е. И., Чернов М. Е., Костин Л. И., Стовпяга В. Н.</u> <b>Разработка технологии изготовления твёрдоэлектролитных сенсоров на основе стабилизированного диоксида циркония. Опыт и перспективы применения</b>	<b><u>59</u></b>
<u>Ю.С.Охлупин, И.А.Старков, М.П.Попов, Н.Ф.Уваров,</u> <u>А.П.Немудрый</u> <b>Химический обмен кислорода и диффузия кобальта при высокотемпературных фазовых переходах <math>\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b><u>61</u></b>
<u>Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин</u> <b>Моделирование пористых электродов: принцип минимальной диссипации и учёт тока смещения.</b>	<b><u>63</u></b>
<u>А.Ю.Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, В.Г. Пономарева</u> <b>Твердые электролиты на основе <math>\text{HfO}_2</math>: высокая проводимость и перспективы применения</b>	<b><u>64</u></b>
<u>А.И. Иванов, Ю.А. Федотов, Е.А. Кудренко, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, В.В. Сеницын, С.И. Бредихин, В.В. Хартон</u> <b>Свойства перовскитоподобных <math>(\text{La}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-d}</math> (<math>x=0-0.35</math>, <math>y=0-0.05</math>) для среднетемпературных ТОТЭ</b>	<b><u>65</u></b>
<u>М.А.Майзик, Е.А.Кораблева, Н.Н.Саванина</u> <b>Исследование физико-химических свойств композиционного материала системы <math>\text{NiO-ZrO}_2</math>.</b>	<b><u>67</u></b>
<u>Д.В.Конев, Ш.Девилье, К.В.Лизгина, М.А.Воротынцев</u> <b>Новый электроактивный полимер - полипорфин кобальта и реакция восстановления кислорода на его поверхности</b>	<b><u>68</u></b>
<u>Н.В.Смирнова, А.Б. Куриганова, Д.В. Леонтьева, И.Н.Леонтьев</u> <b>Структурные и электрокаталитические свойства <math>\text{Pt/C}</math> и <math>\text{Pt-Ni/C}</math> катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования</b>	<b><u>70</u></b>
<u>С.И.Нефедкин, О.А.Холичев, В.И.Павлов, А.С.Богомолова, Е.В.Герасимова,</u> <u>Ю.А. Добровольский</u> <b>Исследование вакуумных каталитических черней платины в топливных элементах с твердым полимерным электролитом</b>	<b><u>72</u></b>
<u>Е.Н.Грибов, А.Н.Кузнецов, А.Г.Окунев</u> <b>Ресурсные испытания электрокатализаторов восстановления кислорода: особенности методики</b>	<b><u>73</u></b>
<u>В.А.Каргопольцев, Ю.А.Добровольский, О.Д.Селиванов, С.М.Алдошин, М.А.Погосян, В.И.Бабкин</u> <b>Энергетические установки для авиации на основе электрохимических генераторов.</b>	<b><u>74</u></b>
<u>А.Б. Ярославцев, Е.Ю. Сафронова</u> <b>Транспортные свойства гибридных мембран, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью.</b>	<b><u>76</u></b>
<u>Н.Ф. Уваров, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, С.Д. Кирик, Ю.И. Аристов</u> <b>Топливные элементы на основе нанокompозитных протонных проводников с мезопористыми оксидными добавками</b>	<b><u>78</u></b>

Л.С. Яновский, А.В. Байков, <u>В.В. Разносчиков</u> , И.С. Аверьков <b>Перспективы использования твердооксидных топливных элементов на воздушном транспорте</b>	<u>79</u>
<u>А.В. Валиев</u> , Д.В. Кантемиров, О.Д. Селиванов, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский <b>Использование топливных элементов в беспилотных летательных аппаратах</b>	<u>80</u>
<u>И.С. Аверьков</u> , А.В. Байков, Л.С. Яновский <b>К вопросу моделирования электрохимических процессов в твердооксидном топливном элементе.</b>	<u>81</u>
В.Б. Аваков, В.А. Богдановская, Е.В. Бурковский, А.А. Дацкевич, Б.А. Иваницкий, А.В. Капустин, О.В. Корчагин, А.В. Кузов, И.К.Ландграф, А.Д. Модестов, О.В. Лозовая, М.В. Радина, М.М.Станкевич, М.Р. Тарасевич <b>Характеристики МЭБ водородо-воздушных ТЭ с отечественными катализаторами и мембранами</b>	<u>83</u>
<u>А.В. Байков</u> , Н.И. Олесова <b>Регулирование авиационной вспомогательной силовой установки на базе твердооксидных топливных элементов</b>	<u>85</u>
<u>В.С. Лихоманов</u> , О.Н. Примаченко, С.Я. Хайкин, С.С. Иванчев <b>Предлагаемый механизм эмульсионной сополимеризации фтормономеров при получении мембранных протонпроводящих материалов</b>	<u>86</u>
<u>А.Д. Модестов</u> , М.Р. Тарасевич <b>Топливный элемент с протон-проводящей мембраной на основе допированного фосфорной кислотой полибензимидазола</b>	<u>88</u>
<u>Д.Ю. Разоренов</u> , И.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, К.М. Скупов <b>Synthesis and Study of Polybenzimidazoles for High Temperature Fuel Cell Membranes</b>	<u>89</u>
<u>А.С. Ногай</u> , А.А. Ногай <b>Применение метода импедансной спектроскопии для исследования проводящих и диэлектрических свойств материалов с суперионными и дипольно-упорядоченными состояниями.</b>	<u>91</u>
<u>Е.С. Кравченко</u> , Л.В. Махнач, В.В. Паньков <b>Процессы фазообразования при синтезе электрон-ионного проводника <math>Sr_{1,5}Nd_{0,5}NiO_{4\pm\delta}</math>.</b>	<u>93</u>
<u>Б.П.Тарасов</u> <b>Материалы и системы хранения водорода для питания топливных элементов</b>	<u>95</u>
<u>М.В.Цодиков</u> , А.С.Федотов, В.И. Уваров <b>Высокоактивные мембранно-каталитические конвертеры водорода и синтез-газа</b>	<u>97</u>
<u>Окунев А.Г.</u> , Лысиков А.И., Деревщиков В.С. <b>Сорбционно-каталитический способ получения водорода для низкотемпературных топливных элементов: состояние и перспективы</b>	<u>98</u>
<u>М.С. Власкин</u> , А.В. Лисицын, Е.И. Школьников, А.З. Жук <sup>1</sup> , А.Е. Шейндлин <b>Энергетическая установка на основе алюмоводного генератора водорода производительностью 10нм<sup>3</sup>/час и батареи водородно-воздушных твердополимерных топливных элементов мощностью 16 кВт-э</b>	<u>99</u>
Н.Я. Дьянкова, Н.В. Лапин <b>Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализаторами на основе оксидов переходных металлов</b>	<u>101</u>
<u>В.И.Богдан</u> , А.Н.Каленчук, Л.М.Кустов <b>Химические системы хранения водорода для энергоустановок</b>	<u>102</u>

<b>Стендовые доклады</b>	<b>103</b>
<u>И.В.Ионов, Н.С. Сочугов, А.А.Соловьев, А.Н.Ковальчук, А.В.Шипилова</u> <b>Формирование Ni-YSZ анода методом реактивного магнетронного осаждения</b>	<b><u>103</u></b>
<u>З.А. Михайловская, Е.С. Буянова, С.А. Петрова, В.М. Жуковский</u> <b>Одномерные кислород-ионные проводники на базе низкосимметричных молибдатов висмута <math>Bi_{26}Mo_{10}O_{69}</math>.</b>	<b><u>105</u></b>
<u>Д.А.Осинкин, Бронин Д.И., Береснев С.М., de Haart В., Mertens J., Steinberger-Wilckens R.</u> <b>Деградация электропроводности несущих Ni-YSZ анодов во времени</b>	<b><u>107</u></b>
<u>М. Поротникова, М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.С. Фарленков, Д.А.Медведев, И.Ю. Ярославцев, А.А. Панкратов, Э.Х. Курумчин</u> <b>Деградация катодного материала 40об.%LSM64–60об.%10YSZ</b>	<b><u>108</u></b>
<u>Е.П. Антонова, Д.И. Бронин</u> <b>Поляризационное сопротивление Pt электродов в контакте с <math>La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}</math> в атмосфере со свободным кислородом</b>	<b><u>110</u></b>
<u>С.В. Федоров, В.В. Белоусов, Н.В. Лысков</u> <b>Новый композитный катодный материал <math>ZrV_2O_7 + (20, 30, 40)</math> мольн.% <math>V_2O_5</math> для ТОТЭ на основе YSZ</b>	<b><u>112</u></b>
<u>В.В.Середа, Д.С.Цветков, А.Ю.Зуев</u> <b>Дефектная структура и химическое расширение <math>La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}</math></b>	<b><u>114</u></b>
<u>Боков А.А., Никонов А.В.</u> <b>Характеристики функционально-градиентного катода на основе <math>La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}</math> в контакте с двухслойным электролитом GDC/ScSZ</b>	<b><u>116</u></b>
<u>Д.И. Бронин, Л.А. Исупова, И.Ю. Ярославцев, Н.М. Богданович, Т.А.Демьяненко</u> <b>Оксидные электроды на основе <math>LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3</math> и Ln-Ni-Fe-O, где Ln – смесь лантаноидов мишметалла</b>	<b><u>117</u></b>
<u>О.С.Каймиева, М.В.Морозова, Е.С.Буянова</u> <b>Синтез и характеристики твердых растворов <math>La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}</math></b>	<b><u>118</u></b>
<u>Иванов И.Л., Цветков Д.С., Цветкова Н.С., Малышкин Д.А., Зуев А.Ю.</u> <b>Двойные перовскиты состава <math>PrBaCO_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}</math> (<math>x=0; 0.2</math>) как перспективные катодные материалы среднетемпературных топливных элементов</b>	<b><u>119</u></b>
<u>S. Pavlova, T. Kharlamova, Y. Bepalko, T. Krieger, V. Sadykov, Y. Chesalov, A. Ulihin, N. Uvarov</u> <b>Structural and transport properties of doped lanthanum molybdates – oxide ion conductors for IT SOF</b>	<b><u>120</u></b>
<u>А.С.Колчина, А.Ф.Вяткин, В.Т.Волков, В.Г.Еременко, Ю.А.Касумов</u> <b>Термическая обработка водородосепарирующих тонких пленок на основе палладия и ее влияние на сформированную микроструктуру.</b>	<b><u>122</u></b>
<u>А.С.Неустроев, Д.М.Захарьевич</u> <b>Проводимость мелкодисперсных оксидов поверхностно-модифицированных дигидрофосфатом калия.</b>	<b><u>124</u></b>
<u>Н.В.Глебова, А.А.Нечитайлов</u> <b>Влияние вида УНТ на электрохимическую деградацию электродного материала системы a-C-Pt + УНТ</b>	<b><u>126</u></b>

<u>В.В.Гринько</u> , Н.В.Лапин <b>Низкотемпературный реформинг этанола в микроканальном реакторе</b>	<u>128</u>
<u>М.Х. Балапанов</u> , М.К. Боева, Л.А. Салихова, А.С. Ногай <b>Синтез и электропроводность кислородных проводников <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math>, <math>Ca_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math>, <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math></b>	<u>130</u>
<u>В.С.Бежок</u> , Н.В.Лапин <b>Катализаторы Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO для низкотемпературного реформинга этанола</b>	<u>132</u>
<u>А.В.Шляхтина</u> , Е.А. Нестерова, О.К.Карягина, Л.Г.Щербакова <b>Синтез анодных материалов со структурой пирохлора 3+/4+: переменновалентные катионы (Ce, Pr, Nb) в решетке пирохлоров <math>A^{3+}_2B^{4+}_2O_7</math></b>	<u>133</u>
<u>В.В.Сальников</u> <b>Изучение проводимости <math>Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_{2-\delta}</math> методом импеданс спектроскопии</b>	<u>134</u>
<u>В.К.Гильдерман</u> , Б. Д. Антонов <b>Электрофизические свойства катодных материалов <math>(Pr_xLa_{1-x})_{1.85}Sr_{0.15}Ni_{0.9}Me_{0.1}O_4</math> (<math>X=0,0;0,1;0,5;0,9</math> и 1, Me = Fe, Co, Cu )</b>	<u>136</u>
А.Л. Гаврилюк, Д.А. Осинкин, Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин <b>Вычисление характерных частот релаксации из импедансных спектров методом DRT</b>	<u>138</u>
<u>Yu.M.Baikov<sup>1</sup></u> , E.I.Nikuln, B.T.Melekh, M.E.Kompan <b>Electrochemically active heterostructures for low-power sources at low temperature range (230 – 400 K) without noble metals: solid protonics KOH.nH<sub>2</sub>O and electrodes of IV groups (C, Si, Ge, Sn).</b>	<u>139</u>
<u>И.В. Эльманович</u> , Д.О. Коломыткин, М.С. Кондратенко <b>Активные слои электродов топливных элементов с протонообменной мембраной, полученные нанесением на каталитический материал пленок фторполимера из растворов в ск CO<sub>2</sub>.</b>	<u>141</u>
<u>М. С. Кондратенко</u> , И. И. Пономарев, М. О. Галлямов, Д. Ю. Разоренов <b>Композитные цирконийсодержащие полибензимидазольные матрицы для среднетемпературных топливных элементов</b>	<u>143</u>
<u>А.А. Мурашкина</u> , Д.А. Медведев, А.К. Демин <b>Проводимость твердооксидных протонных электролитов в H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> атмосферах.</b>	<u>145</u>
<u>Е.Г. Калинина</u> , Н.А. Лютягина, А.П. Сафронов <b>Применение дезагрегированных суспензий нанопорошков на основе ZrO<sub>2</sub> для электрофоретического нанесения тонких пленок электролита ТОТЭ</b>	<u>147</u>
<u>Л.Э.Шмуклер</u> , Нгуен Ван Тхык, Ю.А.Фадеева, Л.П.Сафонова <b>Влияние межмолекулярных взаимодействий на электропроводность протон-проводящих гелевых электролитов.</b>	<u>149</u>
<u>Н.Н. Биккулова</u> , М.К. Боева, Ю.М. Степанов, Р.Ф. Курбангулов <b>Физико-химические основы синтеза мелкокристаллических оксидов</b>	<u>151</u>
<u>Н.В.Глебова</u> , А.А.Нечитайлов <b>О механизме влияния кислородно-модифицированных УНТ на кинетику электровосстановления кислорода на платине</b>	<u>153</u>

<b>Баклан В.Ю. ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ</b>	<b><u>155</u></b>
<b>А.З. Жук, Б.В. Клейменов, В.П. Захаров, А.Ю. Чурсин Изменение состава и физико-химических свойств щелочного электролита в процессе анодного растворения алюминия в воздушно-алюминиевых топливных элементах.</b>	<b><u>157</u></b>
<b>М.А.Борик, М.А.Вишнякова, Е.Е.Ломонова, В.А.Мызина, В.А.Панов, А.А.Соболь, В.Г. Артемов, С.П. Лебедев, Н.В. Пеньков, А.А. Волков Выращивание и исследование монокристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия.</b>	<b><u>159</u></b>
<b>Е. Sanginov, E. Zolotukhina, Yu. Dobrovolsky, D. Shaposhnikov Self-humidifying platinum- Nafion composite membranes for PEFCs</b>	<b><u>160</u></b>
<b>Е.У. Gerasimova, А. А. Belmesov, Е, V. Zolotukhina, Yu. А. Dobrovolsky Size effect in Pt/CNF composite materials for H<sub>2</sub> potentiometric sensors.</b>	<b><u>161</u></b>
<b>А.Ю.Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, Панкратов А.А. Синтез и свойства пленок протонного электролита La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>ScO<sub>3</sub></b>	<b><u>163</u></b>
<b>А.Ю.Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, В.Г. Пономарева Влияние оксида железа на структуру и свойства протонного электролита La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>ScO<sub>3</sub></b>	<b><u>164</u></b>

## Современные тенденции развития исследований и внедрения водородной энергетики и топливных элементов

**С.С.Иванчев**

*Санкт-Петербургский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д. 6.*

За 10 лет, прошедшие с момента подписания соглашения о содружестве между Европейским сообществом и США по стратегии развития и внедрения концепции по водородной энергетике и топливным элементам произошли существенные сдвиги в реализации концепции соглашения.

Они обобщены в обзоре «Промышленность топливных элементов 2012», подготовленном ведущей организацией по информации в области водородной энергетике и топливных элементов – «Fuel Cell Today».

В нашем сообщении в краткой форме будут отмечены основные достижения за эти годы по внедрению топливных элементов (ТЭ) с учетом типа ТЭ, направлений их использования (стационарные, портативные и ТЭ для транспортных средств), мощности энергосистем на их основе и географические зоны, проявившие наибольшую активность в этих достижениях.

Результаты, полученные за последние годы, оказались довольно неожиданными. Лидером по внедрению топливных элементов (независимо от мощности и типа ТЭ) в последние годы выдвинулся азиатский регион, опередивший Северную Америку. Если говорить о распространении ТЭ различного типа, ведущую строку занимают ТЭ с использованием полимерных протонопроводящих мембран, и только в случае стационарных источников тока по уровню внедрения их почти достигают ТЭ на основе карбонатно-расплавленных ТЭ.

Основной причиной, существенно тормозящей внедрение ТЭ и водородной энергетике является высокая стоимость производимой ТЭ мощности. Особенно это важно для внедрения ТЭ в транспорте, где стоимость производимого kW должна быть не выше, чем в двигателях внутреннего сгорания.

В связи с этим анализируются достижения по совершенствованию технологии получения полимерных протонопроводящих мембран для ТЭ, характеризующиеся улучшенной экономикой, безопасностью и длительностью стабильной работы в оптимальных для эксплуатации температурных условиях.

Особое внимание уделяется возможностям использования в ТЭ перфторированных протонопроводящих мембран типа Nafion. Несомненные успехи достигнуты в совершенствовании новой технологии их получения, обеспечения безопасности и экономической эффективности процесса.

Интерес и надежда связываются с перфторированными мембранами с укороченными ответвлениями, содержащими сульфогруппы (Aquivion и др.), имеющие улучшенные водоудерживающие свойства и способные работать до температуры 130оС.

Предложен анализ использования новых решений в этой области.



Опытный образец электрохимического генератора на основе твёрдооксидных топливных элементов и конвертора-преобразователя дизельного топлива

**С.М.Доросев<sup>1</sup>, В.В.Кулаев<sup>1</sup>, В.Ф.Чухарев<sup>1</sup>, В.А.Кириллов<sup>2</sup>, В.А.Собянин<sup>2</sup>, В.Г.Хорошев<sup>3</sup>, М.Ш.Денисова<sup>3</sup>**

*1 ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина» 456770, г. Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, 13,*

*2 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 5*

*3 ФГУП «Крыловский государственный научный центр», 196158, С.-Петербург, Московское шоссе, 44*

В докладе приведены основные результаты исследований по разработке и стендовым испытаниям опытного образца электрохимического генератора на основе ТОТЭ мощностью 500 Вт и конвертора-преобразователя дизельного топлива: выбор типа конверсии дизельного топлива в синтез-газ; технологическая схема конвертора преобразователя дизельного топлива, результаты лабораторных исследований процесса конверсии дизельного топлива, разработки и испытаний ЭХГ на основе ТОТЭ мощностью 500 Вт, комплексных испытаний опытного образца ЭХГ на ТОТЭ и конвертора-преобразователя дизельного топлива.

В результате выполненных работ продемонстрирована работа опытного образца электрохимического генератора на основе ТОТЭ на продуктах конверсии дизельного топлива.

Работа выполнялась по заказу ФГУП «Крыловский государственный научный центр» г. Санкт-Петербург в период 2009-2011 г.г.

## Синтез наноструктурных электрокатализаторов методом магнетронно-ионного распыления платиновых металлов на нанокуглеродный носитель

**В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев, А.А. Федотов**

*НИЦ "Курчатовский институт", 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1; e-mail: grig@hepti.kiae.ru*

Наноструктурные электрокатализаторы для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) синтезировались методом магнетронно-ионного распыления платиновых металлов на углеродный носитель [1]. В качестве носителя использованы Vulcan XC-72, углеродные нанотрубки и нановолокна (рис. 1). Нанесение платины производилось на исходный, химически обработанный или металлизированный носитель. Полученные катализаторы исследованы методами электронной микроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового анализа и циклической вольтамперометрии. Электроды, приготовленные на основе синтезированных электрокатализаторов, испытаны в составе топливного элемента, электролизёра воды, а также бифункционального топливного элемента с ТПЭ. Получены образцы электрокатализаторов с высокой площадью активной поверхности (до 60 м<sup>2</sup>/г) и размером активных частиц около 3-5 нм. Установлены качественные зависимости характеристик синтезируемых катализаторов от параметров процесса синтеза и выбора материала носителя. Показано, что магнетронное распыление является эффективным процессом для получения качественных электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы на углеродной основе.

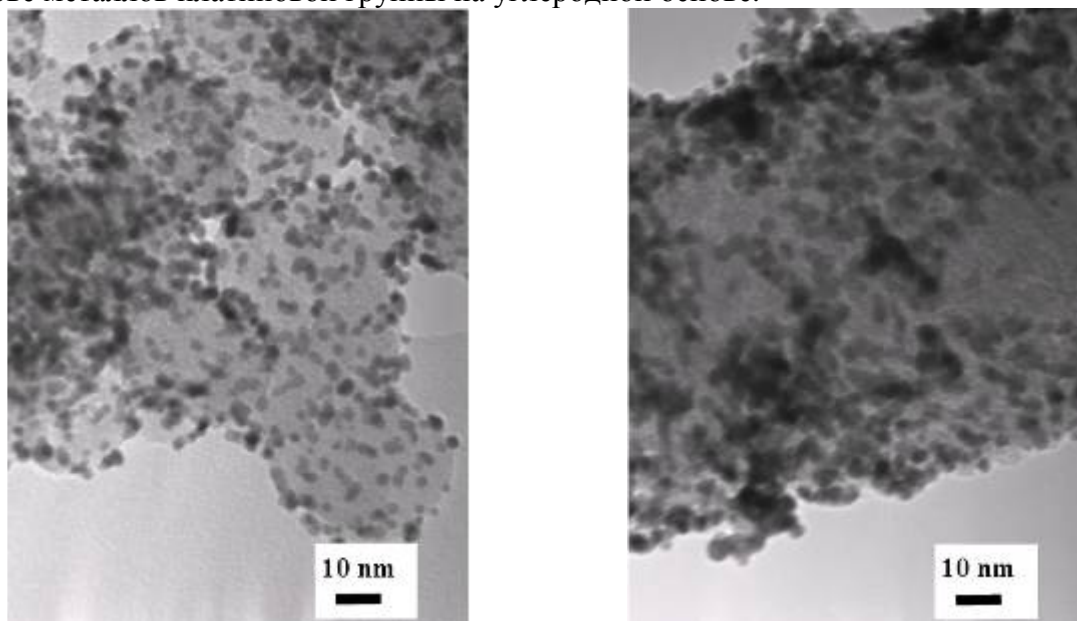


Рис. 1. Микрофотографии платиновых электрокатализаторов на углеродном носителе Vulcan XC-72 (слева) и углеродных нановолокнах (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (государственный контракт № 14.516.11.0044).

### **Литература**

[1] А.А. Федотов, С.А. Григорьев, А.С. Глухов, К.А. Джусь, В.Н. Фатеев «Метод синтеза наноструктурных электрокатализаторов, основанный на магнетронно-ионном распылении» // Кинетика и катализ, 2012, том 53, № 6, стр. 803-809.

Реализация взаимного позитивного влияния твердооксидного топливного элемента и микрогазотурбинной установки в составе гибридного двигателя при использовании молекулярных керамических мембран для сепарации водорода из высокотемпературного СО - содержащего потока.

**А.В. Сударев<sup>1</sup>, В.Г. Конаков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Научный Центр «Керамические Двигатели» им. А.М. Бойко» 195221, Россия, Санкт-Петербург, Полустровский пр., д. 15, корп. 2 т/ф. +7(812)225-34-53,  
soudarev@boykocenter.spb.ru

<sup>2</sup>ООО НТЦ «Стекло и керамика», 195221, Россия, Санкт-Петербург, Полустровский пр., д. 15, корп. 2 т/ф. +7(812)225-77-87, konakov@mail.wplus.net

<sup>2</sup>СПбГУ, химический факультет 198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26

В последнее время в большинстве стран мира развиваются системы децентрализованного снабжения энергией, основанные на нетрадиционных способах ее выработки и способствующие укреплению нового технологического уклада в экономике, усиливающего независимость потребителя от различных социально - экономических обстоятельств и физических ограничений. В частности, помимо солнечных, ветровых и небольших гидроэлектростанций, уже использующихся в промышленном производстве и в коммунальном секторе, все шире внедряются топливные элементы (ТЭ). Одновременное решение проблем экологии и эффективного энергосбережения при эксплуатации энергетических установок реализуется за счет совместной работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) и газотурбиной микроустановки (μГТУ).

Гибридные двигатели на основе ТОТЭ и μГТУ являются в настоящее время одной из наиболее перспективных энергоустановок начинающейся переориентации мировой экономики с ископаемых топлив на водород. Это связано с тем, что в такой энергоустановке реализуется взаимное позитивное влияние ТОТЭ и μГТУ, позволяющее улучшить экономические и ресурсные показатели гибридного двигателя. Поступающее в ТОТЭ после процесса риформинга топливо в экзотермической реакции преобразует часть своей химической энергии в электричество, а выходящий из риформера сингаз с температурой 850 -1100 ОС, направляется в μГТУ. Использование тепла продуктов реакции ТОТЭ обеспечивает на входе необходимые значения давления и температуры сингаза и воздуха, а утилизация выхлопных газов турбины позволяет получить нужное количество водяного пара для риформинга первичного топлива. В итоге суммарный КПД гибридного двигателя может быть реализован на уровне 60-70 % в зависимости от качества, реагирующего в ТОТЭ сингаза. С уменьшением содержания СО повышается эффективность электрохимических реакций и надежность работы топливного элемента. Наличие в составе реагентов СО не оказывает негативного влияния на электролитно-электродный блок, поскольку в ТОТЭ снижается парциальное давление водорода, следовательно снижается и КПД.

Однако это утверждение не справедливо по отношению ко всей конструкции ТЭ, так как, например, на анод поступает газ, содержащий помимо Н<sub>2</sub> и СО, еще такие компоненты как N<sub>2</sub>, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, О<sub>2</sub> и другие. Эти газы, которые, не участвуя сами в электрохимических реакциях на аноде, по сути дела являются в данном случае инертными и уменьшают поверхность контакта электролит-катализатор, заполняя часть пор катализатора вместо Н<sub>2</sub>. Отделить Н<sub>2</sub> из высокотемпературной СО-содержащей смеси можно с помощью неохлаждаемых молекулярных керамических мембран (МКМ), устанавливаемых за риформером и направляющих поток, содержащий водород в ТОТЭ, а СО в камеру сгорания μГТУ. В представленной работе приведены результаты испытаний МКМ, позволяющих разделить высокотемпературные газовые смеси СО-Н<sub>2</sub>. Первые опытные модели дисковых

МКМ были изготовлены на основе пористой алюминиевой шпинели с выращенными в порах кордиеритовыми структурами с формированием по всему объему нанопор с размерами, требующимися для обеспечения разделения CO и H<sub>2</sub>. Испытание мембран осуществлялось на специализированном экспериментальном «водородном» стенде, на котором можно получить температуру потока до 800 0С и выше, давление до 2МПа, исследовать влияние водяного пара на реальность достижения таких характеристик, как чистота H<sub>2</sub> (примеси CO < 0,01 %), так и режимные параметры высокотемпературного потока (температура > 800 0С, давление ≥ 1 (МПа). На основе разработанных и испытанных мембран могут быть спроектированы, изготовлены и исследованы мембранные аппараты, что позволит расширить применение ТОТЭ в промышленности за счет использования природного газа вместо чистого водорода, как самостоятельных источников энергии, так и при реализации ТОТЭ в составе гибридных двигателей.

При создании гибридных двигателей  $\mu$ ГТУ должна быть адаптирована к условиям эксплуатации совместно с ТОТЭ. Ее назначение – утилизация тепла, выходящей из топливного элемента высокотемпературной смеси газов с целью обеспечения ТОТЭ воздухом, водяным паром и топливом нужных параметров. При значениях полезной мощности абсолютные размеры лопаточного аппарата турбомашин (высот и толщина профиля лопаток, шаг между лопатками, и т.д.) не позволит организовать систему эффективного охлаждения металлических рабочих и направляющих лопаток турбин. Так как повышение начальной температуры газа на входе в турбину до 1350°С и связанное с этим увеличение КПД  $\mu$ КГТУ возможно лишь при использовании не требующих охлаждения конструкционных керамических материалов (ККМ) для элементов ее высокотемпературного тракта. Создание таких ККМ позволило не только разработать  $\mu$ КГТУ электрической мощностью 2 кВт с КПД 28%, но и осуществить в камере сгорания этой установки так называемый «холодный факел» (т.е. факел со средней температурой не более 1500°С) с эмиссией NO<sub>x</sub> и CO не более 5-7 ppm во всем диапазоне рабочих режимов.

Конкретные технические программы по созданию двигателей «водородной» энергетики во многом зависят от реализации эффективного способа хранения водорода. Наиболее оптимальным хранилищем водорода, необходимым для обеспечения заданного по условиям эксплуатации изменения во времени мощности гибридного двигателя, оказался композит на основе гидрида магния и ФСС (фуллеренсодержащей сажи), спрессованный в виде таблеток и имеющий характеристики сорбции массовое содержание водорода  $m_{H_2,m} \geq 5\%$  (отношение массы водорода к массе сорбента), а объемное содержание водорода-  $m_{H_2,v} \geq 60 \text{ кг/м}^3$  (отношение массы водорода к объему сорбента).

## Целесообразная область применения ЭУ с ЭХГ водородно-кислородного типа в подводном судостроении

**Р.А. Иванов**

*ФГУП «Крыловский государственный научный центр» Россия, 196158, С.-Петербург,  
Московское шоссе, д. 44*

Существующая современная мировая тенденция значительного расширения работ, связанных с освоением Мирового океана, обуславливает необходимость развития действующих и создания новых надводных и подводных технических средств (ПТС).

Подводные технические средства могут включать как различные подводные аппараты разведки и обслуживания подводного технологического оборудования (обитаемые и необитаемые), характеризующиеся относительно небольшими значениями потребляемой мощности энергетического оборудования, так и подводные заводы и механическое оборудование по добыче и переработке, потребная мощность для которых может достигать значительных величин. Последние морские объекты особенно актуальны в случае необходимости освоения полезных ископаемых, располагаемых подо льдами арктических морей.

Если рассматривать военный аспект использования подводных технических средств, он представлен многочисленными обитаемыми и необитаемыми объектами, начиная от носителей легководолазов и заканчивая подводными аппаратами и лодками различного водоизмещения.

Независимо от типа рассматриваемого ПТС (гражданского или военного) они должны оснащаться воздухомнезависимой энергетикой, исключающей возможность использования при эксплуатации установки атмосферного воздуха.

Выбор возможных типов энергетических установок в этом случае в значительной мере определяется следующими факторами: уровнем потребляемой мощности, значением требуемой непрерывной длительности выполнения той или иной технологической операции на глубине (непрерывная подводная автономность), необходимостью наличия обслуживающего персонала в процессе проведения подводных работ (обитаемость).

При относительно небольших глубинах эксплуатации ПТС и незначительном уровне потребляемой мощности, перечисленные выше требования могут выполняться при подаче электроэнергии от обслуживающего плавучего надводного средства по кабелю, а других видов энерго- и жизнеобеспечения для обитаемых ПТС по соответствующим транспортным артериям. Подобное решение перспективно для неподвижных подводных объектов.

Набор технических решений для энергообеспечения подводных работ автономных ПТС при современном уровне развития техники относительно невелик и может условно ограничиваться следующими типами воздухомнезависимых установок:

- ядерные энергетические установки,
- энергетические установки с тепловыми двигателями, работающие по замкнутому циклу (ТДЗЦ),
- энергетические установки с электрохимическими источниками тока.

Энергетические установки с тепловыми двигателями, работающие по замкнутому или полужамкнутому циклам, являются исторически наиболее «старыми» воздухомнезависимыми энергетическими установками, внедрение которых в подводном кораблестроении датируется 30-40 годами прошлого столетия.

Мощность созданных и проектируемых ЭУ с турбинными и дизельными двигателями замкнутого цикла обычно не превышает 1-2 МВт, а для двигателей Стирлинга - нескольких сотен кВт в одном агрегате. Непрерывная подводная автономность в среднем составляет 10-

20 суток, хотя имеются проработки больших океанских подводных лодок автономностью до 45 суток.

Одним из основных вопросов, который должен быть положительно решен при создании ЭУ с ТДЗЦ - это удаление из цикла отработавших газов (в первую очередь углекислого газа  $CO_2$ ), образующихся в процессе сжигания углеводородного топлива. Эта проблема может решаться по нескольким направлениям, в том числе: сжатием отработавших газов и выбросом их за борт, использованием специальных химических поглотителей, ожижением продуктов сгорания с последующим хранением их в специальных криогенных емкостях и др.

Среди перечисленных выше типов энергетики вполне определенную нишу занимает энергетика ПТС с электрохимическими генераторами и, в первую очередь, с наиболее отработанными в настоящее время низкотемпературными ЭХГ водородно-кислородного типа.

Главный фактор, который существенно влияет на массогабаритные характеристики ЭУ с ЭХГ водородно-кислородного типа и определяет возможность использования этих установок, это принятый способ хранения запасов топлива (водород) и окислителя (кислород) на борту подводного технического средства.

Это могут быть системы хранения реагентов в естественном виде (в газообразном состоянии в баллонах высокого давления, в жидком виде в криогенных емкостях при температурах ожижения), либо в химически связанном состоянии в различных водородо- и кислородосодержащих соединениях, требующих специальной системы генерации водорода и кислорода, в которой реализуется тот или иной физико-химический процесс их производства. Особое место занимает способ хранения водорода в интерметаллидных соединениях, или водородных аккумуляторах, в которых водород выделяется при повышении температуры выше некоторого значения, равного для низкотемпературных интерметаллидных аккумуляторов  $\sim 80 - 100\text{ C}^\circ$ .

Сопоставительная качественная и количественная оценка основных технических характеристик ЭУ ПТС с тепловыми двигателями замкнутого цикла и ЭУ ПТС с ЭХГ водородно-кислородного типа показывает, что в диапазоне мощностей до нескольких сотен МВт и непрерывных подводных автономностях до 10-15 суток приоритет имеют энергетические установки с электрохимическими генераторами с системой хранения водорода в естественном виде или с системой хранения водорода в интерметаллидных соединениях.

Если же суммарная подводная автономность превышает указанное выше значение, то для получения требуемого количества водорода должны разрабатываться системы связанного хранения водорода, в частности системы генерации водорода из традиционных углеводородных топлив. При этом получаемые технические параметры энергетического комплекса в целом становятся соизмеримыми с энергетикой на базе тепловых двигателей замкнутого цикла.

При необходимости обеспечения непрерывной подводной автономности более 30-40 суток и (или) уровня мощности выше нескольких МВт предпочтение должно отдаваться ядерной энергетике.

## Роль твердооксидных топливных элементов в стратегии развития энергетики

**А.С. Липилин<sup>1</sup>, Eric D. Wachsman<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена, д.106, РФ*<sup>2</sup>*University of Maryland Energy Research Center (UMERC), College Park, MD 20742-2115, USA  
mail: lipilin@iep.uran.ru*

Из семи миллиардов населения нашей планеты 35% не могут пользоваться плодами цивилизации вносимыми электрической энергией. Большинство населения не знает, что есть химические источники тока – топливные элементы и даже проживающее в больших городах цивилизованных стран и едущие на авто не знают отличий между твердополимерными и твердооксидными топливными элементами (ТПТЭ и ТОТЭ). Услышав слово "топливный элемент", они думают, что это экологически чистые, водородные автомобили, в выхлопе которых только вода.

Эта проблема, проблема в восприятии общественностью, политиками, а также и экспертами, от которых зависит финансирование программ по топливным элементам, возникла потому, что они связывают между собой водород и топливные элементы, что нет сбалансированных программ и стратегии развития энергетики. Последние решения Департамента США (DOE) о прекращении финансирования научных исследований топливных элементов по проекту SECA ставит страну на риск отставания в развитии и реализации наиболее эффективных способов преобразования топлива в электроэнергию [1-4]. В стратегии развития энергетики России до 2035 года также отсутствуют разделы о твердооксидных топливных элементах и их финансировании ...

ТПТЭ, рекламируемые в прессе, могут работать только на водороде и по сути ожидают своего широкого применения при возможном создании в будущем водородной инфраструктуры, при наступлении нового технологического уклада – водородной экономики.

ТОТЭ уже сегодня, при имеющейся топливной инфраструктуре могут удовлетворять потребность населения в электроэнергии. Твердооксидные топливные элементы являются уникальными, поскольку они могут работать уже сегодня на любом топливе, могут работать на бензине, дизельном топливе, природном газе, биотопливе, и в будущем естественно на водороде, когда он будет дешевый, однако мы не должны ждать водорода и водородной энергетики.

В докладе приведен обзор современных достижений в области разработки ТОТЭ различного применения мощностью от единиц Вт до МВт уровня. Твердое состояние всех компонентов ТОТЭ позволяет реализовывать конструкции электрохимической части и обвязки, отвечающие приоритетным требованиям потребителя. Во всем мощностном ряде энергоустановок на ТОТЭ. В энергоустановках может быть реализован максимально возможный из известных видов генерации электрической КПД равный 60-70%. Выделяемая при этом тепловая энергия позволяет иметь суммарный КПД процесса до 90%. Высокая рабочая температура 350-8000С активизирует процесс генерации и позволяет вести его без использования дефицитного на планете катализатора на основе платины. Это реально самый энергоэффективный способ генерации электроэнергии, позволяющий реализовать разумное энергосбережение, сохранение энергоресурсов, углеводородов на планете. Позволяет рассматривать технологию генерации на ТОТЭ, как наиболее разумную и реальную для удовлетворения все возрастающих потребностей человечества в электроэнергии. Широкое использование ТОТЭ подкреплено наличием всех требуемых элементов, содержащихся в земной коре в достаточном количестве. Позволяет рассматривать, как технологию, позволяющую уменьшить, или вообще свести к нулю вредные выбросы в атмосферу, как технологию решающую экологические проблемы Земли. Как технологию позволяющую решить глобальную проблему отходов, используя их в качестве топлива ТОТЭ.





2,5 Вт



300 Вт



ИБП до 2 кВт



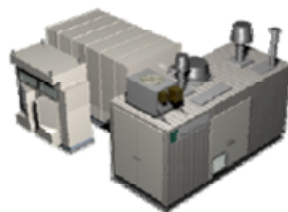
ЖКХ 2 кВт



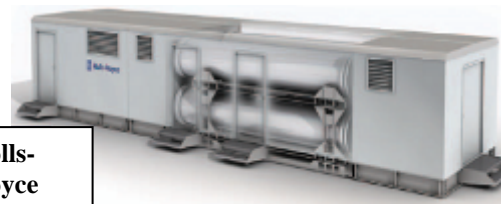
ВСУ 5 кВт



Berkeley National Lab startup company, [Point Source Power](#) (PSP).



Модуль 250 кВт



**Rolls-Royce Fuel Cell Systems**

– системы МВт класса

В докладе приведены анализ и оценка преимуществ ТОТЭ, а также новых технических решений позволяющих уменьшить или ликвидировать их недостатки. Приведены пути снижения рабочей температуры, времени выхода на рабочий режим и снижения стоимости их производства. Приведены примеры первых коммерческих продуктов. Дана оценка возможности коммерциализации энергоустановок и путей выхода их на рынок... (Что можно ещё почитать о преимуществах и возможностях ТОТЭ [5-7].

#### Литература

- [1] Eric D. Wachsman, приглашенный доклад на 37th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites in Daytona Beach, <http://ceramics.org/ceramictechtoday/2013/03/15/video-wachsman-on-role-of-solid-oxide-fuel-cells-in-a-balanced-energy-strategy/>
- [2] Department of Energy Quadrennial Technology Review Framing Document, U.S. Department of Energy, 2011.
- [3] Eric D. Wachsman, Craig A. Marlowe and Kang Taek Lee. "Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy." *Energy and Environmental Science*, 2011.
- [4] Eric D. Wachsman and Kang Taek Lee. "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells." *Science*, 2011, 334(6058), 935.
- [5] А.С. Липилин, "Состояние и будущее индивидуальной энергетики", Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №9 2009, с.139
- [6] С.И. Нефедкин, А.С. Липилин, "Каким быть экологически чистому городскому автомобилю", Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», №3, 2011, с.77
- [7] А.С. Липилин, Ю.И. Балашов, В.В. Чебыкин, В.И. Крутиков, "Прямое окисление угля в твердооксидных топливных элементах (DCFC)", Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», №12, 2010, с. 30

## Технологии и особенности конструкции портативного источника питания на основе воздушно-водородных топливных элементов

**С.А.Гуревич, В.М.Кожевин, М.В.Горохов, Д.А.Явсин, Е.И.Теруков,**

**А.А.Томасов, О.И.Коньков**

*ФТИ им. Иоффе, г.Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26*

В докладе рассматриваются результаты работ, выполненных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в области портативных источников питания на основе воздушно-водородных топливных элементов (ВВТЭ). Рассматривается ряд новых технологий, которые применялись для создания миниатюрных мембранно-электродных блоков (МЭБ), обсуждаются особенности конструкции и приводятся основные характеристики разработанных компактных источников питания на основе ВВТЭ.

В составе каталитических слоев МЭБ в качестве катализатора использовались монодисперсные аморфные наночастицы платины (размер 2 нм), полученные методом лазерного электродиспергирования. Был разработан новый метод формирования каталитических слоев, основанный на электродиспергировании каталитических чернил. Использование этих методов обеспечивало высокую удельную мощность МЭБ. В структуре МЭБ на стороне катода применялся новый тип газодиффузионного элемента в виде пластины из кремния с узкими сквозными прорезями (т.н. щелевой кремний), которые были получены с помощью технологии глубокого селективного травления. Применение газодиффузионного элемента на основе щелевого кремния позволило оптимизировать водный баланс МЭБ. В конструкции источника две батареи миниатюрных МЭБ, по четыре МЭБ в каждой, устанавливались на несущие пластины, собранные по технологии многослойных печатных плат. Эти пластины одновременно выполняли функции системы газораспределения. В конструкции источника важным элементом является основание, в котором установлены газовые микроклапаны, DC/DC преобразователь напряжения и выходной разъем. В корпусе источника установлен сменный (перезаряжаемый) водородный картридж, заполненный водород-аккумулирующим материалом – порошком интерметаллида.

Объем разработанного источника питания на ВВТЭ равен 100 см<sup>3</sup>. Источник работает диапазоне температур от +5 до +40 °С, при влажности окружающего воздуха от 40 до 98%, при этом мощность источника слабо зависит от температуры и влажности воздуха и составляет 2 Вт при напряжении на выходе 5 В. Энергоемкость источника (на одной заправке картриджа) составила 8,5 Вт·ч. Прибор может использоваться как встроенный или внешний источник питания различных мобильных электронных приборов.

## Состояние исследований, разработок и практического применения твердооксидных топливных элементов.

**С.И. Сомов**

*Екатеринбург 62075, ул. Энгельса 11-42. E-mail: sergesomov@mail.ru*

Хотя исследования и разработки по созданию высокотемпературных твердоэлектролитных топливных элементов (SOFC) ведутся уже более семидесяти лет, начиная от работы Бауэра и Прайса - 1937 г.[1] и публикации Карла Вагнера - 1943 г.[2], только в последние годы наблюдается начало их реального практического применения. В Появился ряд компаний, производящих SOFC генераторы, и получающих реальный доход от продаж этих генераторов, или вырабатываемой ими электроэнергии. Формируется рынок материалов и компонентов для разработки и изготовления SOFC. Постепенное совершенствование материалов и технологий привело к увеличению удельных характеристик твердоэлектролитных электрохимических генераторов, повышению их надежности, и одновременному снижению стоимости единицы мощности.

Наибольшая активность в разработке SOFC наблюдается в Северной Америке (США и Канада); здесь в последние годы ряд компаний вышла на рынок с реальным коммерческим продуктом, в том числе: Bloom Energy, Advance Material Inc., Lilliputian Systems Inc., Versa Power Systems Inc. Десятки частных компаний и более сотни исследовательских групп в университетах и исследовательских центрах разрабатывают новые элементы и стеки, проводят их испытания, изучают новые материалы и технологии. Финансовую поддержку этих работ осуществляют на федеральном уровне DOE (Министерство Энергетики) и NSF (Национальный Научный Фонд). В большинстве штатов также существуют различные фонды, которые финансируют проекты в области энергетики, или поддерживают малые венчурные компании.

Очень активно разработки SOFC ведутся Европе. Здесь большую роль играют исследовательские программы Европейского Союза и отдельных государств, финансирующие, как исследовательские центры и университеты, так и частные компании. Наиболее значительные успехи достигнуты в Германии (Исследовательский центр в Юлихе, Fraunhofer IKTS, Bosch, Staxera GmbH, EBZ, CFCL), Швейцарии (Hexis, HTceramix), Великобритании (Imperial College, CERES POWER, Rolls Royce), Дания (RISØ DTU), Финляндия (Topsoe, Wärtsilä), Италия (SOFC Power).

В Азии лидером исследований и разработок по SOFC является Япония, где осуществляется значительная государственная поддержка. Разработки осуществляют газовые, нефтяные, автомобильные, электронные и керамические компании. В Южной Корее наиболее успешна компания Самсунг. Большая активность наблюдается в Китае и Тайване; особое внимание уделяется SOFC генераторам, работающим на угле и биогазе.

В Австралии выдающихся успехов добилась компания Ceramic Fuel Cells Ltd., создавшая SOFC генераторы и CHP-установки электрической мощностью до 2,5 кВт; электрический к.п.д. этих генераторов достигает 60%, а общий к.п.д. CHP-установок превышает 90%.

### Литература

- [1] Baur E, Preis H (1937) Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. Z Elektrochem 43: 727-732.  
[2] Wagner C (1943) Ueber den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift. Naturwissenschaften 31: 265-268.

## Реакторы парциального окисления метана в синтез-газ ООО «Экоальянс» для ТОТЭ.

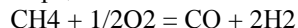
**С.П. Денисов<sup>1</sup>, Д.Г. Кондратьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>. ООО «Экоальянс», 624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., ул. Дзержинского, д.2

<sup>2</sup>. ООО «ЗЭП», 624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., ул. Дзержинского, д.2

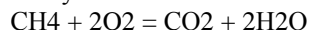
Синтез-газом называют смесь CO и H<sub>2</sub> различного состава, являющуюся исходным полупродуктом для синтеза различных органических соединений.

Парциальное окисление метана (ПОМ, кислородный риформинг) происходит по реакции:

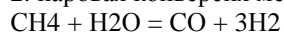


Механизм ПОМ многостадийный:

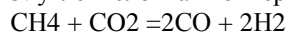
1. глубокое окисление метана (ГОМ)



2. паровая конверсия метана (ПКМ)



3. углекислотная конверсия метана (УКМ)



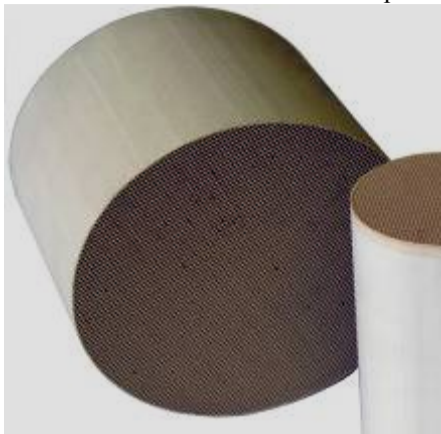
Обнаружено, что при очень малых временах контакта (10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup> с) выход CO и H<sub>2</sub> не изменялся и даже возрастал с уменьшением τ. Несмотря на малые τ, наблюдалась высокая селективность в синтез-газ (более 90%) при почти полной конверсии. При миллисекундных временах контакта, метан окисляется по прямому механизму в CO + H<sub>2</sub> минуя реакции ГОМ, ПКМ и УКМ.

В качестве катализаторов используют Rh(5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, монолитные Pt,Rh-катализаторы и катализаторы состава NM/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NM=Pt, Rh, Pd).

Описание установки

Газоаналитический стенд Horiba CTSJ-2003.12 используется для определения температуры начала конверсии отработавших газов (температуры, когда величина конверсии достигает заданной величины, например, 50%) и величины максимальной конверсии при заданной температуре. Результаты измерений отображаются в режиме реального времени. При помощи системы управления в блоке генерации при помощи регуляторов расхода создается модельная газовая смесь. Газовая смесь нагревается до требуемой температуры инфракрасным излучением и подается в реактор с катализатором. Смесь подается в реактор сверху вниз. Температура газа на входе и на выходе из катализатора измеряется термопарами и отображается на мониторе.

В качестве носителя катализатора используется керамический блок. (Рисунок 1)



Так как газоаналитический стенд позволяет производить нагрев образцов только до температуры 600 °С, а по техническому заданию рабочая температура блока парциального окисления метана 700 – 950 °С, было решено производить нагрев в трубчатой печи Carbolite TZF 12/65. Печь позволяет нагревать образцы до 1100 °С. Печь расположили между системой генерации газа SIGU-2000 и аналитическим блоком МЕХА-7100. В качестве источника метана использовалась газовая смесь ГСО 3894-87 CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>/40%-60%. Диапазон измерения углеводородов анализатора FMA720 был программно увеличен до 30000 ppmC.

Основные технические характеристики системы генерирования SIGU-2000

Параметр	Значение
Диапазон регулирования расхода газа	15 - 50 л/мин
Диапазон установки температуры	25-600 0С, 15-50 л/мин
Программированный подъем или понижение температуры	Макс. 30 0С/мин (15-25 л/мин) Макс. 50 0С/мин (25-50 л/мин)
Катализатор	Сотового типа, максимальные габариты: d=38,1мм; L=120 мм.

## Характеристики газоанализаторов аналитического блока МЕХА-7100.

Обозначение анализатора	Принцип действия	Измеряемый параметр	Диапазон измеряемых значений
AIA720	Недесперсивный инфракрасный метод (NDIR)	CO/CO <sub>2</sub>	CO 0 – 8 % CO <sub>2</sub> 0 – 20%
FMA720	Пламенно-ионизационное детектирование (FID) магнитно-пневматическое детектирование (MPD)	THC/O <sub>2</sub>	THC 0 – 4500 ppmC O <sub>2</sub> 0 – 25%
CLA720A	Хемилюминесценция	NO/NO <sub>x</sub>	NO/NO <sub>x</sub> 0 – 3000 ppm

## Параметры эксперимента

Для проведения измерений экспериментально на образце В08/40/Pt:Rh были подобраны параметры теста, при которых происходило максимальное окисление CH<sub>4</sub> в CO. Расход газовой смеси 11,65 л/мин минимально возможный для работы анализаторов. Скорость подъема температуры в трубчатой печи 10 0С/мин.

## Параметры газовой смеси

компонент	газ источник	расход газа, мл/мин	концентрация газа, %
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	900	2,8
O <sub>2</sub>	воздух	750	1,5
N <sub>2</sub>	азот	остальное	остальное

## Результаты измерений

Результаты измерений образцов приведены в таблице

Тип катализатора	Температура 50% конв. CH <sub>4</sub> , °С	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Селективность CO, %
В08/40/Pt:Rh/5:1	504	99,9	97,9
В08/25/Pt:Rh/5:1	553	99,9	97,4
К54/40/Pt	761	87,5	81,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pt-2%,Pd-1%)+CeO <sub>2</sub>	516	93,9	89,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pt-2%,Pd-1%)+CeO <sub>2</sub> +Rh	457	100,0	98,1
БК 2086 У88/У85/70/Pd:Rh/5:1	475	100,0	97,0
БК 2066 У66/У85/70/Pd:Rh/5:1	476	99,9	96,8
БК 2202 D42/60/Pt:Rh/5:1	488	99,6	98,7

Для применения в реакторе окисления метана для использования в ТОГЭ наиболее оптимально использование каталитического покрытия D42/Pt:Rh/5:1. Результаты испытаний приведены на рисунке 2.

БК 2202 D42/60/Pt:Rh/5:1

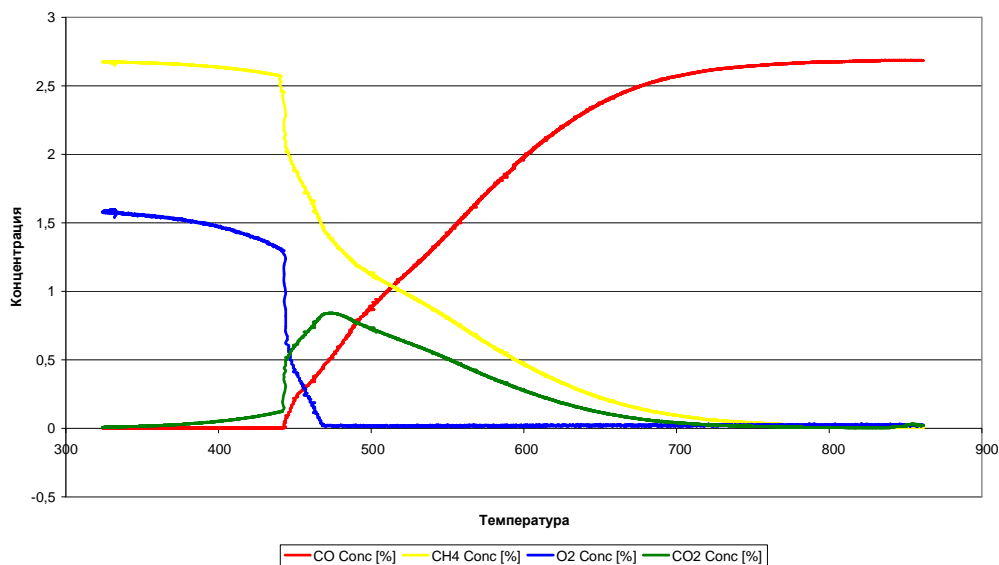


Рисунок 2. Результаты испытаний каталитического покрытия D42/Pt:Rh/5:1

## Создание ионопроводящей оксидной керамики для электрохимических устройств

**Е. А. Кораблева**

*ОАО "ОНПП "Технология", 249031, Российская Федерация, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе, 15 mail: info@technologiya.ru*

Ионопроводящая керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия широко применяется в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств (ЭХУ): ТОТЭ, кислородные насосы, датчики кислорода в газах и расплавах металлов. Масштабному внедрению и коммерциализации ЭХУ на основе твердооксидных элементов мешают основные недостатки материалов: высокая температура эксплуатации 900-1000°C (температура максимальных значений плотности тока), низкие механические и термомеханические свойства при быстром включении и выключении и деградация свойств при длительном применении. Проведенный анализ конструктивных особенностей ЭХУ с твердым электролитом на основе диоксида циркония выявил, что в настоящее время остается перспективным применение керамических структур толщиной менее 300 мкм, полученных методом пленочного литья в качестве несущих.

А для этого требуется решить задачу совершенствования электрохимических устройств (ЭХУ) на основе твердооксидных керамических элементов, которая заключается в получении твердых электролитов с высокой удельной плотностью тока при более низких температурах 650-850°C.

Известны следующие способы повышения термомеханических и ионопроводящих свойств у керамики в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$ :

- применение нанокристаллических порошков для получения керамики с наноструктурой (50-100нм) и технологии, обеспечивающей равномерное распределение стабилизирующего элемента и активное спекание до плотности близкой к теоретической;

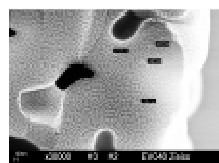
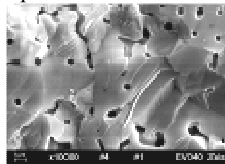
- получение материала, имеющего в структуре  $\kappa'$ -фазу методом спекания в области метастабильных фаз. Известен факт, что скорость охлаждения после спекания в области кубической фазы существенно влияет на фазовый состав материала. При быстром охлаждении кубическая фаза диоксида циркония претерпевает бездиффузионное превращение, отличающееся большим количеством растворенного оксида иттрия и низкой степенью тетрагональности. Медленное охлаждение приводит к формированию в кубической фазе выделений тетрагональной фазы по диффузионному механизму [1-4].

Целью исследования было создание ионопроводящей керамики с  $\kappa'$ - фазой и изучения влияния структуры на термомеханические и ионопроводящие свойства при длительном температурном применении.

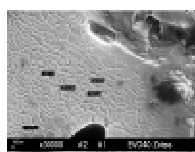
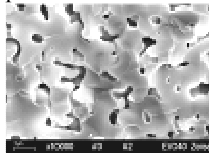
В данной работе представлены результаты исследований в системе  $ZrO_2$  (8мол%  $Y_2O_3$ ) в кубической кристаллической фазе и определения электрических свойств в области температур 850-970°C.

В зависимости от предистории получения наноразмерных порошков режимы быстрого охлаждения бывают различные ( $T_{max}$ , скорость охл). Порошки были получены методом химосаждения из растворов хлористых солей циркония и иттрия. Было проведено исследование по подбору спекания керамики из этих порошков с максимальной плотностью. Было обнаружено, что быстрое охлаждение после спекания в области кубической фазы существенно повлияло не только на фазовый состав, но и на структуру и проводящие свойства керамики. Удельное сопротивление образцов измеряли на образцах спеченной пленки 5x10x0,27мм четырехзондовым методом при температурах 850-970°C с платиновыми контактами. Было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры образцов (рисунок 1) на электронном микроскопе EVO- 40 фирмы Carl Zeiss (Германия) и сделан сравнительный анализ спеченной керамики. Структура керамики в кубической кристаллической фазе с различными скоростями охлаждения представлена на рисунке 1.

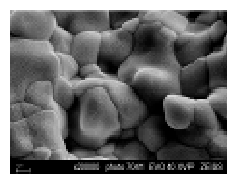
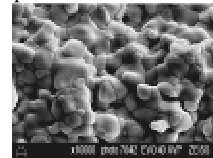
Тсп 1700С (1ч)  
Скорость охлаждения 50/ч



Тсп 1700С (1ч)  
Скорость охлаждения 150/ч



Тсп 1700С (1ч)  
Скорость охлаждения 500/ч



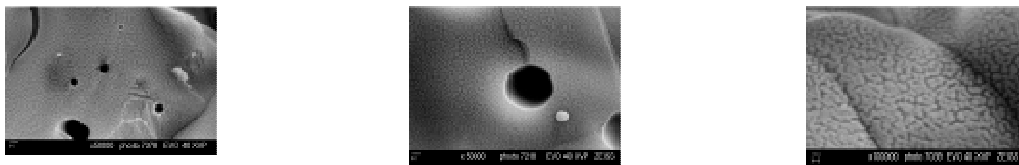


Рисунок 1- структура образцов керамической пленки, спеченной при 1700(1ч) с различными скоростями охлаждения при различных увеличениях.

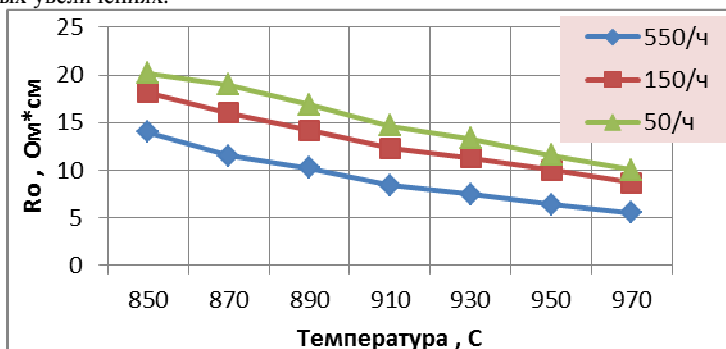


Рисунок 2 - зависимость удельного сопротивления керамических образцов пленки, спеченной с различными скоростями охлаждения.

При меньших скоростях охлаждения существенно изменяются проводящие свойства при длительном температурном использовании. Результаты представлены в таблице.

Таблица - Свойства керамики из ZrO<sub>2</sub> (8мол% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), спеченной с различными скоростями охлаждения в области спекания кубической кристаллической фазы.

№	Скорость охлаждения, °C/ч	Θ, %	Фазовый состав, %	Параметры кристаллической решетки, Å	ОКР, нм	R0, Ом*см при 850C	R0, Ом*см при 850C после 800ч
1	50	93,0	K-100	5,138±0,001 5,138±0,001 5,138±0,001	220	20,5	26
2	150	98,1	K-87	5,138±0,001 5,138±0,001 5,138±0,001	150	18,2	22,6
			K'-13	5,150±0,001 5,150±0,001 5,150±0,001	20		
3	500	98,3	K-68	5,138±0,001 5,138±0,001 5,138±0,001	78	13,8	14
			K'-32	5,150±0,001 5,150±0,001 5,150±0,001	25		

Примечание: K- содержание кубической фазы, K' - содержание кубической фазы с другими параметрами кристаллической решетки, ОКР- величина области когерентного рассеяния ( предельный размер кристаллитов), Θ- относительная плотность; Δ – термостойкость по перепаду температур.

#### Заключение

Было обнаружено, что быстрое охлаждение после спекания в области кубической фазы существенно повлияло не только на фазовый состав, но и на структуру и проводящие свойства керамики. Проведение длительных испытаний керамики состава ZrO<sub>2</sub> (8мол% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с K' - фазой позволит сделать вывод о фазовой и структурной устойчивости, необходимой для применения в качестве элементов ЭХУ.

#### Литература

- [1] Jan-Fong Jue, AniL Vasudeo Virkar, Sintering method of zirconia.// Патент США US4344904, 17.09. 1982г.
- [2] Г. Я. Акимов, Г.Ф.Маринин, В.Ю.Каменева, Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики ZrO<sub>2</sub>+4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Ж. Физика твердого тела, 2004, т.46, вып.2, с.250-252
- [3] Е. А. Кораблёва, В. С. Якушкина, О.С. Гришин, О. П. Дьяченко, В. В. Викулин, А. Г. Ромашин. Способ изготовления керамики на основе диоксида циркония // Патент РФ №2194028, С04В 35/486. / Заявл. 26.02.2001; Оpubл. 10.12. 2002, Бюл. №34 \\ Изобретения. Полезные модели. - 2002. - №34. - С.215. - С.676.
- [4] Jan-Fong Jue, AniL Vasudeo Virkar, T-phase zirconials for high temperature applications// Патент США № 6284692B1, 04.09.2001г.



## Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья

**О.В.Тиунова<sup>1</sup>, О.Ю.Задорожная<sup>1</sup>, Ю.К.Непочатов<sup>1</sup>, С.И.Бредихин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Керамик Инжиниринг», Новосибирск, Красный пр., д.220 к. 1

<sup>2</sup>ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2

Известно, что материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, могут быть использованы в качестве твердых электролитов оксидных топливных ячеек, электрохимических датчиков кислорода в оксидных расплавах [1].

Керамические материалы, претендующие на роль кислородопроводящих твердых электролитов, должны удовлетворять многим техническим требованиям:

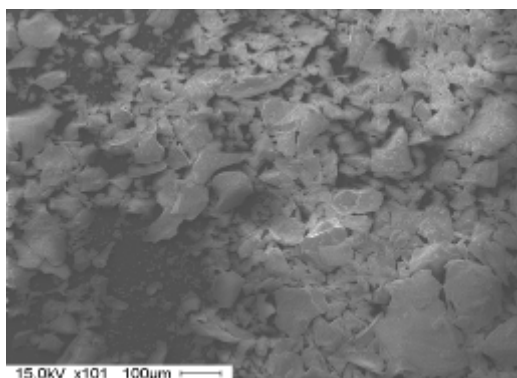
1. высокие значения ионной и электронной проводимости;
2. термическая и химическая стойкость;
3. стабильность фазового состава в широком интервале температур;
4. газоплотность;

5. достаточные механические характеристики керамики, обеспечивающие ее целостность при нанесении покрытий, сборки ТОТЭ и последующей эксплуатации [2].

Для изготовления изделий из керамики на основе диоксида циркония используются различные методы: прессование, литье термопластичного шликера, инжекционное формование. Для получения керамических пластин толщиной до 1,5 мм широко используется метод пленочного литья.

Целью данной работы является разработка технологии изготовления высокоплотной керамики из полностью стабилизированного диоксида циркония для твердых электролитов методом литья на движущуюся ленту.

Для получения плотной керамики использовались порошки полностью стабилизированного диоксида циркония, производства ОАО «ЧМЗ» (8YSZ) и «Terio Corporation» (10Sc1CeSZ). Микрофотографии исходных порошков приведены на рис. 1 и 2. Учитывая, что средний размер частиц керамического порошка 8YSZ составлял около 90



мкм, он подвергался помолу в шаровой мельнице до среднего размера частиц 0,8-1 мкм.

Рис.1. Микрофотография 8YSZ

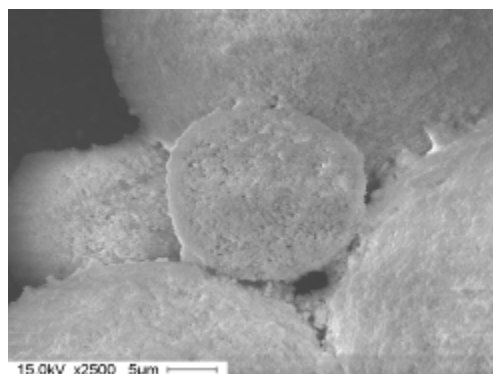


Рис. 2. Микрофотография 10Sc1CeSZ

Для получения тонких керамических пластин были приготовлены шликера на органическом растворителе с содержанием твердой фазы более 60 мас.%. Использование органических растворителей для приготовления шликера позволило получить более устойчивую суспензию и более пластичную керамическую ленту. Отливка керамической ленты производилась на линии КЕКО (Словения). Удаление связки и спекание

производилось в печах Nabertherm, Германия при температуре 1450-1500°C. После спекания образцы 8YSZ имели плотность 5,55 г/см<sup>3</sup> (рис.3), а 10Sc1CeSZ — 5,75 г/см<sup>3</sup> (рис. 4).

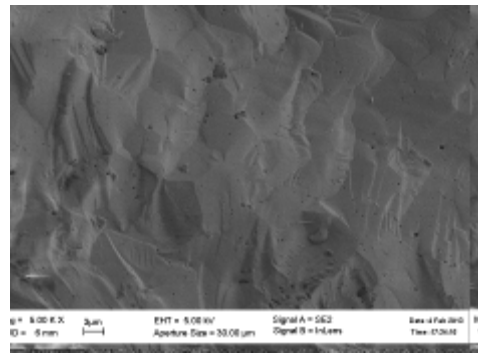
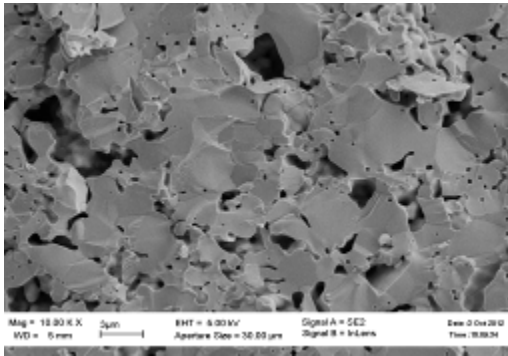


Рис. 3. Микрофотография керамики 8YSZ Рис. 4. Микрофотография керамики 10Sc1CeSZ

Проведенные исследования показали, что с использованием порошка 8YSZ для получения плотной керамики вызывает трудности, а с использованием 10Sc1CeSZ возможно получение тонких плотных керамических пластин с заданными свойствами, из-за формы частиц и их гранулометрического состава.

- [1] Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.  
 [2] Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., С.С. Семенов. Керамика для машиностроения. М.: ООО «Научтехлитиздат», 2003. - 384 с.

## Влияние содопантов на характеристики твердого электролита 11ScSZ

**А.В. Никонов, В.Р. Хрустов, А.А. Боков, Д.С. Колеух***ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена д.106 e-mail:  
nikonov@ter.uran.ru*

Твердый электролит  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Sc_2O_3$  (ScSZ), является перспективным материалом для использования в среднетемпературных топливных элементах вследствие его высокой ионной проводимости. Однако при рабочих условиях его проводимость деградирует со временем (электролит старится) [1]. В ряде работ было показано (например [2]), что наиболее стабильным при  $1000^\circ C$  является твердый электролит  $ZrO_2$ , стабилизированный 11 мол.%  $Sc_2O_3$  (11ScSZ). При этом проводимость электролита 11ScSZ даже незначительно увеличивается во время длительной выдержки (6000 часов) при  $1000^\circ C$  [3]. Однако при температурах 850 и  $800^\circ C$  электролит 11ScSZ претерпевает фазовые превращения с образованием низко проводящей ромбоэдрической фазы и при температуре  $800^\circ C$  уменьшает свою проводимость на 35% за 1500 часов [1, 4]. В настоящее время данную проблему пытаются решить методом содопирования. В работах [4, 5] показано, что замещение части атомов скандия атомами иттрия или церия приводит к улучшению стабильности его фазового состава и уменьшению величины деградации. Однако информации о влиянии других содопантов на стабильность проводимости ScSZ в литературе крайне мало.

В работе представлены результаты исследования влияния ряда содопантов (Y, La, Ce, Gd, Er, Zn) на структуру и свойства твердого электролита ScSZ с общим количеством стабилизирующей добавки 11 мол.%.

Прекурсорами для синтеза твердых растворов служили: наноразмерный порошок  $ZrO_2$ , полученный методом электрического взрыва проволоки, и азотнокислые растворы  $Sc^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Ce^{+4}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $Er^{+3}$  и  $Zn^{+2}$ . Компоненты смешивали в требуемом соотношении и прокаливали. Полученные порошки прессовали с помощью одноосного магнитно-импульсного пресса и спекали при  $1500^\circ C$ .

Исследована кинетика спекания, определены коэффициенты термического расширения и изучены фазовые составы синтезированных твердых растворов. Установлено влияние содопантов на проводимость образцов и ее изменение во время изотермической выдержки при  $850^\circ C$ .

**Литература**

- [1] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic «Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation», Solid State Ionics, vol. 136-137, pp. 91-99 (2000).  
 [2] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnoller «Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia», Solid State Ionics, vol. 176, pp. 261-268 (2005).  
 [3] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi et al. «Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia», Solid State Ionics, vol. 79, pp. 137-142 (1995).  
 [4] T.I. Politova, J.T.S. Irvine «Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells—influence of yttria content in system  $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ », Solid State Ionics, vol. 168, pp. 153-165 (2004).  
 [5] D.-S. Lee, W.S. Kim, S.H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee «Characterization of  $ZrO_2$  co-doped with  $Sc_2O_3$  and  $CeO_2$  electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs», Solid State Ionics, vol. 176, pp. 33-39 (2005).

Твердые электролиты ТОТЭ. Структура и проводимость твердых растворов  
( $\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ )

**А.В. Шляхтина<sup>1</sup>, Д.А. Белов<sup>1,2</sup>, А.В. Кнотко<sup>2</sup>, И.В. Колбанев<sup>1</sup>, А.Н. Стрелецкий<sup>1</sup>, Л.Г. Щербакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory 1, Moscow, 119991 Russia*  
*Email: annash@chph.ras.ru; annashl@inbox.ru*

В системах  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ( $\text{NdZrO}$ ) и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ( $\text{SmZrO}$ ) исследована структура и транспортные свойства твердых растворов ( $\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}; x = 0; 0.2; 0.32; 0.38; 0.48; 0.67; 0.78; 1.14; 1.27$ ), находящихся в области изоморфной смесимости  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с концентрацией  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ : 33.3, 29, 26.6, 25.3, 23.5, 20, 18, 12, 10 мол. %). Основное внимание в этой работе уделено исследованию структуры и свойств твердых растворов с пироксороподобной структурой ( $\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), где  $x = 0\text{-}0.78$ , с потенциальной междуузельной проводимостью. Кристаллическая структура твердых растворов исследована методами рентгеновской и нейтронной дифракции с уточнением по Ритвельду; микроструктура - методом СЭМ; содержание сверхстехиометрического кислорода в пироксороподобных твердых растворах ( $\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}; x = 0.2; 0.32$ ) определено с использованием методов термоанализа и масс спектрометрии в восстановительной атмосфере ( $\text{H}_2/\text{Ar-He}$ ); транспортные свойства исследованы методом импеданс-спектроскопии на воздухе. В системе  $\text{NdZrO}$  установлен структурный фазовый переход порядок-беспорядок пироксоро- дефектный флюорит для твердых растворов ( $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0; 0.2; 0.32; 0.38; 0.48; 0.67; 0.78; 1.14; 1.27$ ), который сопровождается погасанием основных сверхструктурных отражений пироксоро с уменьшением концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в интервале от 33.3 до 18 мол. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), и полным их исчезновением для флюоритоподобных твердых растворов с 10 и 12%  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ). В системе  $\text{NdZrO}$  методом PCA с уточнением по Ритвельду обнаружено 2 типа пироксороподобных твердых растворов, отличающихся различным упорядочением катионов (катионный антисайт до 5% (P1) и до ~50% (P2)). В системе  $\text{SmZrO}$ , в отличие от  $\text{NdZrO}$ , наиболее вероятно существование двухфазной области (пироксоро+флюорит) для твердых растворов ( $\text{Sm}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0.67; 0.78$ ) с содержанием 18-20% мол.%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Величина междуузельной кислород-ионной проводимости в пироксороподобных твердых растворах ( $\text{Sm}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0.2\text{-}0.78$ ) сопоставима по величине с вакансионной проводимостью чистого  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и составляет  $3 \times 10^{-3}$  См/см при  $750^\circ\text{C}$ . Величина проводимости пироксороподобных ( $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0.2; 0.32; 0.38; 0.48, 0.67; 0.78$ ) почти такая же, и составляет  $\sim 1.2 \times 10^{-3}\text{-}4 \times 10^{-3}$  См/см при  $750^\circ\text{C}$ , что на два порядка выше, чем у упорядоченного пироксоро  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . По структуре однофазные пироксороподобные твердые растворы ( $\text{Sm}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  ( $x = 0.2\text{-}0.48$ ) близки ( $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{Zr}_2\text{O}_{7+x/2}$  с малой степенью замещения (до  $x = 0.2$ ) (P1): для нее характерен катионный анти-сайт до 6.9%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ-2 РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» и РФФИ (грант № 13-03-00680).

## Платиносодержащие электрокатализаторы для низкотемпературных топливных элементов: возможности управления разноразмерной микроструктурой

**В.Е.Гутерман**

*Южный федеральный университет, химический факультет, 394090, Ростов-на-Дону,  
ул. Зорге, 7. E-mail: guter@sfedu.ru*

Платиноуглеродные наноструктурные материалы являются, на сегодняшний день, наиболее часто используемыми и, по-видимому, наиболее эффективными электрокатализаторами для низкотемпературных топливных элементов. Основными недостатками этих катализаторов являются высокая стоимость, обусловленная значительным содержанием платины, и недостаточная коррозионно-морфологическая стабильность, связанная с изменением морфологии нанесенной платины и окислением углеродного носителя в процессе работы топливного элемента. Разработанные бесплатиновые катализаторы пока что не могут конкурировать с платиноуглеродными по своим функциональным характеристикам. Попытки решения задачи по снижению содержания в электрокатализаторах драгоценной платины в сочетании с сохранением их высокой активности и повышением стабильности связаны с оптимизацией состава и структуры этих материалов. Управление структурой металлуглеродных композитов, в принципе, может осуществляться на разных уровнях ее организации и заключаться в управлении размером и формой наночастиц, дисперсией их размерного и пространственного (на поверхности и в порах носителя) распределения.

В настоящей работе обсуждаются результаты наших исследований, связанных с поиском методов управления составом, размером и формой наночастиц Pt и Pt-M (где M = Ni, Co, Cu, Ag) при нанесении последних на поверхность различных углеродных носителей в процессе химического восстановления прекурсоров соответствующих металлов в жидких средах при комнатной температуре [1-5]. Особое внимание уделяется вопросам получения катализаторов, содержащих наночастицы с архитектурой «Pt-оболочка - M-ядро» и методам идентификации подобной структуры [4]. Также рассматриваются результаты сравнительного исследования активности и стабильности синтезированных электрокатализаторов, особенности взаимосвязи тех или иных параметров, определяющих особенности структурной организации и, как следствие, активности и стабильности материалов [5].

### **Литература**

- [1] I.N. Leontyev, V.E. Guterman, E.B. Pakhomova, etc. «XRD and electrochemical investigation of particle size effects in platinum–cobalt cathode electrocatalysts for oxygen reduction» *Journal of Alloys and Compounds*, 500, 241-246, (2010).
- [2] I.N. Leontyev, S. V. Belenov, V. E. Guterman, etc. «Catalytic activity of carbon supported Pt/C nano-electrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial» *Journal of Physical Chemistry C*, V. 115, i.13, 5429–5434, (2011).
- [3] Гутерман В.Е., Беленов С.В., Ластовина Т.А. и др. «Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности Pt-M/C электрокатализаторов» *Электрохимия*, т. 47, в.8, с. 997 – 1004, (2011).
- [4] Т.А. Ластовина, В.Е. Гутерман, С.С. Манохин «Влияние постобработки на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности (CuPt<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>@Pt/C электрокатализаторов» *Альтернативная энергетика и экология*, в.9, с. 111 - 115, (2011).
- [5] V.E. Guterman, A.Y. Pakharev, N.Y. Tabachkova «Microstructure and Size Effects in Pt/C and Pt<sub>3</sub>Ni/C Electrocatalysts Synthesised in Solutions Based on Binary Organic Solvents», *Applied Catalysis A: General*, vol. 453, 113-120, (2013).

## Разработка опытного образца электрохимического генератора на основе высокотемпературных твердооксидных топливных элементов

**В.Г. Хорошев**

*ФГУП "Крыловский государственный научный центр", Санкт - Петербург, Московское шоссе, 44*

Рассмотрены результаты работы по созданию прототипа опытного образца судовой энергетической установки на основе твердооксидных топливных элементов.

По приросту потребления энергии в последнее десятилетие транспорт РФ занимает второе место после промышленности.

Как известно, транспортная стратегия РФ определяет позицию государства по созданию условий для снижения издержек, повышению конкурентоспособности и инновационную и экологическую направленность развития транспортной отрасли.

Одним из стратегических направлений развития транспорта является уменьшение на 30% уровня энергоемкости транспорта. В немалой степени это определяется применением новых типов энергетических установок с высокой топливной экономичностью. Это инновационный путь развития транспортной системы.

Таким образом, позиция государства состоит в неразрывности взаимосвязи проблем экономического и экологического развития.

В то же время, сегодняшние количественные и качественные характеристики водного транспорта не позволяют эффективно решать задачи российской экономики: износ основных производственных фондов на морском транспорте составляет 51,2 %, износ фондов на речном флоте еще выше - 69,7 % (**рисунок 1**). При этом протяженность внутренних водных путей составляет 102 тыс. км, железных дорог общего пользования и промышленного назначения - 127 тыс. км, автомобильных дорог с твердым покрытием 755 тыс. км (**рисунок 2**).

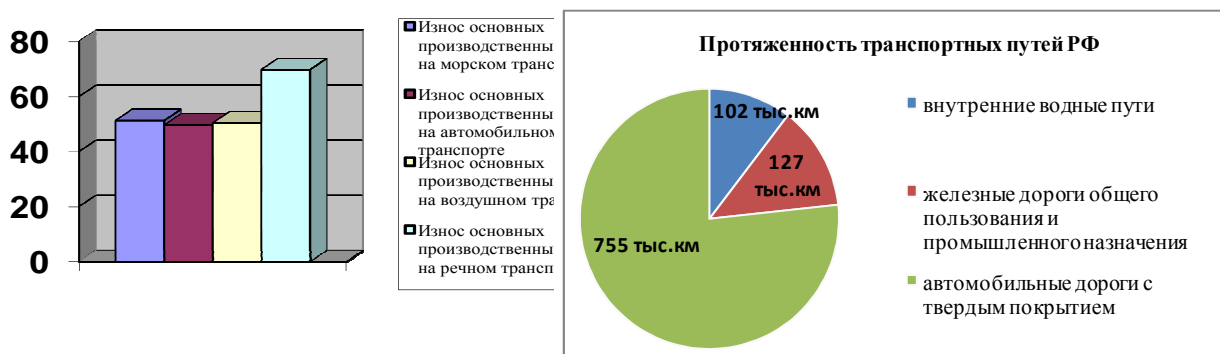


Рисунок 1 - Износ основных производственных фондов на транспорте

Рисунок 2 - Протяженность транспортных путей РФ

Помимо всего сказанного морские и речные суда, суда смешанного района плавания являются интенсивными источниками загрязнения окружающей среды: атмосферы и гидросферы (**рисунок 3**).

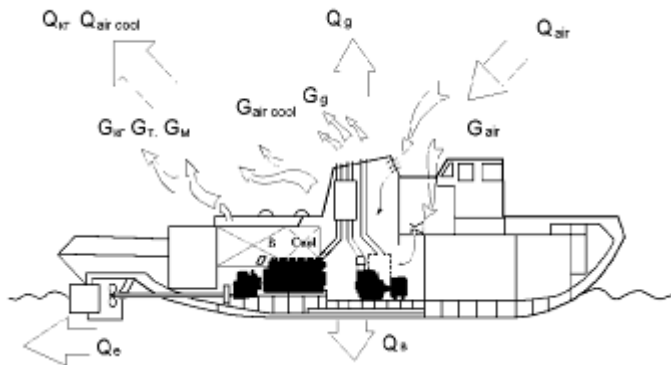


Рисунок 3 - Источники загрязнения окружающей среды транспортным судном

Массовые расходы:  $G_{air}$  - приточного вентиляционного воздуха;  $G_{к2}$ ,  $G_m$ ,  $G_M$ ,  $G_{air\_cool}$  - картерных газов, паров топлива, масла и воздуха, покидающих помещения СЭУ через естественную и вытяжную вентиляцию,  $G_g$  - отработавших газов,  $B$  - топлива,  $G_{cyl}$  - масла на угар.

Тепло:  $Q_g$ ,  $Q_M$ , - выделяющееся при сгорании топлива, масла;  $Q_{air\_cool}$  - отводимая в атмосферу через систему вентиляции;  $Q_g$  и  $Q_{к2}$  - отводимое с отработавшими и картерными газами;  $Q_e$  - превращенное в полезную работу

Распространение мандата комитета защиты морской среды Международной морской организации (ИМО) на охрану воздушного бассейна от загрязнения его судами и принятие 26 сентября 1997 г. членами Международной Конвенции MARPOL 73/78 Приложения VI «Предотвращение загрязнения атмосферы с судов» и «Технического Кодекса по выбросам окислов азота от судовых дизельных двигателей» обострило внимание общества к вредным выбросам с отработавшими газами энергетического оборудования судов.

«Новая реальность от ИМО» - это введение нормирования выбросов углекислого газа судами на основе «индексов энергетической эффективности» (EEDI). Смысл этого индекса определяется выражением

$$Index = \frac{massa_{CO_2}}{транспортная\ работа.}$$

Указанные неблагоприятные для России тренды делают актуальной одну из основных задач Экологической доктрины Российской Федерации - снижение загрязнения окружающей среды (**рисунок 4**).

**Неблагоприятные для России тренды в области экологической безопасности**

Распространение мандата комитета защиты морской среды Международной морской организации (ИМО) на охрану воздушного бассейна от загрязнения его судами  
 Принятие членами Международной Конвенции MARPOL 73/78 Приложения VI «Предотвращение загрязнения атмосферы с судов»  
 «Технического Кодекса по выбросам окислов азота от судовых дизельных двигателей»

Нормирование выбросов углекислого газа судами на основе «индексов энергетической эффективности» (EEDI)

$$Index = \frac{massa_{CO_2}}{транспортная\ работа.}$$

Рисунок 4 – Вызовы в области экологической безопасности

Кроме того, если строящиеся в России новые суда для перевозки нефтепродуктов и сжиженного газа не будут оснащены оборудованием для очистки отходящих газов энергетических установок, то уже в ближайшее время это негативно повлияет на конкурентоспособность российской судостроительной промышленности, приведет к штрафным санкциям к организациям-экспортерам нефти и сжиженного газа, а российский транспортный флот будет ограничен каботажными перевозками.

Современная конъюнктура топливного рынка, а также постоянно ужесточающиеся требования к составу и содержанию вредных веществ в отработавших газах энергетических установок, не говоря уже о стоимости самого топлива, заставляют искать выход в создании более современных энергетических установок.

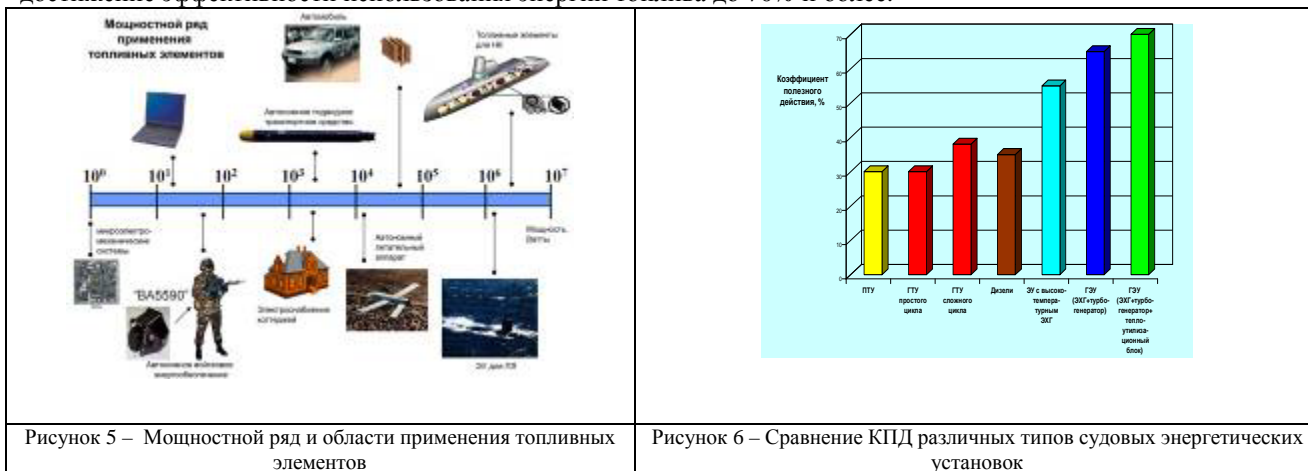
Решение этих задач требует развития экологически безопасного транспортного флота, оснащения его современными высокоэффективными энергетическими установками, основанными на новых принципах преобразования энергии, в частности, «экологически дружественными» энергетическими установками на основе топливных элементов.

Энергетические установки на топливных элементах – это не модное течение, это естественный процесс внедрения новой и более совершенной энергетики, базирующейся на непосредственном преобразовании внутренней энергии топлива в электрическую энергию, приходящей на смену традиционной энергетике, основанной на машинном способе получения электроэнергии (**рисунок 5**).

Современные судовые ЭХГ – энергетические установки прорабатываются на основе топливных элементов различных типов, отличающихся величиной КПД (37—52 %), топливной экономичностью и ресурсными показателями (**рисунок 6**).

Преимущества судовой энергетической установки на основе высокотемпературных топливных элементов представлены на **рисунок 7**.

Применение топливных элементов позволяет создавать энергетические установки с глубокой утилизацией выделяющегося тепла. В этом случае эффективность преобразования энергии топлива в электрическую энергию может достигать 60 %, а при утилизации и низкопотенциального тепла, ожидается достижение эффективности использования энергии топлива до 70% и более.





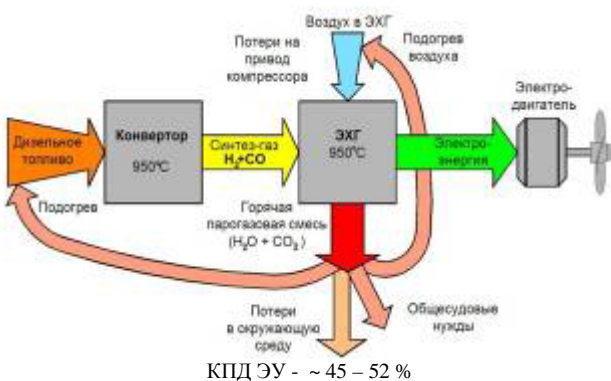
**Преимущества судовой энергетической установки на твердооксидных топливных элементах**  
Общие преимущества

- высокая эффективность преобразования энергии топлива - 50-55 %;
- возможность утилизации избыточного высокопотенциального тепла в турбогенераторных блоках, при которой электрический КПД достигает 65 %;
- утилизация низкопотенциального тепла с повышением общего эффективного КПД до 70 %;
- существенное снижение выбросов NO<sub>x</sub> и CO, исключение выбросов твердые частицы и SO<sub>2</sub>.

**Преимущества для судов малого и среднего тоннажа**

- снижение материальных затрат при производстве основных узлов судовых энергетических установок на 4-6 %, временных затрат в производстве на 5-7 %;
- повышение надежности основных узлов гибридной электроэнергетической установки на 6-10 %, по сравнению с традиционными энергетическими установками судов;
- снижение затрат на производство энергетической установки средней мощности (1000 кВт) до 2 млн. руб или не менее 1800 руб/кВт;
- снижение выбросов парниковых газов (CO<sub>2</sub>): в среднем со 120г/милю до 25 гCO<sub>2</sub>/милю, что будет способствовать выполнению РФ подписанных Киотских соглашений.

Рисунок 7 – Преимущества энергетических установок на топливных элементах



КПД ЭУ - ~ 45 – 52 %  
Рисунок 8 – Структурная схема энергетической установки мощностью 100-500 кВт с высокотемпературными топливными элементами для надводных судов малого водоизмещения

На **рисунках 8 - 9** показана схема базового модуля судовой энергетической установки на основе высокотемпературных топливных элементов разработки ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», конвертера дизельного топлива, утилизационной системы высокопотенциального тепла с использованием турбогенератора, утилизатора низкопотенциального тепла – пластинчатого теплообменника нагрева воды для общесудовых нужд, а на **рисунке 10** - показана схема и отдельные элементы прототипа опытного образца судовой энергетической установки, собирающегося в настоящее время на стенде ФГУП «Крыловский государственный научный центр».

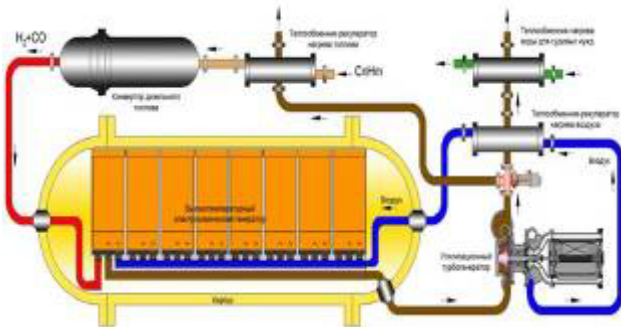
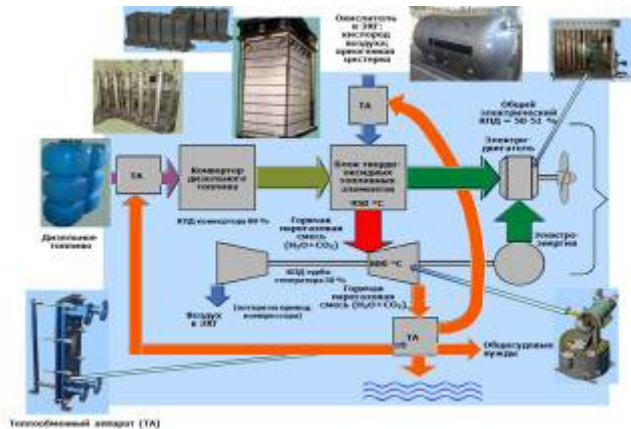


Рисунок 9 – Конструкция базового модуля судовой энергетической установки



(теор. КПД~71%)  
Рисунок 10 – Стендовый образец энергетической установки на топливных элементах

Характеристики базового модуля судовой энергетической установки приведены на **рисунке 11**.

№ п/п	Наименование параметра энергетической установки	Размерность	Величина	Примечание
1	Мощность электрическая	кВт	558	
1.2	Мощность топливных элементов	кВт	500	
1.3	Мощность турбогенератора	кВт	58	
1.4	Мощность тепловая нагрева воды для бытовых нужд	кВт	205	
2	Напряжение	В	380	
3	Род тока	Гц	50	
4	Расход дизельного топлива	кг/ч	93	
5	Расход воздуха	кг/ч	1298	



№ п/п	Наименование параметра энергетической установки	Размерность	Величина	Примечание
6	Расход нагреваемой воды для бытовых нужд	кг/ч	4500	Температура воды 60°C
7	Удельный расход топлива (на производство электроэнергии)	кг/кВт×ч	0,166	
8	Удельный расход топлива (на суммарное производство энергии)	кг/кВт×ч	0,122	
9	КПД электрический	%	52	
10	КПД общий эффективный	%	71	
11	Общая масса энергетической установки	кг	2500	

Рисунок 11 – Расчётно-достижимые характеристики судовой энергетической установки на топливных элементах

Конечными продуктами, получающимися в результате конверсии дизельного топлива, являются водород, двуокись углерода и вода. Водород, пройдя систему очистки от примесей, направляется к топливным элементам, куда одновременно подается газифицированный кислород. Двуокись углерода и вода удаляются за борт.

Результаты, полученные при выполнении настоящей работы, позволяют сделать следующие обнадеживающие выводы:

Оценивая перспективы развития отечественной энергетики на топливных элементах можно ожидать, что ее развитие будет идти в следующих основных направлениях (**рисунок 12**):

1. По типу топливных элементов – основное внимание в ближайшие годы будет уделено низкотемпературным топливным элементам с твердополимерным электролитом и высокотемпературным топливным элементам – расплавкарбонатным и твердооксидным.
2. По единичной мощности батарей топливных элементов – наряду с батареями киловаттного класса будут создаваться батареи единичной мощностью в десятки (вплоть до сотни) киловатт.
3. По способу генерации и хранения топлива – для различных условий будут использоваться как конверторы органического топлива, так и другие типы высокочемких и дешевых систем аккумулирования водорода.
4. По типу энергоустановок – гибридные (комбинированные) энергоустановки, позволяющие с наибольшей эффективностью использовать энергию топлива.
5. По области применения в судостроении – это не только неатомные подводные лодки, подводные аппараты и морские технические объекты, использующие энергетические установки на базе топливных элементов, но и различного рода коммерческие суда. Здесь следует отметить достаточно значительное отставание российской промышленности, поскольку этап развития технологий топливных элементов за рубежом можно охарактеризовать как этап начала достаточно широкой опытной эксплуатации.

#### Направления развития судового энергомашиностроения на основе топливных элементов

1. По типу топливных элементов – низкотемпературные топливные элементы с твердополимерным электролитом  
высокотемпературные топливные элементы – расплавкарбонатные и твердооксидные
2. По единичной мощности батарей топливных элементов – наряду с батареями киловаттного класса будут создаваться батареи единичной мощностью в десятки (вплоть до сотни) киловатт
3. По способу генерации и хранения топлива – для различных условий будут использоваться как конверторы органического топлива, так и другие типы высокочемких и дешевых систем аккумулирования водорода
4. По типу энергоустановок – гибридные (комбинированные) энергоустановки, позволяющие с наибольшей эффективностью использовать энергию топлива
  - неатомные подводные лодки,
5. По области применения в судостроении –
  - подводные аппараты и морские технические объекты,
  - различного рода коммерческие суда, в том числе для закрытых акваторий

Рисунок 12 - Направления развития судовой энергетики на основе топливных элементов

## Разработка элементной базы ТОТЭ планарной конструкции в ИФТТ РАН

**С.И.Бредихин***ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2*

Современные ТОТЭ представляют собой сложные многослойные структуры, в которых каждый из функциональных слоев даёт вклад в полное сопротивление элемента. Повышение эффективности и увеличение ресурса работы ТОТЭ может быть обеспечено за счет снижения полного внутреннего сопротивления элемента и рабочей температуры до 750 – 850°C. Следует отметить, что полное сопротивление отдельных ТОТЭ состоит из сопротивления катода, анода и анион проводящей мембраны. Поэтому уменьшение внутреннего сопротивления ТОТЭ за счет перехода к более тонким мембранам анионных проводников не является достаточным условием для снижения полного внутреннего сопротивления ТОТЭ. Для создания эффективно работающих ТОТЭ необходимо минимизировать сопротивления электродов через оптимизацию состава, микроструктуры и толщины. Переход на многослойные структуры позволяет уменьшить сопротивление электродов. Для производства многослойных электродов ТОТЭ планарной конструкции хорошо зарекомендовал себя простой, технологичный и воспроизводимый метод трафаретной печати. В случае ТОТЭ трубчатой конструкции создание многослойных электродов становится сложной и трудно решаемой технологической задачей. Несомненным достоинством планарных конструкций ТОТЭ, работающих в области температур 750-850°C, является возможность использовать в качестве материалов токовых коллекторов, биполярных пластин и конструкционных материалов ферритные нержавеющие стали типа Crofer 22APU. Использование нержавеющих сталей типа Crofer 22APU позволяет существенно упростить и удешевить многие технологические приемы, используемые при производстве ТОТЭ, что будет неоспоримым преимуществом при массовом производстве батарей ТОТЭ планарной конструкции.

## Nanocomposite cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells: design and characterization

V. Sadykov<sup>1,2</sup>, N. Ereemeev<sup>1</sup>, E. Sadovskaya<sup>1</sup>, V. Belyaev<sup>1</sup>, V. Muzykantov<sup>1</sup>, V. Pelipenko<sup>1</sup>, A. Bobin<sup>1</sup>, A. Ishchenko<sup>1</sup>, T. Krieger<sup>1</sup>, V. Ivanov<sup>1</sup>, Yu. Fedorova<sup>1</sup>, N. Mezentseva<sup>1</sup>, A. Ulikhin<sup>3</sup>, N. Uvarov<sup>3</sup>, Yu. Ohlupin<sup>3</sup>, O. Bobrenok<sup>4</sup>, E. Antipov<sup>5</sup>, J. Mertens<sup>6</sup>, I.C. Vinke<sup>6</sup>, R. Steinberger<sup>7</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>4</sup>*Kutateladze Institute of Thermal Physics, 630090, Novosibirsk, Russia*

<sup>5</sup>*Chemical Department of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>6</sup>*Institute of Energy and Climate Research, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, Germany*

<sup>7</sup>*University of Birmingham, Edgbaston, B15 2TT, United Kingdom*

mail: sadykov@catalysis.ru

### Introduction

State-of-the-art SOFC cathode materials based upon Sr-doped perovskites (La-Sr-Fe-Co-O etc) are deteriorated in the intermediate temperature (IT) range due to Sr segregation in the surface layer and formation of carbonates blocking surface sites [1]. Stable to carbonation composites comprised of Sm(Y,Gd)-doped ceria and  $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites or Ruddlesden-Popper  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides demonstrated high and stable performance in the IT range [2,3]. This work presents results of research aimed at elucidating effects of composition and microstructure of such materials on oxygen mobility and reactivity as related to their performance in SOFC cathodes.

### Experiments

$\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{PNC}_x$ ,  $x=0-0.6$ ),  $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{P}_x\text{N}$ ,  $x=0-0.3$ ),  $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  (YDC) and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  (GDC) were synthesized by Pechini route and calcined at 7000C. 1:1  $\text{PNC}_x$ -YDC and  $\text{P}_x\text{N}$ -GDC composites were prepared by ultrasonic dispersion of their mixture in isopropanol followed by drying and pressing into pellets. Pellets of composites and pure oxides were sintered at 13000C, some were crashed and ground into micron-sized powders (specific surface area  $\sim 0.3$  m<sup>2</sup>/g). Phase composition was determined by X-ray diffraction, microstructure- by TEM with EDX, the surface composition - by SIMS. Oxygen mobility (D) and reactivity (R) were estimated both for powders (oxygen isotope heteroexchange with  $^{18}\text{O}_2$  and  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  in static reactor and/or in a flow reactor in SSITKA mode) and pellets (weight and conductivity relaxation techniques) as earlier described in details [4,5]. Electrochemical characteristics of cathodes were estimated for button-size anode-supported cells with thin YSZ electrolyte and GDC buffer layer using wet H<sub>2</sub> as fuel and air as oxidant [5].

### Results and Discussion

$\text{PNC}_x$  oxides sintered at 1300 oC are orthorhombic perovskites with some admixture of  $\text{Pr}_4(\text{Ni},\text{Co})_3\text{O}_{10}$  phase. The structure of  $\text{P}_x\text{N}$  complex oxides is of orthorhombic Fmmm type with some admixture of  $\text{PrO}_x$  oxides.  $\text{PNC}_x$ -YDC composites are comprised of nano-sized phases (developed P-F interface) with some admixture of  $\text{Pr}_2(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_4$  phase. Some enrichment of the surface layer by Ni(Co) cations due to redistribution of cations between perovskite and fluorite phases was revealed by SIMS and EDX.

For  $\text{PNC}_x$  perovskites and  $\text{PNC}_x$  - YDC nanocomposites both oxygen reactivity (R) and mobility ( $D_o$ ) increase with Ni content reflecting disordering of perovskite structure. Oxygen mobility and reactivity in  $\text{PNC}_x$  - YDC exceed additive values by more than order of magnitude. Temperature-programmed  $\text{C}_{16}\text{O}_2$  /  $\text{C}_{18}\text{O}_2$  exchange in SSITKA mode (Fig. 1) revealed their stability to carbonation and existence of fast and slow channels of diffusion in nanocomposites. For fast channel (up to 50% of oxygen involved), at 300 oC  $D_o$  exceeds by more than order of magnitude  $D_o$  for GDC increasing with Ni content in perovskite (Fig. 2).

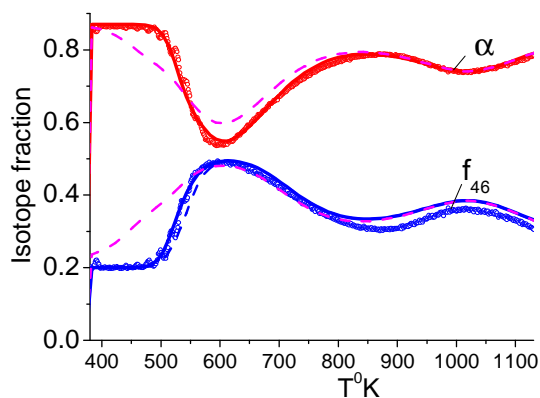


Fig. 1. Temperature-programmed  $C_{16}O_2/C_{18}O_2$  exchange for  $PrNC_{0.5}$ -YDC. Points-experiment, solid line-fitting by R1 mechanism, dashed line- by R2 mechanism.  $\alpha=87\%$ , heating ramp 5o/min.

For  $PrNC_{0.5}$ -YDC nanocomposite at 600 oC  $D_{chem}$  and  $k_{chem}$  estimated by weight relaxation technique are equal to  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}/\text{s}$ , which exceed by an order of magnitude values for LSCF at 750 oC ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}/\text{s}$ , respectively).

For  $PxN$  both  $k$  and  $D$  values reach a maximum at  $x=0.1$  being comparable with those for  $PNCx$ . For  $x=0$  and  $x=0.7-0.8$  they are up to 1-1.5 order lower. Here, isolated Pr vacancies are the most important for oxygen diffusion via cooperative interstitial mechanism, and their clustering at a high Pr deficiency increases oxygen diffusion barriers.  $D$  declines by an order of magnitude due to Gd/Ce incorporation into  $PxN$  lattice in  $PxN$ -GDC composites.

For button-size thin film fuel cells with optimized functionally graded nanocomposite cathodes the maximum power density was up to 600-800 mW/cm<sup>2</sup> at 700 °C..

#### . Conclusions

Oxygen mobility and surface reactivity of  $PNCx$  perovskites and their nanocomposites with YDC are determined by disordering of perovskite structure controlled by Ni content and perovskite-fluorite interaction. Nanocomposites demonstrate oxygen mobility and reactivity exceeding those for LSCF perovskite while being stable to carbonation in IT range.

Support by German-Russian Project N\_CATH and Russian Federal Program "Scientific and Educational Cadres of Russia" is acknowledged.

#### References

- [1] E. Bucher, W. Sitte, "Long-term stability of the oxygen exchange properties of  $(La,Sr)_{1-x}(Co,Fe)O_{3-\delta}$  in dry and wet atmospheres, *Solid State Ionics* 192, 480-482, (2011) .
- [2] S. Huang, Q. Lu, et al. "PrNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *J. Power Sources* 199, 150-154 (2012)
- [3] C. Ferchaud, et al, "High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell", *J. Power Sources* 196, 1872-1879, (2011)
- [4] V. Sadykov, N. Mezentseva, et al, "Solid Oxide Fuel Cell Composite Cathodes Based on Perovskite and Fluorite Structures", *J. Power Sources* 196, 7104- 7109, (2011)
- [5]. V.A. Sadykov, N. Mezentseva, et al., "Planar Thin Film Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Operation (IT SOFC): Design and Performance" In: *Fuel Cell Performance* ; Ed: Zhidan Liu. NY: Nova Science Publishers, P.143-210 (2012).

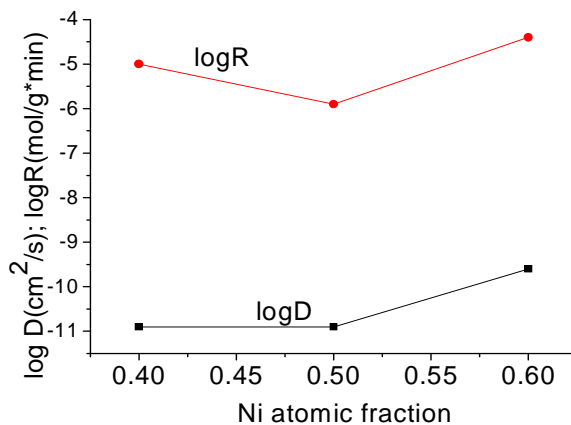


Fig. 2. Effect of Ni fraction in perovskite phase in  $PNC_x$ -YDC nanocomposite on the oxygen self-diffusion coefficient  $D$  and rate of oxygen exchange  $R$  at 300 oC.

«Тенденции мирового рынка оборудования на основе водород-воздушных топливных элементов с твердым электролитом».

**Д.Ю.Шапошников**

*ООО «Эй Ти Энерджи», 115191, г. Москва, ул.2-ая Рощинская, д.4. Резидент инновационного центра «Сколково», mail: danila.shaposhnikov@gmail.com*

Рынок оборудования на топливных элементах (ТЭ) представлен несколькими технологическими секторами. Игроки технологического сектора PEMFC (ТЭ на основе протонообменных мембран) занимают прочные лидирующие позиции по объему поставок оборудования, занимая на 2011 год 82% рынка. Основными направлениями использования технологии являются стационарные (в том числе ИБП) и портативные энергетические установки, занимающие суммарно более 95% рынка по количественному объему поставок<sup>1</sup>.

Количество проданных батарей ТЭ в 2011 году впервые превысило 20000 шт. Сегодня на глобальном рынке производителей и разработчиков ТЭ около 40 компаний имеют коммерческий продукт, и около 100 компаний планируют выпустить коммерческие продукты в горизонте 3-5 лет.

По данным Pike Research общий объем отраслевой выручки компаний ТЭ в 2011 году по всему миру составил \$839 млн, а в 2012 году превысил \$1млрд.

По объемам поставок в мощностном выражении (Мегаватт), технологические сектора PEMFC и MCFC занимают прочные лидирующие позиции, заняв по 41% рынка соответственно. Северо-Американский и Азиатский регион являются ведущими регионами поставок.

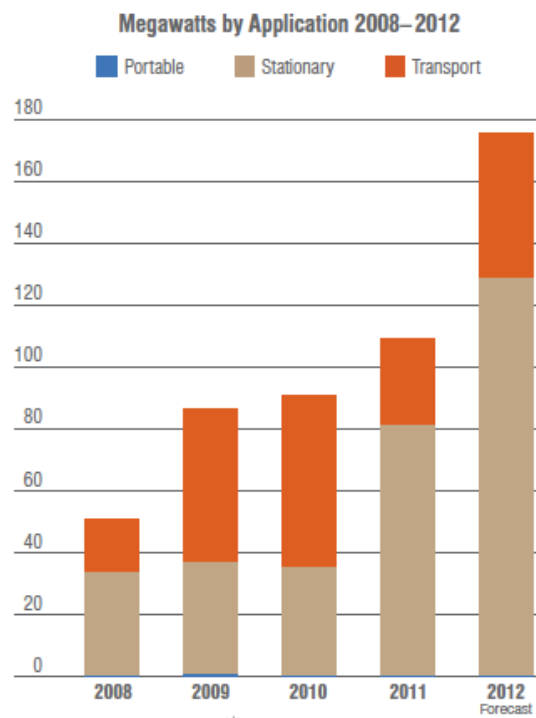
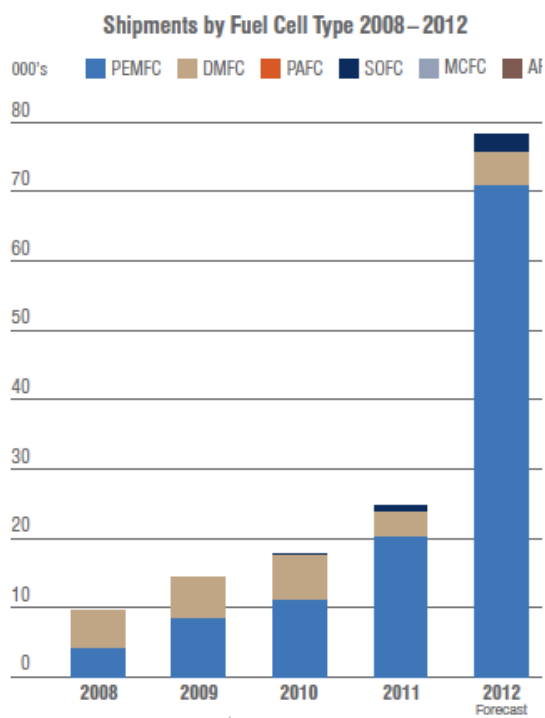
Ключевыми барьерами при выходе на рынок являются:

Высокая стоимость оборудования в расчете на кВт мощности. Сегодня действия ключевых игроков рынка направлены на НИОКР с целью сократить стоимость оборудования, упростив и удешевив создание комплектующих без потери надежности.

Низкая надежность и стабильность работы оборудования. Высокая чувствительность проводимости протонпроводящей мембраны к влажности, нестабильность работы катализатора при снижении уровня закладки платины и прочие технологические факторы ставят сложные задачи для отделов НИОКР конкурентных компаний.

Для PEMFC: высокая стоимость используемого сырья. В качестве топлива можно использовать только чистый или сильно очищенный от примесей водород. Высокая чувствительность ТЭ к содержанию в топливе примесей оксида углерода (CO) определяет высокие требования к чистоте применяемого водорода. Лидирующие сегодня на рынке ТЭ устройства используют водород 99,99% чистоты и выше, т.е водород в данном случае является дорогим топливом, поскольку требует сложной и дорогостоящей очистки.

Стоимость генерируемой энергии, как следствие вышеперечисленных факторов, является барьером на пути широкого распространения и внедрения энергоустановок на основе ТЭ.



**Литература**

[1] Dr Dan Carter, Marge Ryan, Jonathan Wing «The Fuel Cell Industry Review 2012» (2012).

## Синтез и исследование монокристаллических материалов на основе диоксида циркония для ТОТЭ.

**М.А.Борик<sup>1</sup>, А.В.Кулебякин<sup>1</sup>, Е.Е.Ломонова<sup>1</sup>, В.А.Мызина<sup>1</sup>, В.Г. Артемов<sup>1</sup>,  
С.П. Лебедев<sup>1</sup>, Н.В. Пеньков<sup>2</sup>, А.А. Волков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН РАН, 119991, Москва, ул.Вавилова, д.38

<sup>2</sup>Институт биофизики клетки Российской академии наук (ФБУН ИБК РАН). 142290,

Пушино М.О., ул. Институтская, 3.

mail: lomonova@lst.gpi.ru

В настоящее время активно ведутся разработки энергоустановок альтернативной энергетики, в том числе энергоисточники на основе электрохимических генераторов с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ). Для создания таких установок необходима разработка дешевых технологий формирования тонких газоплотных твердых электролитов с высокой ионной проводимостью при умеренных температурах. В основном ведется разработка перспективных методов синтеза керамических материалов твердых электролитов. Керамические твердые электролиты, применяемые в высокотемпературных электрохимических устройствах, должны обладать:

- стабильностью химических, фазовых, структурных, размерных свойств в окислительной и восстановительной атмосферах;
- достаточным уровнем ионной проводимости;
- газоплотностью, необходимой для предотвращения смешивания газов анодного и катодного пространства;
- высокими термомеханическими свойствами и сохранению их при длительной эксплуатации при высокой температуре до 1000° С.

Монокристаллы на основе кубического диоксида циркония составов, аналогичных составам керамических твердых электролитов ТОТЭ обладают газоплотностью, благодаря отсутствию границ зерен, пористости и других дефектов, а также более высокой теплопроводностью чем керамические материалы. Разработанный в ИОФ РАН метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере позволяет выращивать монокристаллы на основе диоксида циркония достаточно крупных размеров (до 60мм в поперечном сечении), которые могут быть использованы и в качестве несущего твердого электролита в конструкции планарного ТОТЭ.

Настоящая работа направлена на разработку технологии новых монокристаллических газонепроницаемых твердых электролитов на основе диоксида циркония для изготовления электролитических мембран топливных элементов

Рост кристаллов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, в широком диапазоне составов (от 1,5 до 30мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) осуществлялся методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере на установке «Кристалл-407».

Фазовый состав синтезированных кристаллов исследовался методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Исследования показали, что кристаллы состава ZrO<sub>2</sub>-(1.5-5) мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют тетрагональную структуру; небольшое количество моноклинной фазы наблюдалось в кристаллах с содержанием оксида иттрия 1.5-2мол.%; кристаллы состава ZrO<sub>2</sub>-(8-30) мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют кубическую структуру типа флюорита. Определены плотность и микротвердость выращенных кристаллов. Показано, что в диапазоне составов от 2.5 до 3.5мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцы имеют высокие механические характеристики: трещиностойкость, пределы прочности на сжатие и изгиб, модуль Юнга и т.д., что позволяет изготавливать из них несущие элементы малой толщины.

Ионный транспорт исследовался в диапазоне частот (до 3 ТГц) и температур 300-1000К методами радиочастотной импедансметрии, субмиллиметровой и нелинейно-оптической терагерцовой спектроскопии. Для всех образцов получены спектры динамической проводимости типичного для ионных проводников аррениусовского вида с заметно отличающимися величинами энергий активации и пред экспоненциальных факторов. Найденные спектральные отличия позволяют провести поиск корреляции их с особенностями роста кристаллов с целью выработки оптимальных технологических режимов.

## Единичные твердооксидные топливные ячейки с тонкослойным электролитом на несущих электродах

**Д.И. Бронин, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, С.М. Береснев, Д.А. Осинкин**

*ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20 e-mail: bronin@ihte.uran.ru*

Твердооксидная топливная ячейка представляет собой твердоэлектролитную мембрану, оснащенную катодом с одной стороны и анодом с другой. Катод омывается газообразным окислителем, чаще всего воздухом, а анод – газообразным топливом. Когда твердый электролит имеет значительную толщину и обладает достаточной прочностью, его используют в качестве несущей основы ячейки. Основные электрические потери топливных ячеек с несущим электролитом связаны с омическим сопротивлением электролитной мембраны. Снизить толщину несущего электролита до значений менее 200 мкм не удастся из-за неудовлетворительной прочности.

Исследования в области ТОТЭ получили дальнейшее развитие при использовании тонкослойного электролита, нанесенного на несущий пористый электрод: анод или катод. На сегодняшний день наиболее распространенными материалами для несущих электродов являются керметные материалы из никеля и твердого электролита в случае анодов и композиты из оксидов со смешанной проводимостью и твердого электролита в случае катодов. В ИВТЭ УрО РАН ведутся разработки и исследования ТОТЭ с обоими типами несущих электродов.

Ячейки с несущим керметным анодом. Изготовлены и испытаны топливные ячейки с несущим анодом состава 50% Ni + 50% YSZ (твердый раствор  $ZrO_2-Y_2O_3$ ), пористостью около 40% и толщиной 0,4 мм, пленочным электролитом SSZ (твердый раствор  $ZrO_2-Sc_2O_3$ ) толщиной около 15 мкм и тонким пористым платиновым противоэлектродом. При 850°C и напряжении 0,8 В их удельная электрическая мощность составляет около 1,1 Вт/см<sup>2</sup> (топливо – водород, окислитель – воздух). Установлено, что существенный вклад в перенапряжение вносит диффузия газов в порах анода, из-за чего мощностные характеристики ячейки зависят от толщины несущего анода и его пористости.

Ячейки с несущим композитным катодом. Изготовлены и испытаны топливные ячейки с несущим двухслойным катодом. Коллекторный слой катода толщиной около 1 мм изготовлен из  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ . Электрохимически активный функциональный слой имеет толщину около 15 мкм и состоит из композита  $La_{0.75}Sr_{0.2}MnO_3 + YSZ$  (1:1). На поверхности функционального слоя несущего катода методом CVD (химическое осаждение из газовой фазы) была сформирована пленка YSZ электролита толщиной около 5 мкм. После изготовления полуэлемента катод импрегнировался электрокатализатором. В качестве противоэлектрода использовали тонкий пористый платиновый электрод. Мощностные характеристики такой топливной ячейки при 850°C и напряжении 0.8 В составили 1.6 Вт/см<sup>2</sup> (топливо – водород, окислитель – воздух), что, по нашим сведениям, для топливных элементов с несущим катодом является лучшим мировым достижением.

Авторы благодарят О.Ф. Бобренка (Институт теплофизики СО РАН) за нанесение тонкослойного электролита на несущие катоды методом CVD.



## Мембранно-электродный блок электролит-поддерживающей конструкции на основе мембраны производства НЭВЗ-Керамикс.

**И.Н.Бурмистров<sup>1</sup>, Д.А.Агарков<sup>1</sup>, Ю.К.Непечатов<sup>2</sup>, О.В.Тиунова<sup>2</sup>, О.Ю.Задорожная<sup>2</sup>, С.И.Бредихин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2

<sup>2</sup> ООО "Керамик Инжиниринг, Новосибирск, Красный пр., д.220 к. 1  
mail: buril@issp.ac.ru

Из множества подходов к конструкции ТОТЭ твердооксидные топливные элементы электролит-поддерживающей конструкции планарной геометрии наиболее близки к коммерческой реализации [1]. Основой такого элемента является мембрана из ионного проводника, несущая на себе основные механические нагрузки. Совместно с "НЭВЗ-КЕРАМИКС", новосибирской компанией, специализирующейся на керамических технологиях, в ИФТТ РАН было начато создание мембранно-электродных блоков (МЭБ) электролит-поддерживающей конструкции.

Несущая мембрана анионного проводника площадью  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  и толщиной 250 мкм была изготовлена "НЭВЗ-КЕРАМИКС". В задачи ИФТТ РАН входило приготовление многослойных электродов на несущей мембране ионного проводника и исследование электрохимических характеристик изготовленных МЭБ.

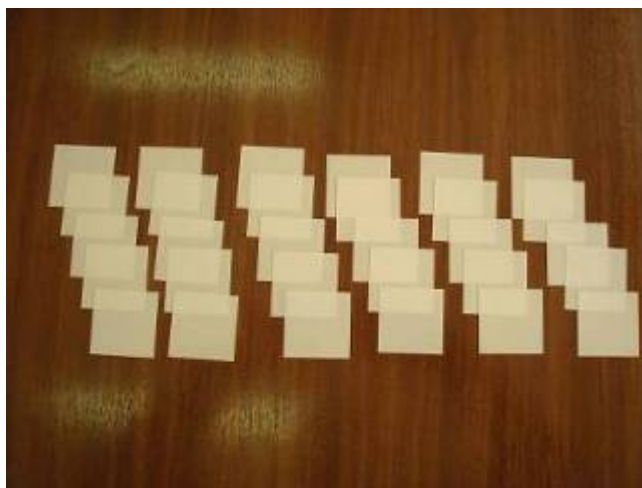


Рисунок 1. Мембраны анионного проводника площадью  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  и толщиной 250 мкм производства ЗАО "НЭВЗ-КЕРАМИКС".

Для производства мембран анионного проводника использовался метод шликерного литья на движущуюся ленту с последующим высокотемпературным отжигом полученной пленки. Финальное спекание производилось на температуре  $1500^\circ\text{C}$ , поскольку при этой температуре достигается максимум плотности спекаемого субстрата. Фотография мембран анионного проводника площадью  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  и толщиной 250 мкм производства ЗАО "НЭВЗ-КЕРАМИКС" представлена на рисунке 1.

Многослойные электроды изготавливались методом трафаретной печати. На поверхность анионной мембраны последовательно наносились функциональный ( $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}=40/60 \text{ \% об.}$ ) и токосъемный ( $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}=60/40 \text{ \% об.}$ ) анодные слои с последующим совместным спеканием при температуре  $1380^\circ\text{C}$ . Затем на противоположную сторону элемента последовательно наносили функциональный ( $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3/10\text{Sc}1\text{CeSZ}=60/40 \text{ \% об.}$ ) и токосъемный ( $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ ) катодные слои. Нанесенные катодные слои спекались совместно при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . На рисунке 2

представлено SEM-изображение поперечного сечения анодной (слева) и катодной (справа) сторон мембранно-электродного блока.

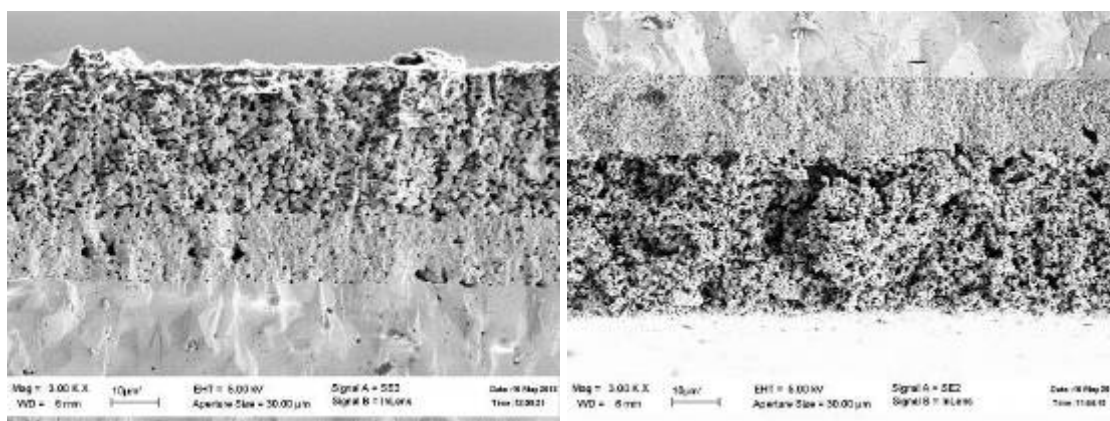


Рисунок 2. SEM-изображение поперечного сечения анодной (слева) и катодной (справа) сторон мембранно-электродного блока.

Для исследования электрохимических характеристик изготовленных МЭБ в ИФТТ РАН был изготовлен лабораторный испытательный стенд, позволяющий механически крепить МЭБ, герметизировать анодные и катодные пространства, управлять составом и скоростью подачи окислительной и восстановительной смесей, контролировать рабочую температуру, а так же проводить исследования вольт-амперных и импедансных характеристик МЭБ. На рисунке 3 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ, измеренные в температурном диапазоне 750-900°C. Из рисунка видно, что при 900°C максимальная снимаемая мощность составляет более 0.6 Вт/см<sup>2</sup>, а для температуры 850°C и рабочего напряжения 0.7 В (прогнозируемый режим работы батареи) составляет более 0.3 Вт/см<sup>2</sup>.

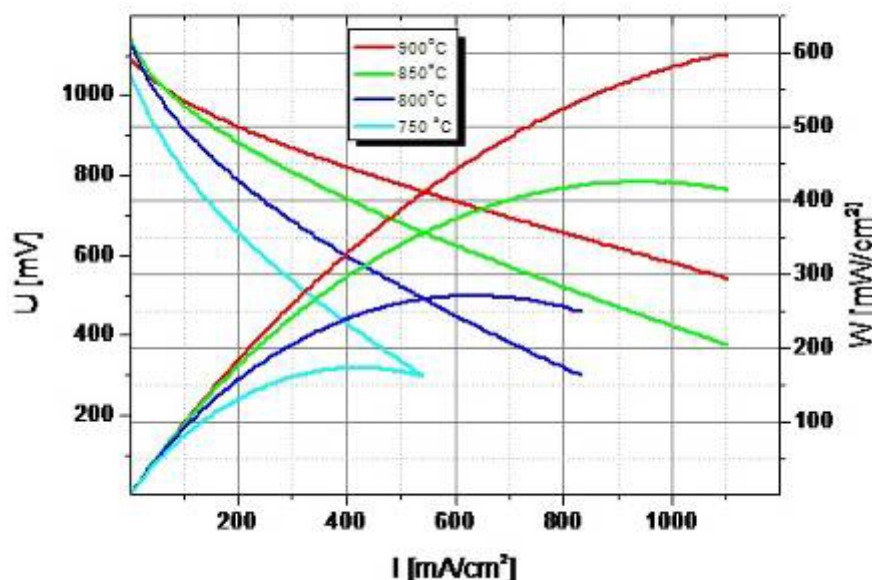


Рисунок 3. Вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ, измеренные в температурной диапазоне 750-900°C.

#### Литература

- [1] Eric D. Wachsman and Subhash C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cell Commercialization, Research, and Challenges", *The Electrochemical Society Interface*, pp. 38-43(2009)

Формирование твердооксидных топливных элементов на несущей Ni-Al основе.

**А.В.Шипилова<sup>1</sup>, Н.С.Сочугов<sup>2</sup>, А.А.Соловьев<sup>2</sup>, А.И.Кирдяшкин<sup>3</sup>, В.Д. Китлер<sup>3</sup>,  
А.С. Мазной<sup>3</sup>, И.В. Ионов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИСЭ СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

<sup>3</sup>Томский научный центр СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 10/3  
mail: lassie2@yandex.ru

В последнее время большое внимание уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на несущей металлической основе, что вызвано их надежностью, возможностью быстрого запуска, стойкостью к термоциклированию и механической стабильностью. Кроме того, стоимость топливных элементов может быть существенно снижена при переходе от конструкции с несущим анодом к конструкции с несущей металлической пластиной. Последняя, как правило, изготавливается из ферритных нержавеющей сталей с содержанием хрома 18-27 масс. %. В результате длительной эксплуатации этих материалов при рабочей температуре топливного элемента (~800°C) имеет место диффузия Cr к поверхности и формирование соединения Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что уменьшает каталитическую активность электродов и снижает эффективность топливных элементов. Поэтому целью данной работы являлось изучение возможности применения в качестве металлической основы ТОТЭ интерметаллида Ni-Al, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Был синтезирован интерметаллидный сплав состава Ni+10 % масс. Al. Для этого использовались порошки Ni марки УТ-4 и Al марки АСД-6. Порошковая смесь формовалась в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 2 мм в прессформе с приложением механической нагрузки от 50 до 280 МПа. Процесс СВС проводился путём нагрева спрессованного образца до критической температуры теплового взрыва. Максимальная температура взрывного разогрева образцов составила 1360-1460 К. Синтез проводился в среде аргона при давлении 0.1 МПа.

Продукт синтеза представляет собой пористый газопроницаемый материал, состоящий, как показал рентгенофазовый анализ, из композиции фаз Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni. Средняя величина пористости Ni-Al образцов, в зависимости от давления прессования исходной смеси, варьировалась в интервале 35-45%. Было показано, что регулируя давление прессования и состав исходной смеси можно изменять величину газопроницаемости материалов в широком интервале, в частности от 5·10<sup>-6</sup> до 3·10<sup>-4</sup> моль/м<sup>2</sup>·с·Па. Измеренное значение температурного коэффициента линейного расширения образцов составило 14·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> (при 1073 К).

Формирование топливных ячеек осуществлялось следующим образом. На Ni-Al подложку наносился слой анодной пасты NiO (50%)/ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50%) производства ESL Electroscience, США. Спекание и восстановление анодного слоя проводилось в атмосфере водорода в течение двух часов при температуре 900°C. Затем на анодный слой осаждалась пленка ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) электролита методом реактивного магнетронного распыления Zr<sub>0.86</sub>Y<sub>0.14</sub> катода [1]. Толщина слоя электролита составляла 5-20 мкм в зависимости от длительности процесса осаждения. Нанесение YSZ электролита проводилось в Ar/O<sub>2</sub> атмосфере при давлении 0.2 - 0.3 Па на нагретые до температуры 600°C подложки. Завершался процесс формированием LSM катода путем нанесения La<sub>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3-x</sub> пасты производства NexTech Materials, Ltd., США. Электрохимические исследования топливных ячеек на Ni-Al основе проводились на устройстве ProboStat™ (NorECs, Норвегия) при условиях подробно описанных в [1].

Изображение поперечного сечения топливной ячейки показано на рис. 1 а. Видно, что анодный слой состоит из округлых гранул диаметром 1-3 мкм и имеет хорошее сцепление с Ni-Al основой. Формируемая на анодном слое пленка YSZ электролита на начальном этапе роста имеет столбчатую структуру, что объясняется преимущественным ростом пленки с вершин гранул Ni/YSZ анода., однако при достижении пленкой толщины 9 мкм столбчатый рост прекращается и формируется плотная структура электролита. Суммарная толщина электролита составила 23 мкм. Катодный слой топливной ячейки имеет толщину 10-20 мкм и представлен гранулами размером от 0.3 до 1 мкм.

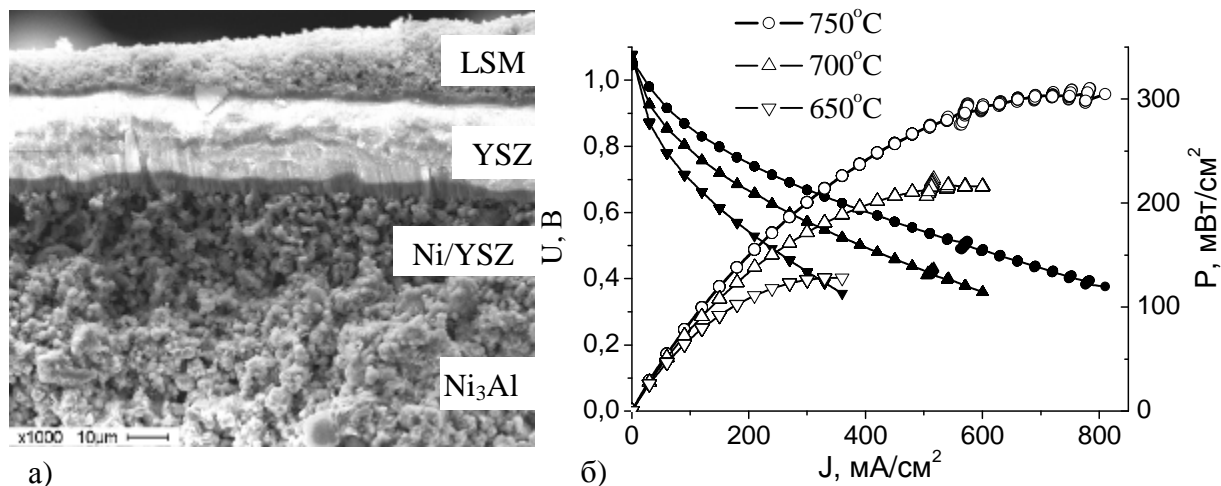


Рис. 1. Изображение поперечного сечения топливной ячейки на Ni-Al основе и ее вольтамперные характеристики (H<sub>2</sub>: 60 мл/мин, воздух: 150 мл/мин).

Напряжение холостого хода ячейки в зависимости от температуры равнялось 1.03-1.07 В, что близко к теоретически возможному на воздухе и свидетельствует о газонепроницаемости YSZ электролита. Максимальная плотность мощности, генерируемая топливной ячейкой была получена при потенциале 0.4-0.5 В и составила 120, 210 и 300 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 650, 700 и 750°C, соответственно. Более высокая мощность в интервале температур 600–700°C (до 500 мВт/см<sup>2</sup> при 600°C) была достигнута на ячейках с металлической основой и тонкими слоями электролита из допированного диоксида церия [2]. С большой степенью вероятности характеристики топливных ячеек на несущей Ni-Al основе могут быть улучшены путем оптимизации состава катодного материала и уменьшения толщины YSZ электролита до 3-5 мкм, как это было сделано в работе [3].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Соглашение № 8191).

#### Литература

- [1] А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская, “Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролитом”, Электрохимия, Т. 47(4), с. 524–533 (2011).
- [2] T. Leah, N.P. Brandon, P. Aguiar, “Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C”, J. Power Sources, vol.145, pp. 336-352 (2005).
- [3] N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, A.V. Shipilova, S.V. Rabotkin, V.P. Rotshtein, I.T. Sigfusson, “The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the performance of IT-SOFC”, Solid State Ionics, vol.231, pp.11–17 (2013).

## Модифицирование коэффициента термического расширения Ni-Al подложек для твёрдооксидных топливных элементов.

**А.И. Кирдяшкин<sup>1</sup>, В.Д. Китлер<sup>1</sup>, А.С. Мазной<sup>1</sup>, А.А. Соловьёв<sup>2</sup>, Н.С. Сочугов<sup>2</sup>,  
И.В. Ионов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ТНЦ СО РАН, 634021, Томск, пр.Академический, д.10/4

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

mail: maznou\_a@mail.ru

Благодаря высокой термостойкости интерметаллиды Ni-Al перспективны для применения в качестве пористой несущей основы ТОТЭ. Ранее нами была разработана методика изготовления тонкопористых интерметаллидных несущих пластин (состав Ni+10масс.%Al, коэффициент температурного расширения  $\alpha \approx 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , размер газотранспортных каналов 1÷2 мкм, пористость 35÷45%) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. На новой Ni-Al основе изготовлена топливная ячейка со структурой Ni-YSZ/YSZ/LSM, обеспечивающая удельную мощность 400 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C [1]. Для согласования КТР всех слоёв ТОТЭ необходимо снизить КТР несущей пластины до уровня  $\alpha \approx 11 \div 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что может быть достигнуто введением в состав материала веществ с меньшим значением КТР. Наиболее подходящим модификатором, на наш взгляд, является диоксид циркония, так как композит на основе Ni-Al сплава и ZrO<sub>2</sub> хорошо совместим с используемым анодом (Ni+ZrO<sub>2</sub>). Это позволит в перспективе отказаться от дополнительного нанесения анодного слоя. Расчёты по модели Кернера [2] с использованием известных значений КТР, модулей сдвига и модулей объёмной упругости обоих компонентов [3-6], показали, что для достижения  $\alpha \approx (11 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в области рабочей температуры ТОТЭ концентрация ZrO<sub>2</sub> в беспористом композите должна составлять 43÷61 массовых процентов. В данной работе изучен синтез металлокерамического материала на основе Ni<sub>3</sub>Al и ZrO<sub>2</sub>.

Пористые композиты состава (Ni+10масс.%Al)+ZrO<sub>2</sub> были получены методом СВС в режиме теплового взрыва по методике, представленной в [1]. Согласно данным рентгенофазового анализа полученные композиты состоят из фаз Ni<sub>3</sub>Al и ZrO<sub>2</sub> (тетрагональной модификации). Размер газотранспортных каналов полученных композитов 1÷2 мкм, пористость 35÷45%. Линейное термическое расширение металлокерамических образцов цилиндрической формы (диаметр 7 мм, высота до 7 мм) определялось на электронном dilatометре NETZSCH 402 PC/4 в среде воздуха при нагреве со скоростью 5 К/мин. Установлено, что с увеличением концентрации ZrO<sub>2</sub> от 0% до 35% происходит монотонное уменьшение КТР до уровня  $\alpha \approx (11 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (определенное как  $\alpha = \Delta l / (l_0 \Delta T)$ )

Выводы. В режиме теплового взрыва получены пористые металлокерамические композиты на основе Ni<sub>3</sub>Al и ZrO<sub>2</sub>, обладающие КТР в диапазоне  $\alpha \approx (11 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и предназначенные для использования в ТОТЭ. Величина  $\alpha \approx (11 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  достигнута при 35% концентрации ZrO<sub>2</sub> в композите массовой доле, которая оказалась существенно меньше рассчитанного диапазона по модели Кернера, что может быть обусловлено влиянием пористости на термическое расширение материала.

### Литература

- [1] Соловьёв А.А., Сочугов Н.С., Ионов И.В., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Мазной А.С., Максимов Ю.М., Сигфуссон Т.И. «Синтез и исследование пористых Ni-Al подложек для твёрдооксидных топливных элементов», Перспективные материалы, №4, с.31-38, (2013)
- [2] C.L. Hsien, W.H. Tuan «Thermal expansion behavior of a model ceramic-metal composite», Mater. Sci. Eng., A, 460-461, p.453-458, (2007)
- [3] X.-S. Zhao, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, J.-Y. Shen. «Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> from first-principles calculations», J. Nucl. Mater., 415, p.13-17, (2011)
- [4] Q. Wu, S. Li «Alloying element additions to Ni<sub>3</sub>Al: Site preferences and effects on elastic properties from first-principles calculations», Computational Materials Science, 53, p.436-443, (2012)
- [5] Физические величины: справ. изд. / Под ред. И.С. Григорьева. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [6] Тугоплавкие соединения: справ.изд. / Самсонов В.Г., Виноцкий И.М. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
- [7] H.X. Dong, Y. Jiang, Y.H. He, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, C.T. Liu, P.K. Liaw «Oxidation behavior of porous NiAl prepared through reactive synthesis», Mater. Chem. Phys., 122, p.417-423, (2010).

## Биполярные пластины для ТОТЭ планарной конструкции: конструкция, расчет и изготовление.

**Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ю.С. Федотов, С.И. Бредихин**

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

В состав батареи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) входят мембранно-электродные блоки и биполярные токовые коллекторы. Мембранно-электродный блок представляет собой многослойный керамический пакет, который состоит из мембраны твердого электролита, а также анодного и катодного электродов. В задачи биполярных токовых коллекторов входят токосъем с электродов ТОТЭ, а также газораспределение.

Нами были определены общие принципы построения геометрии биполярной пластины. Она представляет собой прямоугольник со сторонами  $70 \times 74$  мм<sup>2</sup>. Вдоль сторон проходят магистральные газовые каналы. Вдоль одной пары противоположных сторон проходят входная и выходная магистрали для окислительного газа, а вдоль другой – для топлива. Одна сторона биполярной пластины отвечает за токосъем и газораспределение с катодной стороны мембранно-электродного блока, а вторая – с анодной. Большую часть площади пластин занимают газовые каналы. Они служат для газораспределения по площади электродов, а их «гребенка» - для токосъема.

Геометрия сторон биполярной пластины показана на рисунках 1 и 2.

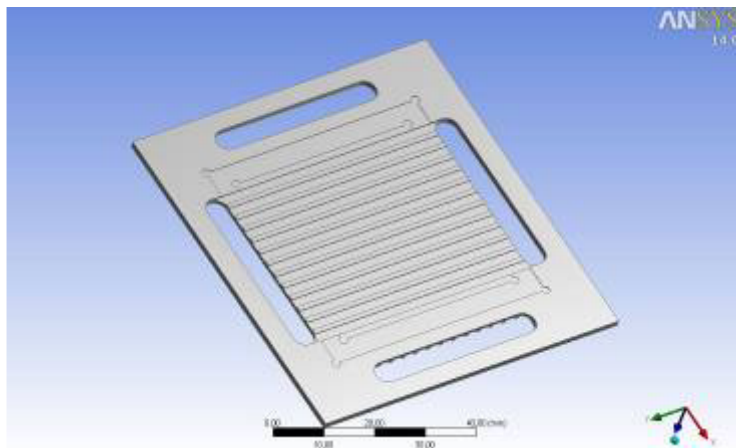


Рисунок 1. Геометрия катодной стороны биполярной пластины

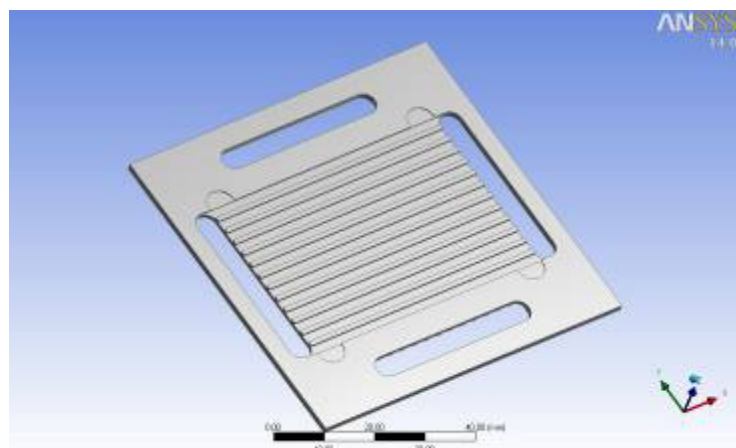


Рисунок 2. Геометрия анодной стороны биполярной пластины



Был проведен газодинамический расчет основных параметров протекания газов в газовых каналах в программе Ansys Fluent. В качестве граничных условий были использованы поток газа, вычисленный с учетом коэффициента утилизации, равенство давления выходящего газа атмосферному, адиабатичность стенок. Газ реальный, сжимаемый, вязкий [1,2].

Были построены карты распределения давлений газа и скоростей. Из распределений можно сделать следующие выводы:

1. Давление равномерно падает вдоль каналов независимо от координаты вдоль канала. Необходимое давление на входе 1.5 кПа при температуре 900°C.
2. Газовая смесь поступает в каналы с одинаковой начальной скоростью около 1.7 м/с, где с уменьшением сечения скорость возрастает до 4.8 м/с. Максимальная скорость достигается в сужении в области электрода и достигает 6.2 м/с. Течение в каналах ламинарное, на входе и выходе крайних каналов наблюдаются локальные максимумы скорости. В боковых каналах скорость в среднем на 0.5 м/с ниже, чем в остальных.
3. При детальном рассмотрении одного канала, а именно скорости на «ступеньке», месте сужения канала, видно, что поток остаётся равномерным, возникающие завихрения не играют существенной роли. Расчёты показали, что каналы в целом эквивалентны друг другу по потоку газа и распределению различных параметров.

Исходя из результатов газодинамических расчетов геометрия пластин была оптимизирована. Оптимизация происходила по требованию минимизации перепада давлений на канале, а также по ламинарности газового потока. На основе оптимизированной геометрии были построены чертежи и пластины были изготовлены методом трехмерного фрезерования из металла Crofer 22 APU.

Пластины показаны на рисунке 3.

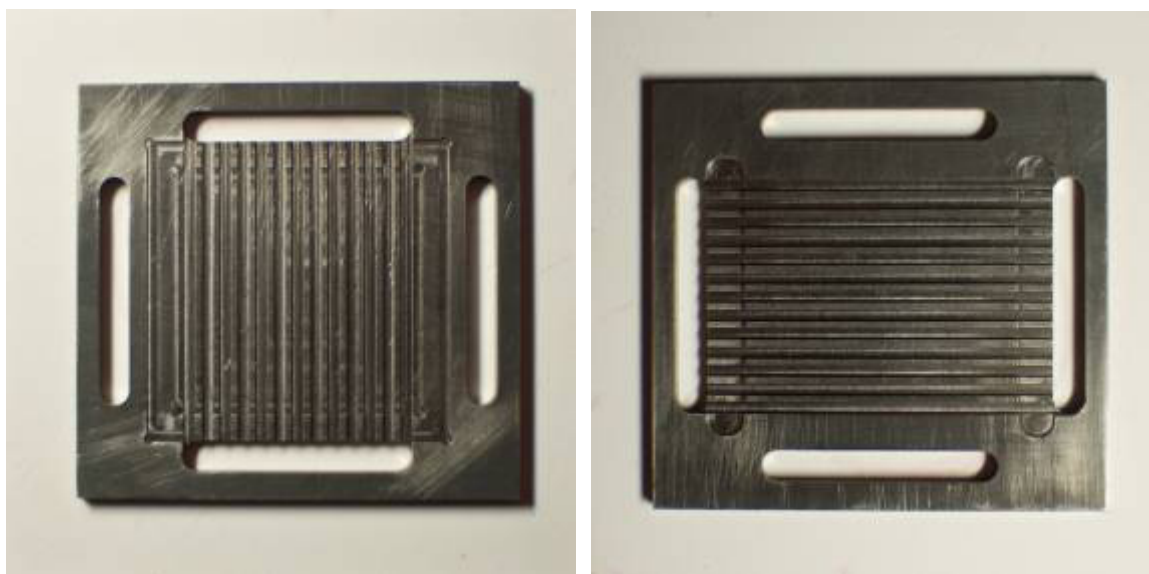


Рисунок 3. Биполярные токовые коллекторы, изготовленные методом трехмерного фрезерования

#### Литература

[1] Bove R., Ubertini S. «Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques», (2008).

[2] Д.Норри, Ж. де Фриз, «Введение в метод конечных элементов», (1981)

## Долговременная стабильность токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с модифицированным приповерхностным слоем.

**Н.В. Деменова, С.И. Бредихин**

*ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2  
ladyn@issp.ac.ru*

Для развития технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) необходимы материалы с достаточно высокой проводимостью и долговременной стабильностью свойств в условиях работы ТОТЭ. Разработана методика, позволяющая формировать внутренний барьерный слой для диффузии хрома к поверхности токового коллектора из нержавеющей хромистой стали, в условиях работы катодной камеры ТОТЭ (850°C на воздухе, постоянная токовая нагрузка 0,5 А/см<sup>2</sup>). Показано, что осаждение на сталь Crofer 22APU никелевого слоя с последующим вакуумным отжигом приводит к формированию вблизи поверхности уникальной микроструктуры.

По разработанной в ИФТТ РАН методике на поверхность стали Crofer 22 APU осаждали слой никеля, с последующим отжигом в вакууме при 900°C. Длительные испытания поведения контактного сопротивления перехода токовый коллектор с поверхностно-модифицированным слоем - LSM катод проводили по 5-контактной методике на воздухе при температуре 850°C и постоянной токовой нагрузке 0.5/см<sup>2</sup>. Для исследования микроструктуры и состава оксидных пленок на поверхности стали проводились электронно-микроскопический и рентгенофазный анализы.

Результаты токовых испытаний образцов чистой стали и стали с покрытием приведены на Рис.1. Исследования поперечного сечения токовый коллектор-катод проводились после 50,100,230, 700, 6000 и 22000 часов. Анализ концентрационных профилей поперечного сечения перехода ферритная нержавеющая сталь - никелевый слой после тестирования на воздухе показал, что имеет место взаимная диффузия Ni в сталь и Fe из стали к поверхности, на глубине 6-8 мкм от поверхности стали образуется слой в виде островков неправильной формы толщиной 2-5 мкм, который состоит исключительно из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и толщина таких островков растет как функция времени. Формирование такого внутренне окисленного слоя Cr подавляет формирование резистивной пленки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности токового коллектора, что предотвращает деградацию сопротивления перехода.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект РФФИ № 11-02-00731-а) за оказанную финансовую поддержку работы.

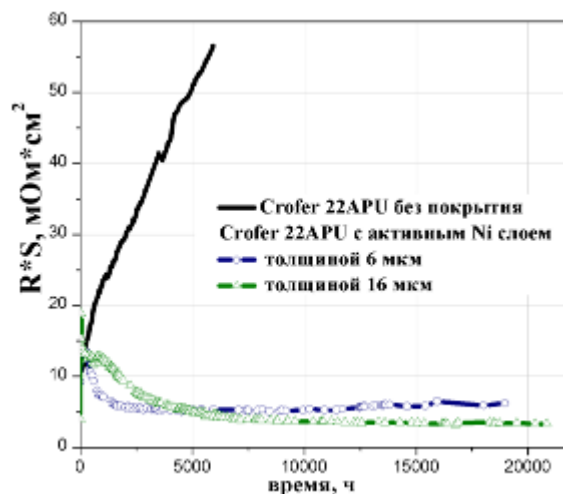


Рис.1. Поведение сопротивления перехода токовый коллектор-катод на воздухе при 850°C и нагрузке 0.5 А/см<sup>2</sup>.



# Current-tailored chromium poisoning of Co- containing perovskite cathode: kinetics and mechanism

**E. Yu. Konysheva<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China

<sup>2</sup> Research Centre Juelich, 52425 Juelich, Germany

E-mails: elena.konysheva@googlemail.com, elena.konysheva@xjtlu.edu.cn

Previously, the degradation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode in the presence of Cr-containing alloys was studied under different current loads in details [1,2]. It was suggested that the two main mechanisms contribute into the degradation: (i) blocking the electrochemical active sites by the electrochemical reduction of chromium, giving rise to the formation of a solid chromium oxide and resulting in the deterioration of the electrochemical performance; (ii) the decomposition of the cathode by the formation of chromium containing mixed oxide driven by thermodynamics without any influence of electrical potentials. The later mechanism seems to have a low contribution to the total degradation. Additional measurements are needed to understand the mechanism of chromium poisoning of Co-containing cathode in more details.

In the present work the effect of current load on the Cr-poisoning of  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode was studied in more details. The half cells composed of the  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode, YSZ electrolyte, and the  $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$  alloy as the chromium source were tested at  $800^\circ\text{C}$  with the current density of  $0\text{-}0.5\text{ A/cm}^2$  under ambient air. The following notations LSCF-Cr-0 and LSCF-Cr-0.5 stand for the half cells with  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode tested with Cr-source without and under the current of  $0.5\text{ A/cm}^2$ , respectively. The abbreviation LSM-Cr-xx is used for the half cells with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode.

In contrast to the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode (LSM-Cr-0), a very strong degradation was observed for the half cell with  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode without current load (Fig. 1a, LSCF-Cr-0). It seems that it was caused by the formation of the  $\text{SrCrO}_4$  phase on the surface of the  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode as according to the microscopic studies the  $\text{SrCrO}_4$  layer grows gradually with time (up to about 500 h). Amount of chromium found in the cathode side of the half cells with  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathode also increases gradually within the same period of time (Fig. 2a). Under current load, completely opposite trends were observed for the same types of half cells (Fig. 1b). The voltage drop over the half cell with  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  and its degradation rate were lower compared to the half-cells with  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode.

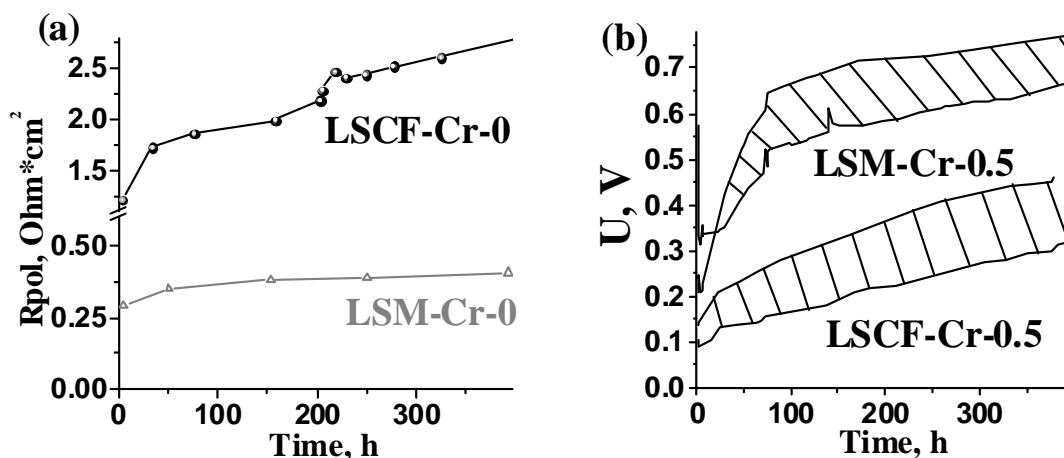


Figure 1. Time dependence of the ( a) total polarisation resistance of the LSCF-Cr-0 and LSM-Cr-0 half cells tested with Cr-source without current load; and (b) voltage drop over the LSCF-Cr-0.5 and the LSM-Cr-0.5 half cells tested under the current of  $0.5\text{ A/cm}^2$  with Cr-source. The measurements were carried out at the temperature of  $800^\circ\text{C}$  in ambient air ( $a_{\text{O}_2} = 0.21\text{ atm}$ ).

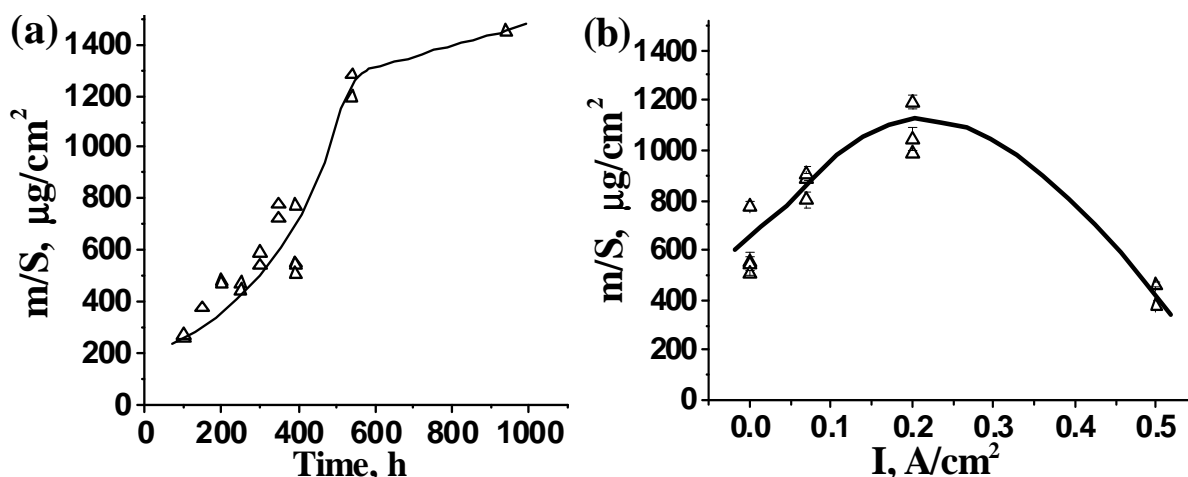


Figure 2. The total amount of chromium (m/S) found (a) in the cathode side of LSCF-Cr-0 cell after different time periods and (b) after 393 h in the cathode side of LSCF-Cr half-cells tested without current load and under different current loads of 0.07-0.5 A/cm<sup>2</sup>. The half cells were tested at the temperature of 800 °C in ambient air (ao<sub>2</sub> = 0.21 atm).

Interestingly, that chromium content in the cathode side of LSCF-Cr half-cells tested without current load and under different current loads (0.07-0.5 A/cm<sup>2</sup>) changes in a non-linear way with the current applied, reaching the maximum value in the tests carried out at 0.2 A/cm<sup>2</sup> (Fig. 2b). This result would be difficult to interpret considering a slight increase in the gas-transport of chromium gaseous species into the cathode with the rise in the current load as it was assumed for the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> cathodes [1]. One may suggest the change in the absorption characteristics of chromium gaseous species by La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> perovskite or an influence of potential on the growth and stability of SrCrO<sub>4</sub> surface layer.

Model experiments were carried out to identify an influence of current load on the stability of SrCrO<sub>4</sub> surface layer, its interaction with La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> perovskite and redistribution of chromium between the surface and volume of La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, thereby giving insight in to the mechanism of Cr-poisoning of Co-containing perovskite cathodes.

#### References

- [1] E. Konyshva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert, "Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr<sub>5</sub>Fe<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU", J. Electrochem. Soc., vol. 153, N. 4, A765-A773 (2006).
- [2] E. Konyshva, J. Mertens, H. Penkalla, L. Singheiser, K. Hilpert, "Chromium Poisoning of the Porous Composite Cathode: Effect of Cathode Thickness and Current Density", J. Electrochem. Soc., 154, N. 12, B1252-B1264 (2007).

Термомеханические, транспортные и электрохимические свойства  
 $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  как потенциального катодного материала ТОТЭ.

**И.Е.Курицына<sup>1</sup>, В.В.Синицын<sup>1</sup>, А.П.Мельников<sup>1</sup>, Ю.С.Федотов<sup>1</sup>, С.И.Бредихин<sup>1</sup>,  
 Е.В.Ципис<sup>2</sup>, И.В.Морозов<sup>3</sup>, А.П.Вискуп<sup>4</sup>, В.В.Хартон<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2*

<sup>2</sup>*Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional 10,  
 Sacavem, Portugal*

<sup>3</sup>*Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO, University of Aveiro, Portugal*

<sup>4</sup>*НИИ ФХП БГУ, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14.*

На сегодняшний день промышленным материалом для электролитических мембран ТОТЭ является диоксид циркония, легированный 8-10% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ). Однако существенным недостатком ТОТЭ на основе YSZ электролита является высокая температура (свыше 9000C) работы ячейки, что предъявляет особые требования к свойствам, совместимости и химической устойчивости материалов катодов, анодов и интерконнекторов, делая дорогостоящей конструкцию стека из единичных ТОТЭ. Понижение рабочей температуры требует поиск новых материалов электролитов. Наиболее перспективным материалом для электролита ТОТЭ является  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  (LSGM). При переходе на анионную мембрану LSGM требуется подборка новых катодных и анодных материалов, так как материалы, используемые с YSZ, могут не обладать хорошей электронной проводимостью, высокой каталитической активностью по отношению к кислороду (водороду), химической стабильностью, согласованной величиной КТР с электролитом при средних температурах (600<sup>0</sup>C-800<sup>0</sup>C). Было установлено, что соединение  $\text{Ce}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$  (CSMO) при 600<sup>0</sup>C-800<sup>0</sup>C демонстрирует хорошие транспортные и каталитические характеристики и может быть использовано в качестве катода ТОТЭ.

Проведены электрохимические измерения ТОТЭ с  $\text{Ce}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$  катодом на следующих электролитических мембранах:

на основе диоксида циркония  $\text{ZrO}_2+1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3+10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$  (10Sc1YSZ)

на основе галлата лантана  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  (LSGM).

Установлено, что после отжига смесей порошков CSMO-LSGM и CSMO- 10Sc1YSZ при температуре свыше 1100oC образуются дополнительные фазы. Поэтому для предотвращения химического взаимодействия между катодом и электролитическими мембранами использовались защитные слои:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) для 10Sc1YSZ электролита и  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  (GDC) для LSGM. В качестве анода брался композиционный материал NiO/10Sc1YSZ в пропорции 40:60. Для исключения химического взаимодействия между LSGM и NiO/10Sc1YSZ керметным анодом также использовался защитный слой  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ .

Измерения осуществляли на ячейках с электролит-поддерживающей конструкцией, которые состояли из газоплотных электролитических дисков, диаметром 20мм и толщиной 0,5мм с нанесенными слоями анода и катода. Сравнительные электрохимические исследования проводили на ТОТЭ ячейках двух типов:

NiO-10Sc1YSZ (анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – CSMO (катод)

NiO-10Sc1YSZ (анод) –  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  (защитный слой) – LSGM (электролит) –  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  (защитный слой) – CSMO.

Вольтамперные и импедансные характеристики ТОТЭ измеряли четырехконтактным методом в двухкамерной ячейке с разделенными объемами газа (окислитель-топливо) при температурах 800<sup>0</sup>C и 900<sup>0</sup>C. Установлено, что при T=8000C, исследуемые ТОТЭ характеризуются напряжением открытой цепи ~1.05-1.19 V и максимумом снимаемой мощности ~ 170мВт/см<sup>2</sup> (для ячеек на 10Sc1YSZ мембранах) и ~230мВт/см<sup>2</sup> (для ячеек на LSGM мембранах).

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что  $\text{Ce}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$  является перспективным катодным материалом для ТОТЭ, демонстрирующим неплохие мощностные характеристики в области средних температур.

## Диагностика характеристик и стабильности топливных элементов с протонпроводящим электролитом

**М.Р. Тарасевич**

*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31  
mail:bogd@elchem.ac.ru*

К настоящему времени основные задачи по изучению механизма функционирования и конструированию водородо-кислородных (воздушных) ТЭ с ТПЭ решены. Ряд компаний: UTC, Plug Power (США), Bullard (Канада), NedStak (Нидерланды), Toyota, Nissan, Mitsubishi (Большая автомобильная тройка Японии) могут производить и производят топливные элементы (ТЭ) с достаточно высокими характеристиками. Они охватывают все основные области применения электрохимических генераторов: транспортные, стационарные, резервные и портативные.

С точки зрения практической реализации ТЭ, критическими параметрами являются рабочий ресурс и стоимость генерируемой энергии. Поэтому, на данный момент, успешная коммерциализация ТЭ требует проведения масштабных научно-исследовательских и практических работ в области деградации компонентов мембранно-электродных блоков (МЭБ) и ТЭ в целом. Ключевой задачей этих работ, проводимых в США, Европе и Японии, является изучение эффектов снижения характеристик ТЭ в условиях эксплуатации с целью предотвращения или, по крайней мере, уменьшения отрицательного воздействия деградационных механизмов. Это требует развития методов диагностики характеристик МЭБ и его составных частей: мембраны, катализатора, иономера активного слоя (АС) в условиях ресурсных и ускоренных испытаний при различном соотношении активационных, омических и транспортных потерь напряжения. Эти исследования охватывают модельные, ресурсные и ускоренные стресс-тесты (УСТ) испытания. Анализы результатов УСТ позволяют сократить время для принятия решений по оптимизации компонентов МЭБ.

## Катодные материалы для ТОТЭ на основе перовскитоподобных оксидов 3d-металлов

**Истомин С.Я.**

*Химический факультет МГУ, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1*  
[istomin@icr.chem.msu.ru](mailto:istomin@icr.chem.msu.ru)

Современным мировым трендом в развитии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является снижение их рабочей температуры до 550-750°C (среднетемпературные ТОТЭ). Однако низкая эффективность стандартных материалов компонентов ТОТЭ в этих условиях требует разработки новых материалов. Это, в первую очередь, касается катодного материала. Требования к катодному материалу ТОТЭ включают значимую электронную и кислород-ионную проводимость, высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР электролита, а также химическую инертность по отношению к смежным материалам компонентов ТОТЭ. В докладе на примере кобальт- и медь-содержащих перовскитоподобных оксидов рассмотрено влияние кристаллической структуры и химического состава на эти важные для катодного материала ТОТЭ свойства.

Сложные оксиды кобальта с перовскитоподобной структурой удовлетворяют большинству приведенных выше требований, однако имеют высокий КТР, благодаря термически активированным переходам между низко- и высокоспиновым состояниями  $\text{Co}^{3+}$ . Пути снижения КТР перовскитоподобных кобальтитов является поиск соединений, содержащих  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом основном состоянии, а также частичное замещение кобальта на катионы других переходных металлов. Последний путь создания новых кобальт-содержащих катодных материалов рассмотрен в докладе на примере перовскитоподобного кобальтита  $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$  (314-фаза).

Слоистые купраты  $\text{R}_2\text{CuO}_4$ , R – редкоземельный катион, содержащие в своей структуре перовскитные блоки, а также блоки со структурой NaCl (R=La, т.н. Т-фаза) и  $\text{CaF}_2$  (R=Nd, Pr, Sm, т.н. Т'-фаза) представляют интерес в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ благодаря низким КТР ( $\sim 12 \text{ ppm K}^{-1}$ ) и значимой электропроводности ( $>100 \text{ S/cm}$  в случае  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ). В докладе обсуждается корреляция между присутствием определенных структурных блоков в слоистых купратах и их кислород-ионной проводимостью.

Работа выполнена в рамках Госконтракта Министерства науки и образования РФ №14.740.12.1358

## Особенности электрохимического поведения катодных материалов ТОТЭ на основе слоистых купратов

**Н.В. Лысков<sup>1</sup>, М.З. Галин<sup>1</sup>, Л.С. Леонова<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>1</sup>, Г.Н. Мазо<sup>2</sup>,  
С.Я. Истомина<sup>2</sup>, Е.В. Антипов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., пр-т Академика Семенова, д. 1  
<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3  
e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Одной из тенденций технологического развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является уменьшение рабочей температуры до 500-700оС, что позволяет решить ряд проблем, связанных с герметизацией и термической деградацией топливных ячеек, и использовать коммутационные материалы на основе нержавеющей сталей. Однако при этом важной задачей становится повышение скорости реакции восстановления кислорода на катоде ТОТЭ. В связи с этим в области поиска потенциальных катодных материалов существенное внимание уделяется исследованию новых смешанных электронно-ионных проводников со слоистой структурой [1, 2]. В качестве таковых значительный практический интерес вызывают представители семейства купратов редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$  [3, 4].

В настоящей работе осуществлен синтез слоистых купратов с общей формулой  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), проведено исследование их электропроводящих свойств, а также изучено электрохимическое поведение полученных материалов в качестве электродов, нанесенных методом трафаретной печати на поверхность твердого электролита  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO), в зависимости от температуры и активности кислорода в газовой фазе. Установлены скоростьопределяющие стадии реакции восстановления кислорода на границе электрод/электролит. Показано, что некоторые представители семейства слоистых купратов могут рассматриваться в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при частичной поддержке ГК № 14.740.12.1358, Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 11-08-01159а и 11-03-01225а) и Программы развития МГУ до 2020 года.

### Литература

- [1] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S.J. Skinner, J.A. Kilner. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem., vol. 20, p. 3799–3813 (2010).
- [2] Г.Н. Мазо, М.С. Калужских, С.Н. Саввин, Л.С. Леонова, Н.В. Лысков, Добровольский Ю.А. Синтез и транспортные свойства купратов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$  // Электрохимия, т. 45, № 4, с. 480-485 (2009).
- [3] Li Q., Zhao H., Huo L., Sun L., Cheng X., Grenier J.-C. Electrode properties of Sr doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs // Electrochem. Comm., vol. 9, p. 1508-1512 (2007).
- [4] G.N. Mazo, N.V. Lyskov, L.S. Leonova. Morphology and electrochemical characterization of  $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}|\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  interface // Solid State Ionics, vol. 182, p. 64-70 (2011).

Электрохимические характеристики среднетемпературных топливных элементов планарной конструкции с катодами на основе сложных оксидов  $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_2\text{CuO}$

**А.П.Мельников<sup>1</sup>, С.И.Бредихин<sup>1</sup>, С.Я. Истомин<sup>1</sup>, Г.Н. Мазо<sup>2</sup>, Е.В.Антипов<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>*ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1, стр. 3.*

На сегодняшний день традиционным для ТОТЭ является электролит на основе диоксида циркония легированный 8-10%mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ). Тем не менее, ТОТЭ на основе данного электролита эффективно работают при температурах выше 900 °С, что предъявляет особые требования к свойствам, совместимости и химической устойчивости материалов катодов, анодов и интерконнекторов, делая дорогостоящей конструкцию стека из единичных ТОТЭ. Эти трудности могут быть преодолены за счет снижения рабочей температуры до 500-800°С, то есть путем перехода к среднетемпературным ТОТЭ.

Наиболее перспективным материалом электролита ТОТЭ из семейства диоксида циркония является  $\text{ZrO}_2+1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3+10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3$  (10Sc1YSZ) и из семейства галлатов является  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM). В связи с этим одной из важных задач создания более производительной среднетемпературной ТОТЭ ячейки на основе 10Sc1YSZ и LSGM электролита является поиск новых катодных материалов, демонстрирующих значительную ионную и электронную проводимости, имеющих высокую каталитическую активность, а также близкие КТР с электролитической мембранной. В работах [1] и [2] было установлено, что соединения  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (PCO) и  $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$  (PSCO) обладают всеми нужными свойствами и могут быть использованы в качестве катода в среднетемпературных ТОТЭ ячейках, однако прямых исследований данных материалов в топливных ячейках не проводилось.

В связи с этим, целью данной работы является:

- Сборка и изучение электрохимических характеристик экспериментальных ТОТЭ ячеек планарной конструкции с использованием катодов на основе сложных оксидов PSCO и PCO.

Были поставлены следующие задачи:

- Изучение химической стабильности материалов PSCO и PCO в паре с электролитными материалами
  - а) на основе галлата лантана  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$  (LSGM);
  - б) на основе диоксида циркония  $\text{ZrO}_2+10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3 + 1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (10Sc1YSZ).
- Поиск защитного подслоя для предотвращения химического взаимодействия данных катодов с выбранными электролитными материалами.
- Отработка режимов нанесения и спекания катодных слоев PSCO и PCO.
- Сравнение электрохимических характеристик полученных экспериментальных ТОТЭ с использованием выбранных катодных материалов с характеристиками ТОТЭ ячеек на основе традиционных катодных материалов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF).

Проведен количественный рентгенофазовый анализ смесей исследуемых порошков с электролитными после отжига при температуре 1000°С и установлено, что материалы PCO и PSCO взаимодействует с материалами электролитов. Поэтому для предотвращения химического взаимодействия между катодами и электролитическими мембранами использовались защитные слои:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) для 10Sc1YSZ электролита и  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$  для LSGM. В качестве анода был использован двухслойный композиционный материал NiO/10Sc1CeSZ в массовом соотношении 40:60 и 60:40. Для исключения

химического взаимодействия между LSGM и Ni/10Sc1CeSZ керметным анодом также использовался защитный слой  $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ .

Измерения осуществляли на ячейках с электролит-поддерживающей конструкцией, которые состояли из газоплотных электролитических дисков, диаметром 20мм и толщиной 0,5мм с нанесенными слоями анода и катода. Сравнительные электрохимические исследования проводили на следующих ТОТЭ ячейках:

- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – 10Sc1YSZ – GDC – PCO
- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – 10Sc1YSZ – GDC – PSCO
- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – 10Sc1YSZ – GDC – LSCF
- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – LCO–LSGM – LCO – PSCO
- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – LCO–LSGM – LCO – PCO
- (60%NiO+40% 10ScYSZ)–(40%NiO+60% 10ScYSZ) – LCO–LSGM – LCO – LSCF

Полученные ячейки ТОТЭ были испытаны в двухкамерной установке с разделенными объемами газов (окислитель-топливо); получены вольтамперные характеристики и импедансные спектры образцов в интервале температур от 700°C до 900°C. Также проведены исследования ТОТЭ ячеек с использованием электролитической мембраны толщиной 0,25мм. Максимальная снимаемая мощность с образца на основе катодного материала PCO составила 800 мВт/см<sup>2</sup>. На основе проведенных работ было показано, что ТОТЭ ячейки с использованием катода  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  обладают существенно лучшими мощностными характеристиками в интервале температур 700-800<sup>0</sup>С по сравнению с ТОТЭ на основе традиционных катодных материалов. Сделан вывод о том, что соединения  $\text{Pr}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  являются перспективными катодными материалами для использования в среднетемпературных ТОТЭ.

#### Литература

- [1] Yun-Hui Huang, Ronald I. Dass, Zheng-Liang Xing, John B. Goodenough Supporting Online Material for Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells, Science 312, 254 (2006)
- [2] Kun Zheng, Agnieszka Gorzkowska-Sobań, Konrad Ђwierczek Evaluation of  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs, Materials Research Bulletin (2012)



# A-site deficiency in perovskites as a new approach to enhance electrochemical and electrocatalytic activity of electrodes in fuel cells

**Elena Yu. Konyshcheva**<sup>1,2</sup>

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

*2 University of St Andrews, St Andrews, Fife, KY169ST, UK*

*E-mails: elena.konyshcheva@googlemail.com, elena.konyshcheva@xjtlu.edu.cn*

Transition metal perovskites with the general formula  $ABO_3$  ( $A = \text{La, Sr}$ , and  $B = \text{transition metal cations}$ ) have been actively explored as electrode materials in solid-state devices for power generation and sustainable energy production. Variation in the A-site deficiency of perovskites can be a critical tool for designing new materials with improved electrochemical and electrocatalytic properties. In the case of multication substitution on the B-site in perovskites, however, there is no clear understanding of whether A-site cation vacancies exist within the perovskite structure or not; and, if so, how they improve electrochemical performance of fuel cell systems.

The results of structural characterizations reported in the literature for A-site deficient perovskites vary significantly in relation to the methodology used. The compositions  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{FeO}_{3+\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$  and  $0.8 \leq y \leq 1.0$ ) [1] and  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  [2] originally determined by X-ray powder diffraction (XRD) as pure perovskite phases contain  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  and (Cr,Mn) spinel (0.26 wt%) as the secondary phases according to high-energy synchrotron radiation and neutron powder diffraction. Therefore,  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Ni}_{1-z-q}\text{Fe}_z\text{Mn}_q\text{O}_3$  compositions were characterized by neutron powder diffraction method on D1A instrument in the temperature range of 25–460 °C under air in a quartz tube.

It was found that range of A-site deficiency in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Ni}_{1-z-q}\text{Fe}_z\text{Mn}_q\text{O}_3$  ( $y < 1$ ) is very low, especially if a high fraction of Ni cations resides on the B-sublattice. Supposed “A-site deficient” perovskites containing several transition-metal cations are found to comprise a cation stoichiometric perovskite phase and a secondary phase, as evidenced by neutron diffraction studies (Fig. 1), transmission electron microscopy, and thermogravimetric analysis. The presence of a secondary phase could affect electronic and ionic conductivities of these materials in different ways [3]. On the other hand, transition metal cations are responsible for the electrocatalytic activity for oxygen reduction or fuel oxidation [4]. According to X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy, La and Sr surface activity reduces in A-site deficient perovskites or composites containing a major fraction of perovskite phase and a very small fraction of a secondary phase. The presence of a secondary phase could result in the enhanced surface concentration of transition metals and create additional surface sites, thereby enhancing surface processes and electrocatalytic activity of oxygen or fuel electrodes.

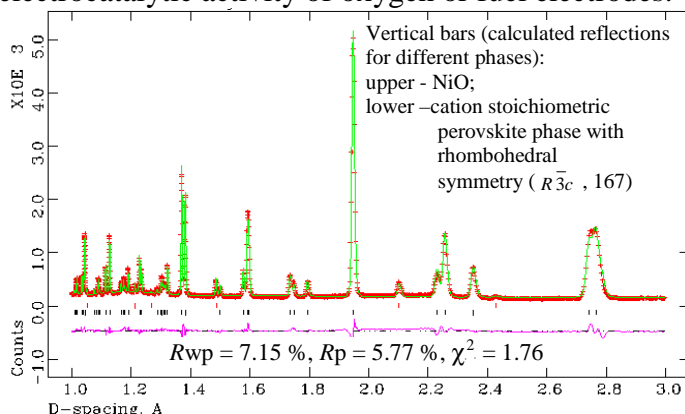


Fig. 1. Neutron diffraction pattern of A-site deficient  $\text{La}_{0.935}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.54}\text{Fe}_{0.36}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  nominal composition

Results discovered in the present study and published in the literature on the maximum A-site deficiency in perovskites obtained by neutron powder diffraction (NPD) and X-ray powder

diffraction (XRD) were summarized and compared with the average bond energy between the transition metal cations and oxygen sublattices (Fig. 2), thereby suggesting for the first time a thermodynamic approach predicting the extent of A-site deficiency within the perovskite structure [5].

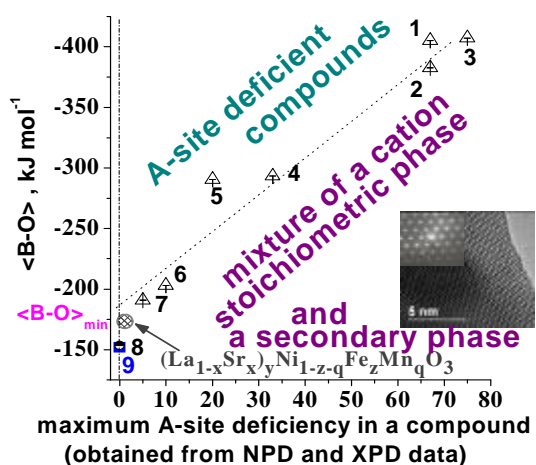


Fig. 2. Correlation between the maximum value of A-site deficiency in a compound and the average B(B/,B//)-O (<B-O>) bond energy between the transition metal cations (B, B/,B//) and oxygen sublattices:

1. La<sub>1/3</sub>TaO<sub>3</sub>;
2. La<sub>1/3</sub>NbO<sub>3</sub>;
3. Na<sub>0.25</sub>WO<sub>3</sub>;
4. La<sub>2/3</sub>(Ti<sub>4</sub>+0.5Ti<sub>0.53+</sub>)O<sub>3-δ</sub>;
5. La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>;
6. La<sub>0.9</sub>(Mn<sub>4</sub>+0.5Mn<sub>3</sub>+0.5)O<sub>3+δ</sub>;
7. La<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>3</sub>+0.2Fe<sub>3</sub>+0.8O<sub>3</sub>;
8. LaNiO<sub>3-δ</sub>;
9. LaCoO<sub>3-δ</sub>.

Variation in A-site deficiency of perovskite materials, therefore, can be considered as a new approach in designing advanced materials for fuel cell application.

#### References

- [1] T. Striker, J. A. Ruud, Y. Gao, W. J. Heward, C. Steinbruchel, "A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders", *Solid State Ionics*, 178, N. 21-22, 1326- 1336 (2007).
- [2] S. Tao, J. T. S. Irvine, "Phase transition in perovskite oxide La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-d</sub> observed by in Situ high-temperature neutron powder diffraction", *Chem. Mater.*, 18, N. 23, 5453-5460 (2006).
- [3] E. Konysheva, R. Blackley, J. T. S. Irvine, "Conductivity Behavior of Composites in the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> - CeO<sub>2</sub> System: Function of Connectivity and Interfacial Interactions", *Chem. Mater.*, 22, N. 16, 4700-4711 (2010).
- [4] Y. M. Choi, M. C. Lin, M. Liu, "Computational Study on the Catalytic Mechanism of Oxygen Reduction on La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> in Solid Oxide Fuel Cells ", *Angew. Chem.* 119, N. 38, 7352-7357 (2007).
- [5] E. Konysheva, X. Xu, John T. S. Irvine, "On the existence of A-site deficiency in perovskites and relation to electrochemical performance", *Adv. Mater.*, 24, N. 4, 528-532 (2012).

# Разработка технологии изготовления твёрдоэлектролитных сенсоров на основе стабилизированного диоксида циркония. Опыт и перспективы применения

**Чернов Е. И., Чернов М. Е., Костин Л. И., Стовпяга В. Н.**

*ЗАО "ЭКОН" Калужская обл., г. Обнинск, ул. Бондаренко 1.*

Приоритетные направления развития промышленности - повышение энергоэффективности, снижение экологически вредных выбросов в атмосферу, а также развитие альтернативной энергетики.

Эти задачи в значительной степени решаются созданием и внедрением в производство инновационных технологий изготовления изделий из функциональной и пассивной керамики.

Важнейшими исследованиями, в связи с этим, являются интенсивно развивающиеся в России и других странах работы по созданию и изучению свойств ионоселективных материалов, и в частности, соединений на основе диоксида циркония.

ЗАО «Экон» разрабатывает и производит газоаналитические приборы для котлоагрегатов, промышленных печей и других топливосжигающих устройств, предназначенных для измерения кислорода, например, в дымовых газах и других газовых средах в интервале температур (25-1400°С).

В процессе этих разработок созданы и используются различные конструкции электрохимических сенсоров из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

В последнее время в качестве несущего твердого электролита стали использовать фиацит, стабилизированный оксидом иттрия и с содержанием сопутствующих примесей не более 0,5 %.

По данным аналитической компании ООО «Инфомайн», ЗАО «Экон» является уникальным, единственным малым предприятием и входит в число восьми отечественных предприятий, разрабатывающих и производящих техническую керамику на основе диоксида циркония и обладающих соответствующими технологиями и оборудованием [1].



Рисунок 1 – Установка горячего шликерного литья ЭКОН - УГШЛ

В ЗАО «Экон» осуществляется полный цикл изготовления твёрдоэлектролитных электрохимических сенсоров, включающий контроль и измельчение исходных порошков, формование изделий методами прессования и горячего шликерного литья, предварительный и окончательный обжиг и контроль изделий.

Формование изделий производится как одноосным прессованием, так и методом горячего шликерного литья на установках ЭКОН - УГШЛ (рис.1), разработанных и выпускаемых ЗАО «Экон». Литьевая установка обеспечивает разогрев и термостатирование шликера в шликерном баке, вакуумирование и перемешивание шликера как в режиме ручного управления, так и в автоматическом режиме, а так же формование детали – то есть подачу шликера из шликерного бака под давлением в литьевую форму.



Рисунок 2 – Герметичное соединение диоксида циркония и алюмомagneзиальной шпинели



Рисунок 3 – Чувствительный элемент ЭКОН

Термообработка заготовок производится в нагревательных устройствах в вакууме или на воздухе, в зависимости от требуемых технических характеристик, при максимальной температуре до 1820°С. Плотность получаемых изделий ~ 95-97 % теоретической.

Запатентованный твёрдоэлектролитный чувствительный элемент ЭКОН [2] состоит из электролита из диоксида циркония и изолятора из алюмомагнезиальной шпинели (рис.2), образующих вакуумно-плотное соединение в процессе совместного спекания. Ключевым моментом данной технологической операции является совмещение ТКЛР разных керамических материалов, что достигается за счёт варьирования примесным составом алюмомагнезиальной шпинели. Чувствительный элемент по внешнему диаметру имеет вакуумно-плотное соединение со стальной втулкой (рис.3). Такая конструкция способна непрерывно, длительное время (до 10 лет) работать при температуре до 800 °С как в инертных газах, так и в окислительных средах и дымовых газах.

Для атомной энергетики изготавливаются изделия аналогичной конструкции, но в качестве сопрягаемых материалов используются изделия из диоксида гафния с различной степенью стабилизации оксидом гадолиния и алюмомагнезиальной шпинели, в качестве изолятора, а также образцы из монокристаллов этого материала с различной степенью стабилизации, также совмещенные с изоляторами из алюмомагнезиальной шпинели.

На предприятии осваивается производство сенсоров планарного типа. Технология производства планарного сенсора основана на методе шликерного литья на движущуюся подложку. Эта технология значительно упрощает технологический процесс изготовления, сборку всей конструкции (сенсор - нагреватель) в единый пакет, обжиг керамики осуществляется в одну стадию и не требует применения специальных газовых сред. Появляется возможность создания сложных планарных структур различной конфигурации и толщины.

Одной из основных технологических операций при создании электрохимических ячеек является нанесение электродных покрытий. На сенсорах для газоаналитических приборов электроды из металлосодержащих паст наносят на соответствующие поверхности электролита вручную или методом трафаретной печати с последующим вжиганием.

На основе собственных чувствительных элементов, изготовленных вышеописанным способом, предприятием выпускаются беспроботборные высокотемпературные газоанализаторы ЭКОН различных модификации [3, 4] (рис.4). Газоанализаторы выпускаются в соответствии с ТУ 95-2468-2000, зарегистрированы в государственном реестре средств измерения под № 13520-03, (сертификат RU.C.31.000A № 35763 от 20.08.2009).



Рисунок 4 – Газоанализаторы ЭКОН

На предприятии организовано мелкосерийное производство другой наукоемкой продукции, например, изделий изоляционной керамики, керамических изделий для гермовводов и самих гермовводов, мелющих тел, насадок для мешалок и др. Разрабатывается установка лабораторного типа с большой степенью автоматизации для литья пластичной керамической пленки из различных порошков.

Опыт ЗАО «Экон» в направлении разработки и производства керамики показывает, что ужесточение требований к функциональной керамике и ее свойствам, а также увеличение объемов производства, вызванное расширенным спросом создали необходимость пересмотра

технических требований к керамическим материалам с целью получения керамики с воспроизводимыми свойствами от партии к партии.

Для реализации данной задачи ЗАО «Экон» предлагает реализовать идею создания отечественного опытно-промышленного производства по изготовлению изделий из функциональной и конструкционной керамики, где возможно освоение базовых и разработка новых конкурентоспособных высокоэффективных технологий получения материалов и изделий с высокими характеристиками. Эту инициативу ЗАО «Экон» поддержало Правительство Калужской области. Проект такого предприятия находится на рассмотрении в Российской венчурной компании.

#### Литература

1. Инфолайн, исследовательская группа. Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России и в мире. Издание 2-е, дополненное и переработанное, Москва, декабрь 2010. 117 с. <http://www.infomine.ru>
2. Чернов Е.И., Чернов М.Е. Чувствительный элемент газоанализатора кислорода и способ его изготовления // Патент РФ № 2339027, приоритет от 12.04.2007
3. Чернов Е.И. Контроль кислорода в газовых средах. Журнал Территория «Нефтегаз» № 10, с. 29, 2003
4. Чернов Е.И., Чернов М.Е., Самсонов В.И., Гвоздев Б. Е., Кязымов Ш.Н. Газоанализатор кислорода ЭКОН-ВТ и опыт его эксплуатации. Журнал «Стекло и керамика», № 3 2011, с.14.

# Химический обмен кислорода и диффузия кобальта при высокотемпературных фазовых переходах $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Ю.С.Охлупин, И.А.Старков, М.П.Попов, Н.Ф.Уваров, А.П.Немудрый

ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18  
mail: ohlupin@mail.ru

Оксид  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) со структурой кубического перовскита является многообещающим материалом со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью для таких электрохимических приложений как катодные материалы топливных элементов и кислородопроницаемые мембраны. Однако известно, что при температурах ниже  $850\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в BSCF происходит кинетически заторможенный фазовый переход из кубической фазы в гексагональную [1]. Гексагональная фаза характеризуется существенно более низкими коэффициентами кислородного обмена и диффузии по сравнению с кубической фазой [2]. Поскольку образование гексагональной фазы является обратимым процессом и характерно только для температур ниже  $900\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе [1], оксид BSCF может быть использован в ряде электрохимических устройств без дополнительного допирования. При этом важно иметь информацию о кинетике переходов между кубической и гексагональной фазами. Для этой цели была изучена диффузия кобальта в оксиде BSCF при фазовом переходе и определены коэффициент химической диффузии кобальта  $D_{chem, Co}$  и коэффициент эффективного обмена кислорода  $k_{chem, O-Co}$  при температурах  $700\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Оксид BSCF синтезировали по керамической методике из нитратов, карбонатов и оксидов соответствующих металлов, после кальцинации гомогенизированные в мельнице АГО-3 образцы прессовали в таблетки и спекали в течение 7 часов при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ показал отсутствие гексагональной фазы в исходном оксиде BSCF. Исследование процессов обмена и диффузии кислорода и кобальта проводили на компактных образцах методом релаксации электропроводности в диапазоне парциального давления кислорода  $-3 \leq \lg(P_{O_2}) \leq 0$ . Проводимость образцов не менялась после выдержки в течение нескольких суток при постоянном давлении кислорода и температурах  $700\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако при изменении парциального давления кислорода в интервале  $-3 \leq \lg(P_{O_2}) \leq -2$  были выявлены медленные обратимые процессы релаксации электропроводности, не характерные для релаксации только по одному типу носителей тока. В этом интервале парциальных давлений кислорода кривые релаксации представляют собой двойные релаксационные процессы: быстрые — до  $20\text{--}100\text{ с}$  и медленные — десятки часов. В литературе наличие второго медленного релаксационного процесса связывают с перестройкой в В-подрешетке структуры перовскита [3]. В случае BSCF это можно отнести к фазовому превращению кубического перовскита в гексагональный. В данном предположении процесс релаксации электропроводности в BSCF может быть описан релаксацией концентраций дефектов кислорода и кобальта в соответствии с уравнением (1), что согласуется с описанием релаксации электропроводности в других оксидах [3].

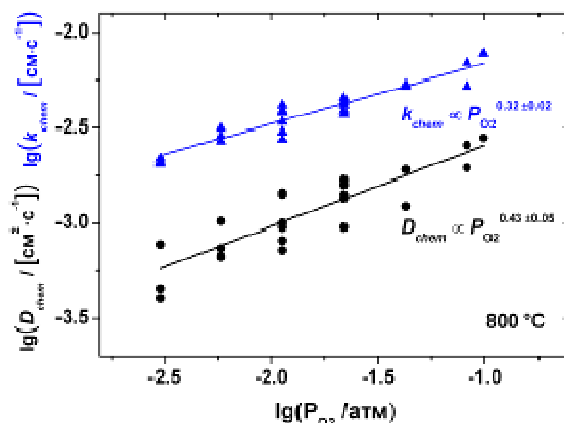


Рис. 1. Зависимость коэффициентов обмена и диффузии кислорода для оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 2e(u_{V_o} - u_h) \frac{\partial c_{V_o}}{\partial t} + 4e(u_{V_{Co}} + u_h) \frac{\partial c_{V_{Co}}}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — электропроводность;  $t$  — время;  $u_{V_o}$ ,  $u_h$ ,  $u_{V_{Co}}$  — подвижности кислородных

вакансий, электронных дырок и вакансий кобальта, соответственно;  $c_{V_o}$ ,  $c_{V_{Co}}$  — концентрации дефектов. Быстрые стадии релаксации электропроводности в интервале  $-3 \leq \lg(P_{O_2}) < -2$  и процессы релаксации при  $-2 \leq \lg(P_{O_2}) \leq -1$  характеризуют обмен и диффузию кислорода. При их анализе использовано приближение  $\partial c_{V_{Co}} / \partial t \approx 0$ . Расчет коэффициентов химического обмена  $k_{chem}$  и диффузии кислорода  $D_{chem}$  проводился по модели бесконечной пластины [4]. Полученные результаты по их барическим зависимостям (рис. 1) и энергиям активации согласуются с литературными данными [5]. Медленная стадия релаксации электропроводности была описана обменом

кислорода от первого слагаемого уравнения (1) и диффузионным вкладом второго. Это допущение соответствует быстрой диффузии кислородных дефектов внутри кубической фазы BSCF и образованию равномерно распределенных включений гексагональной фазы в объеме оксида BSCF. Кривые медленных стадий релаксации электропроводности отдельно от быстрых участков,

соответствующие ступенчатому изменению  $P_{O_2}$  от 0.0244 до 0.0121 атм при 700, 750, 800, 850 °C приведены на рис. 2. Математическая обработка этих кривых проводилась так же с использованием модели бесконечной пластины [4] и показала, что при 700–850 °C коэффициент химической диффузии кобальта и эффективный коэффициент обмена кислорода при фазовом переходе не существенно зависят от температуры и равны, соответственно,

$\lg(D_{chem, Co} / [cm^2 \cdot c^{-1}]) = -5.5 \pm 0.5$  и  $\lg(k_{chem, O-Co} / [cm \cdot c^{-1}]) = -4.8 \pm 0.2$ .

Рассчитанные параметры  $D_{chem, Co}$  и  $k_{chem, O-Co}$  при полиморфном превращении кубической структуры BSCF в гексагональную, и наоборот, и соответствующая оценка скорости этого процесса при температурах 700–850 °C могут быть использованы для моделирования и прогноза функциональных свойств топливных элементов и других устройств. Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН №104.

### Литература

- [1] S. Švarcová et al. “Structural instability of cubic perovskite  $Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ” *Solid State Ionics*, vol.178, 1787–1791, (2008).
- [2] S. Yakovlev et al. “Phase transformation and oxygen equilibration kinetics of pure and Zr-doped  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite oxide probed by electrical conductivity relaxation”, *Applied Physics Letters*, vol.96, 254101, (2010).
- [3] H.-Ill Yoo, Ch.-Eun Lee “Conductivity relaxation patterns of mixed conductor oxides under a chemical potential gradient”, *Solid State Ionics*, vol.180 326–337, (2009).
- [4] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, Bristol: J.W. Arrowsmith LTD., 1975.
- [5] D. Chen et al. “Surface exchange and bulk diffusion properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  mixed conductor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.36, 6948–6956, (2011).

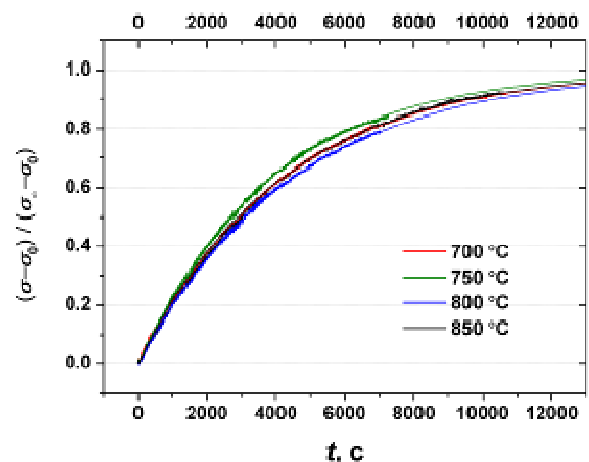


Рис. 2. Кривые релаксации электропроводности при фазовом переходе оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  из кубической в гексагональную структуру при ступенчатом изменении давления кислорода от 0.0244 до 0.0121 атм.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ: ПРИНЦИП МИНИМАЛЬНОЙ ДИССИПАЦИИ И УЧЁТ ТОКА СМЕЩЕНИЯ.

**Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин**

ИФТТ РАН Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2  
Email: urfed@issp.ac.ru

## Введение

Работа посвящена аналитическому расчёту полного сопротивления пористого электрода при помощи одномерной однородной модели в приближении линейной кинетики реакции. Решение выражено в терминах ионного и электронного сопротивлений смешанного проводника, его «сопротивления реакции», как коэффициента пропорциональности между локальными значениями тока и перенапряжения, и геометрических параметров.

Для нахождения распределения электронно-ионного тока был использован принцип минимальной диссипации: распределение стационарного состояния соответствует минимуму функционала диссипации. Данная особенность следует из микроскопических уравнений для линейных систем в стационарных условиях, однако его прямое применение позволяет упростить вычисления, сфокусировавшись на потоках без явного учёта в уравнениях электрохимических потенциалов. Некоторые результаты повторяют выводы, полученные из сходных моделей несколько другими методами [1-2], тем самым подтверждая верность подхода, применённый в данной работе.

## Модель

Модель одномерная и непрерывная (сплошная среда). Материал электрода рассматривается как однородная среда со смешанной проводимостью, в которой возможно протекание реакции смены носителя. Другими словами, свойства электрода описываются статистически, при учёте только средних значений. Все локальные зависимости в модели полагались линейными.

При помощи техники комплексных сопротивлений результат, полученный для постоянного тока, был распространён на случай переменного тока. Были рассмотрены два варианта модели: упрощённая - без учёта тока смещения, и более общая – учитывающая ток смещения.

## Результаты

Основными результатами стали аналитические зависимости сопротивления модели пористого электрода, в том числе переменному току.

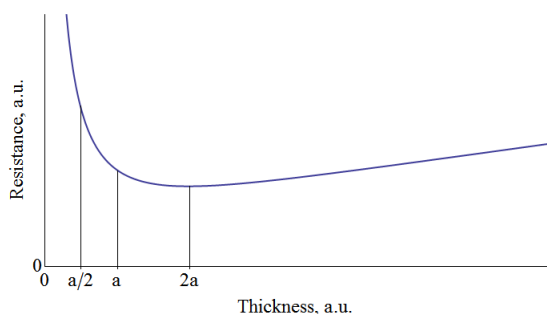


Рис. 1. Теоретическая зависимость сопротивления электрода от толщины.

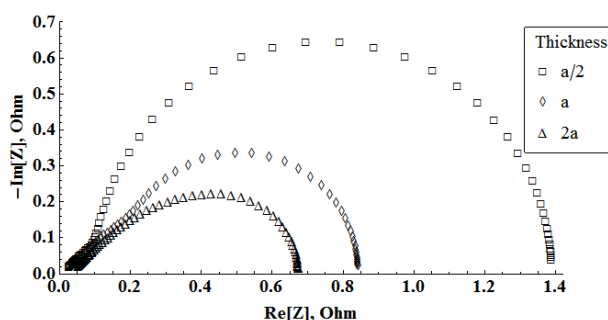


Рис. 2. Теоретические годографы импеданса для разных толщин электрода.

На рисунке 1 показан общий вид функции сопротивления от толщины электродного слоя. Характерная толщина  $a$  зависит от параметров материала. Рисунок 2 содержит годографы импеданса, рассчитанные для разных толщин электрода.

## Литература

- [1] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, pp. 375-394, 1998
- [2] G. Paasch, K. Mica, P. Gersdorf, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 18, pp. 2653-2662, 1993

# Твердые электролиты на основе $\text{HfO}_2$ : высокая проводимость и перспективы применения.

**Кузьмин А.В., Мещерских А.Н., Горелов В.П., Строева А.Ю.**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,  
ул. С.Ковалевской, д. 22. mail: a.v.kuzmin@yandex.ru*

В современных твердооксидных электрохимических устройствах (топливные элементы, электролизеры, сенсоры и т.д.) лидерами использования являются твердые электролиты на основе диоксида циркония, сочетающие в себе высокую химическую стойкость и прочность с довольно высокой электропроводностью. Структурные аналоги этих электролитов на основе диоксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) обладают еще большей химической стойкостью даже в сильно восстановительных атмосферах без появления электронной проводимости. [1]. Последнее свойство позволяет использовать эти материалы в существенно более агрессивных средах, например, в датчиках активности кислорода для сильно раскисленных сталей с высокой температурой плавления, в расплавах щелочных металлов.

В то же время низкая проводимость электролитов на основе  $\text{HfO}_2$  (почти на порядок величины ниже, чем у стабилизированного  $\text{ZrO}_2$ ), и более высокая стоимость серьезно ограничивали возможности практических приложений этих материалов [1-3]. Проблема низкой проводимости может быть решена поиском высокопроводящих составов или использованием твердого электролита в виде тонких пленок. Последний путь отнюдь не исключает необходимость поиска электролитов с высокой проводимостью, а стоимость материалов, с учетом применения тонкопленочных технологий в электрохимических устройствах, также перестает быть лимитирующим фактором.

Авторами настоящей работы проведены систематические исследования физико-химических свойств твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$  в зависимости от способа допирования, концентрации и природы допирующего элемента. Исследован фазовый состав, термическое расширение, измерена электропроводность в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, определены вклады ионной и электронной составляющих проводимости, изучены процессы деградации электролитов во времени. Проведенные исследования обнаружили пример высокой проводимости в материалах на основе  $\text{HfO}_2$  в виде трехкомпонентных систем [4], не уступающей проводимости стабилизированного диоксида циркония, открывая этим материалам новые перспективы для практических приложений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №12-08-31505.

## Литература

- [1] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F. M. B. Marques «Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union III.  $\text{HfO}_2$ -,  $\text{CeO}_2$ - and  $\text{ThO}_2$ -based oxides", Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 4, 243-266, (2000)ю
- [2] З.С. Волченкова, Д.С. Зубанкова Фазовый состав и электропроводность системы  $\text{HfO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Исследование солевых расплавов и окисных систем. - Свердловск: АН СССР УНЦ, с. 83-89, (1976)
- [3] В.Б. Глушкова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов. «Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов» (Л.: Наука) 174 с. (1984).
- [4] Кузьмин А.В., Горелов В.П., Строева А.Ю., Мещерских А.И. Твердый электролит на основе оксида гафния. Патент РФ № 2479076 от 05.03.2012.



Свойства перовскитоподобных  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  ( $x=0-0.35$ ,  $y=0-0.05$ )  
для среднетемпературных ТОТЭ

**А.И. Иванов<sup>1</sup>, Ю.А. Федотов<sup>1</sup>, Е.А. Кудренко<sup>1</sup>, Д.А. Агарков<sup>1</sup>, И.Н. Бурмистров<sup>1</sup>,  
В.А.Колотыгин<sup>2</sup>, Е.В. Ципис<sup>2,3</sup>, В.В. Сеницын<sup>1</sup>, С.И. Бредихин<sup>1</sup>, В.В. Хартон<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ИФТТ РАН Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

<sup>2</sup> Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193  
Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, 2686-  
953 Sacavem, Portugal

тел: (849) 652-28216, эл. почта: aliv@issp.ac.ru

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой на основе галлата лантана составляют одну из наиболее перспективных групп твердых электролитов для высокоэффективных ТОТЭ, работающих в области средних температур (500–700°C). Применение галлатов в ТОТЭ ограничивается, в частности, относительно высокой реакционной способностью по отношению к традиционным электродным материалам, в том числе к Ni-керметным анодам. Эта особенность и деградация никелевых керметов в атмосферах, содержащих легкие углеводороды и соединения серы, при повышенных температурах и при значительных изменениях химического потенциала кислорода в газовой фазе, приводят к необходимости разработки новых анодных материалов на основе оксидных соединений со смешанной ионно-электронной проводимостью. Эти материалы должны сочетать все требования, предъявляемые к анодам: высокую электронную и анионную проводимость, высокую каталитическую активность в реакциях окисления топлива, умеренные коэффициенты термического расширения (КТР), и термодинамическую стабильность как в окислительной атмосфере при изготовлении ТОТЭ, так и в восстановительных атмосферах в условиях практического использования. Таким требованиям частично удовлетворяют перовскиты состава  $(La,Sr)(Cr,Mn,Ti)O_{3-\delta}$  [1]. Однако присутствие хрома в В-подрешетке перовскитной структуры приводит к негативным эффектам, связанным с испарением при высоких температурах и образованием Cr<sup>6+</sup> при хранении на воздухе. Поэтому практический интерес представляют соединения, не содержащие хрома.

В настоящей работе была исследована серия перовскитоподобных оксидов  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  ( $x=0-0.35$ ), синтезированных цитратным методом. В ходе синтеза нитраты металлов и лимонная кислота растворялись в дистиллированной воде при 80°C с последующим удалением воды при 150°C и загустеванием. Промежуточные гелеобразные продукты подвергались разложению при перемешивании на воздухе при 400°C. Полученные оксидные прекурсоры перетирались и затем отжигались на воздухе при 800°C в течение 5 часов. Далее, после измельчения отожженного порошка, проводился финальный отжиг при температуре 1150°C. Газоплотную керамику для исследования КТР, электропроводности и диффузии анионов кислорода получали путём гидравлического прессования (100 МПа) с последующим спеканием при 1450°C в течение 30 часов.

На основе рентгенографических исследований было установлено, что образцы являются однофазными и имеют структуру перовскита с ромбоэдрическим искажением.

Для исследования стабильности анодных материалов в контакте с твердым электролитом  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$  (LSGMC), однофазные порошки LSGMC перемешивались с равным количеством  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ , после чего порошковые смеси отжигались на воздухе при 1200°C в течение 2 часов. Проведенный после отжига рентгенофазовый анализ показал отсутствие новых фаз, что означает достаточную

химическую стабильность полученных анодных материалов в электрохимических ячейках с галлатным электролитом.

Была оценена стабильность  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  в восстановительных атмосферах, близких к условиям практического применения, в присутствии  $H_2S$ . Для этого проводился отжиг порошков в смеси 20%  $H_2$  и 80%  $N_2$  с добавлением 5 ppm  $H_2S$  при  $800^\circ C$ . По данным рентгенофазового анализа структура твердых растворов после отжига не изменилась; образования новых фаз не наблюдалось.

Термическое и химически индуцированное расширение керамических образцов определяли dilatометрическим методом на установках Netzsch DIL 402 PC и Linseis L75V/1250 в атмосферах воздуха, аргона и смесей  $CO-CO_2$ . Было установлено, что разница между значениями КТР анодных материалов и LSGMC не превышала 20% в интервале рабочих температур. Химическое расширение в восстановительных атмосферах было ниже критического уровня, влияющего на устойчивость планарных ТОТЭ.

Удельную электропроводность измеряли четырех-зондовым методом с использованием платиновых электродов и токоподводов, в окислительных и восстановительных атмосферах при  $400-950^\circ C$ . Электроды вжигались в поверхность оксидной керамики при  $900^\circ C$ . Значения проводимости определялись из наклона вольтамперной характеристики, измеряемой при постоянной температуре после уравнивания. Установлено, что электронная проводимость является термически активированной и хорошо описывается стандартной моделью Аррениуса с энергиями активации ( $E_a$ ) в интервале 0,19-0,27 эВ. В сочетании с изменениями коэффициента Зеебека, результаты показывают прыжковый механизм электронно-дырочного переноса. Снижение парциального давления кислорода приводит к уменьшению концентрации носителей заряда и проводимости. Коэффициенты изотопной диффузии и межфазного обмена кислорода  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  сопоставимы с величинами, характерными для катодов из манганитов лантана-стронция. В сочетании с термодинамической и термомеханической стабильностью материалов, эти особенности позволяют разработку пористых проводящих анодных слоев на основе  $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ .

#### Литература

- [1] V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, A.L. Shaula, E.N. Naumovich, J.R. Frade, S. Bredikhin and V.V. Kharton, Transport, thermomechanical, and electrode properties of perovskite-type  $(La_{0.75-x}Sr_{0.25+x})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5-x}Ti_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ), Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, vol. 15, pp. 313-327.

# Исследование физико-химических свойств композиционного материала системы NiO-ZrO<sub>2</sub>.

**М.А.Майзик, Е.А.Кораблева, Н.Н.Саванина**

ОАО «ОНПП «Технология», Калужская обл., г.Обнинск, Киевское шоссе,15  
mail: mar-majzik@yandex.ru

Одним из основных направлений развития технологии создания электрохимических устройств типа ТОТЭ – это разработка элементов с пониженной температурой эксплуатации (600-800°C). Это возможно с применением твердого электролита в виде тонких пленок (30-40 мкм). При этом в качестве несущего слоя применяется анод (NiO- YSZ) или катод (LSM).

В работе представлены результаты по разработке ТОТЭ на основе пленочного электролита с несущим анодом.

Пленки из композиционного материала (КМ) на основе оксида никеля с диоксидом циркония должны иметь открытую пористость 30-35% и достаточный уровень прочностных свойств. Прочность пленки пористого анода из КМ необходима для выполнения функции несущей конструкции, на которую наносится покрытие твердого электролита из диоксида циркония.

Ионопроводящие материалы системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по фазовому составу и техническому применению делятся на 3 группы: тетрагональные поликристаллические материалы в международной классификации Y-TZP ; частично-стабилизированные Y-PSZ; полностью стабилизированы с содержанием Y-FSZ

Методом пленочного литья получены образцы композиционного материала составов, представленных в таблице. На эти образцы методом трафаретной печати нанесен слой твердого электролита.

Исследованы особенности спекания и физические свойства композиционного материала на основе NiO-YSZ в зависимости от мольного содержания оксида иттрия в YSZ.

Таблица

№ эксперимента	Состав	h, мкм	T <sub>max</sub> , °C (выдержка, ч)	ρ, г/см <sup>3</sup>	П откр, %	Сохранение целостности
1	NiO-FSZ (10мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ),	300	1450(3)	4,034	35,6	Разрушение под подложкой во время спекания
			1500(2)	4,58	31,4	Разрушение
			1600(1)	4,69	30,4	Разрушение
2	NiO-FSZ (8мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ),	300	1450(3)	4,02	35,63	Разрушение под подложкой во время спекания
			1500(2)	4,23	33,0	Хрупкая
			1600(1)	4,89	30,0	хрупкая
3	NiO-PSZ (4 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	270	1450(3)	4,8	30	Нет разрушения
			1500(2)	4,67	28	Нет разрушения
			1600(1)	5,27	27,8	Нет разрушения

Оценен уровень проводимости исследуемых материалов. Оработаны оптимальные режимы спекания с максимальными проводящими свойствами, с требуемым уровнем открытой пористости (30-35%).

Исследованы особенности микроструктуры спеченного композиционного материала. Не было обнаружено следов взаимодействия композиционного материала с твердым электролитом. (Рис.1)

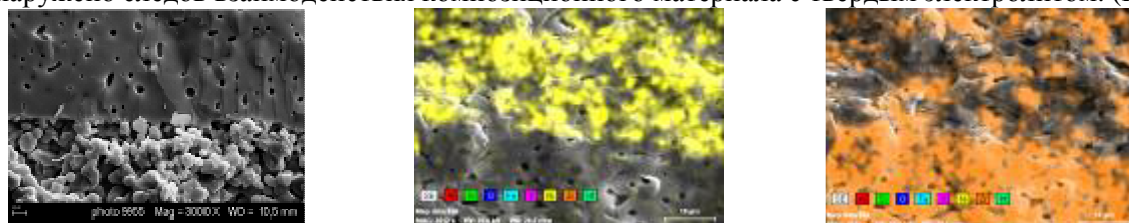


Рисунок 1: Микроструктура образцов

## Новый электроактивный полимер - полипорфин кобальта и реакция восстановления кислорода на его поверхности

Д.В.Конев<sup>1</sup>, Ш.Девилье<sup>2</sup>, К.В.Лизгина<sup>1</sup>, М.А.Воротынцева<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup> *ICMUB-UMR 5260 CNRS, l'Université de Bourgogne, Dijon, France*

<sup>3</sup> *МГУ. химический факультет, Москва*

*mail: mivo2010@yandex.com*

Порфириновые молекулы представляют сопряженные макроциклы, состоящие из четырех пиррольных колец, соединенных СН-мостиками, к которым прикрепляются всевозможные заместители. Такие замещенные порфирины обладают интересными свойствами, делающими их перспективными для приложений в областях катализа и электрокатализа, сенсоров, нелинейной оптики, люминесценции и др.

Известны многочисленные исследования по включению замещенных порфиринов внутрь матриц проводящих полимеров в качестве противоионов (порфирины с пришитыми отрицательно или положительно заряженными группами) или благодаря образованию полимерной цепи с участием заместителя (например, анилина или пиррола) в качестве ее мономерного звена. Недавно были опубликованы первые примеры проводящих сополимеров, состоящих из чередующихся порфириновых и ароматических звеньев внутри основной полимерной цепи.

В нашем исследовании [1,2] были впервые синтезированы представители нового семейства: проводящие полимеры на основе незамещенного порфирина ("порфина") в качестве мономерного звена (рис.1). Осаждение этого материала было осуществлено электрохимически, со стабильным ростом проводящей пленки на поверхности электрода (рис.2). Свойства полученного полимера кардинально зависят от потенциала осаждения, как это было продемонстрировано на основе методов ЦВА и хроноамперометрии, XPS, XRD, спектроскопии электрохимии в УФ-видимом диапазоне, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Если окисление порфина осуществляется при низком потенциале [1], полученный полимер ("пленки типа I") состоит из линейных цепей, в которых соседние мономерные звенья соединены единственной молекулярной связью в мезо-позициях порфириновых циклов. По редокс-свойствам этот материал похож на традиционные проводящие полимеры (например, типа полианиолина), т.е. обладает протяженными интервалами потенциалов р- и n-допирования, в которых полимер является электронно и ионно проводящим, разделенных интервалом без редокс активности, где материал становится изолятором.

Этот полимер (или исходный раствор мономера) под действием более высокого положительного потенциала превращается в совершенно иной материал с очень необычными свойствами ("пленки типа II") [2]. В частности, он обладает электроактивностью, равномерно распределенной внутри широкого интервала потенциалов (свыше 3 В, рис.3), причем материал сохраняет высокую электронную проводимость в пределах всего этого интервала. Это означает, что делокализация электронов имеет место для широкого набора степеней допирования/окисления полимера, включая его нейтральное состояние, тогда как обычно проводящие полимеры становятся в этом состоянии изоляторами. Радикально изменяются и спектральные свойства материала в УФ, видимом (рис.4) и ИК диапазонах. Этот материал с нулевой шириной "электрохимической запрещенной зоны" и оригинальными оптическими свойствами открывает перспективы всевозможных приложений.

В последнее время нашей группой проведены работы по синтезу новых полипорфириновых систем, в которых магний заменен на другие ионы, в частности, на ион

кобальта. Полипорфин кобальта типа I обладает редокс-свойствами, сходными с полипорфином магния, однако потенциалы перехода полимера в окисленное и восстановленное состояния сдвинуты в положительную сторону вдоль оси потенциалов. Кроме того, наблюдаются и редокс-переходы, связанные с изменением валентного состояния самих ионов кобальта: как Co(III)/Co(II), так и Co(II)/Co(I). Подобно пленкам полипорфина магния, кобальтсодержащая пленка также может быть трансформирована в тип II наложением более высокого анодного потенциала в ацетонитрильном растворе.

Была продемонстрирована каталитическая активность электрода, покрытого данной полимерной пленкой, по отношению к реакции электровосстановления кислорода. Соответствующая катодная волна в условиях как циклической вольтамперометрии, так и квази-стационарном режиме в щелочных и нейтральных растворах оказывается близкой по потенциалам к волне на платиновом электроде. Установлено, что пленка типа II в этом отношении обладает более высокой каталитической активностью (особенно в щелочной среде). Последнее, по всей видимости, связано с более высокой электронной проводимостью полимерного материала, подвергнутого окислительной трансформации.

Работа проведена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (программа 2012-1.5, проект №8644) при поддержке РФФИ (проекты № 09-03-01172-а, 12-03-01119-а и 12-03-00797-а) и CNRS, Conseil Régional de Bourgogne, Université de Bourgogne.

#### Литература

- [1] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, C. H. Devillers, I. Bezverkhy, 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*, 55, 6703-6714 (2010).
- [2] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, C. H. Devillers, I. Bezverkhy, O. Heintz. "Electroactive Polymeric Material with Condensed Structure on the Basis of Magnesium(II) Polyporphine", *Electrochim. Acta*, 56, 3436-3442 (2011)

# Структурные и электрокаталитические свойства Pt/C и Pt-Ni/C катализаторов, полученных методом электрохимического диспергирования

**Н.В.Смирнова<sup>1</sup>, А.Б. Куриганова<sup>1</sup>, Д.В. Леонтьева<sup>1</sup>, И.Н.Леонтьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Просвещения 132, Новочеркасск, 346428, Россия, (8635)255328, smirnova\_nv@mail.ru

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Физический факультет, ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

Несмотря на относительно высокую стоимость, системы хранения энергии в виде водорода являются одними из наиболее перспективных вследствие очень высоких КПД генерации энергии с помощью топливных элементов. Проблемы высокой стоимости ТЭ решаются, в том числе путем создания нового поколения катализаторов, содержащих меньшее количество платины и менее требовательных к чистоте водорода. Использование сплавов платины с переходными металлами (Ni, Co, и др.) или металл-оксидных систем в качестве носителей катализаторов повышает их каталитическую активность и толерантность к СО.

Среди множества известных способов получения таких катализаторов электрохимические методы еще не получили достаточного развития.

В основе разрабатываемого нами подхода к синтезу металлуглеродных катализаторов лежит явление электрохимического диспергирования металлов в щелочных растворах. Использование импульсного тока переменной полярности позволяет интенсифицировать этот процесс. Рассмотрен возможный механизм диспергирования платины и ее сплавов. Разработаны наиболее оптимальные с точки зрения дисперсности и формы получаемых частиц режимы синтеза Pt/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pd/C -катализаторов.

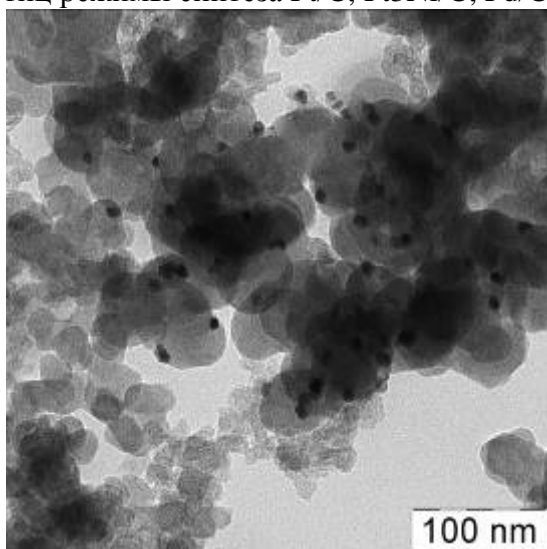


Рис.1 ПЭМ изображения синтезированных Pt/C ЦВА синтезированного Pt/C катализатора

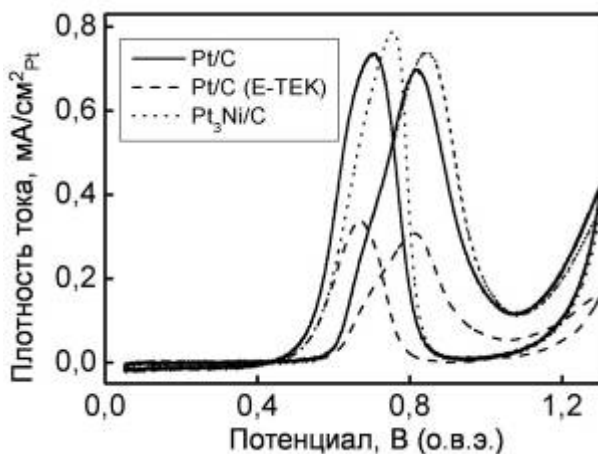


Рис.2. ЦВА синтезированных Pt/C и Pt-Ni/C и коммерческого Pt/C E-TEK катализаторов в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5М метанола. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Исследованы структурные и электрокаталитические свойства Pt/C и Pt-Ni/C катализаторов. Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показано, что синтезированные Pt/C катализаторы содержат частицы активного компонента, средний размер которых ( $D_{111} = 10,6$  нм), преобладающая форма кубическая (Рис.1). При диспергировании сплава Pt<sub>3</sub>Ni получен Pt-Ni/C катализатор,

содержащий частицы металлической фазы стехиометрического состава Pt<sub>3</sub>Ni (D<sub>111</sub> = 9,6 нм), а также обогащенные платиной Pt<sub>x</sub>Ni (x>3) (D<sub>111</sub> = 8,1 нм) частицы.

Показано, что синтезированные Pt/C и Pt-Ni/C катализаторы обладают высокой электрокаталитической активностью в процессе окисления метанола (Рис.2.) и высокой стабильностью к деградации в процессе эксплуатации. Исследованы характеристики этих катализаторов в качестве катодов и анодов в составе МЭБ водородно-воздушного ТПТЭ.

#### **Литература**

[1] I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova . “New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells” Appl.Catal. A: Gen, vol. 431-432, 120-125 (2012).

## Исследование вакуумных каталитических черней платины в топливных элементах с твердым полимерным электролитом

**Нефедкин С.И.<sup>1</sup>, Холичев О.А.<sup>1</sup>, Павлов В.И.<sup>1</sup>, Богомолова А.С.<sup>1</sup>, Герасимова Е.В.<sup>2</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>2</sup>**

*1ИНИУ “Московский энергетический институт”, г. Москва  
2Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

Нанесение тонкопленочных дисперсных слоев платины позволяет снизить ее содержание в электродах топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ ТПЭ). Физические методы нанесения, например, воздушное напыление с ультразвуковым воздействием и вакуумное напыление, имеют хорошие перспективы, т.к. обеспечивают высокую воспроизводимость. Перспективной технологией для формирования тонких слоев является метод магнетронного напыления в вакууме, адаптированный для получения тонких дисперсных каталитических структур.

В данной работе каталитические черни платины наносили на поверхность мелкопористого слоя углеродной бумаги «Freudeberg H2315-C2» с использованием магнетронной установки Краудион-М1. Исследовались образцы с содержанием платины от 7 до 500 мкг/см<sup>2</sup>. Дополнительно на поверхность платины методом воздушного распыления наносили иономер «Nafion» (5-30 % от массы платины).

Структура каталитических черней платины исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390 LA с микроанализом Oxford. Она зависела не только от технологических параметров процесса напыления, но и от структуры частиц сажи мелкопористого слоя ГДС. Для «Freudeberg H2315-C2» удельная поверхность сажевого слоя составляет 130 м<sup>2</sup>/г., что при шарообразной укладке соответствует сферическим частицам размером 20-25 нм. Однако 80 000 кратные увеличенные изображения показывают, что исходные размеры частиц сажи имеют размер от 50 до 100 нм, а их форма была близка к сферической. Это говорит о том, что частицы сажи также имеют внутреннюю структуру.

Например, после нанесения платины с удельным содержанием 115 мкг/см<sup>2</sup>, за счет образования каталитической шубы платины, размер частиц возрастал примерно вдвое. При этом форма частиц практически не изменялась, лишь снижалось расстояние между ними. Получена линейная зависимость удельного содержания платины от визуально определенного диаметра частиц, которая позволяет оценить пористость наносимых осадков. Расчеты показывают, что пористость нанесенной платиновой черни в виде каталитической шубы составляет около 20%, т.е. она сама имеет внутреннюю структуру. Дополнительное нанесение иономера Nafion (до 30% по массе) визуально не изменяло размер частиц Pt-C.

Таким образом, путем фронтального напыления дисперсной платины на поверхность сажевого мелкопористого слоя ГДС, формировался высокодисперсный слой платины толщиной от 7 – 50 нм, что соответствует ее удельному содержанию от 50 до 300 мкг/см<sup>2</sup>.

МЭБ с газодиффузионными электродами на основе черней платины и мембраны «Nafion 212» изготовлялся методом горячего прессования при давлении 80 кгс/см<sup>2</sup> и температуре 130°C с выдержкой в течении 3 минут. Для испытаний МЭБ использовалась тестовая ячейка FC-25-02 фирмы «Electrochem» (активная площадь 25 см<sup>2</sup>) и тестовая станция топливных элементов фирмы «Hydrogenics Test Station G60». Для подачи водорода с чистотой 99,999% в топливный элемент использовался генератор водорода «HOGEN GC 600». МЭБ на основе анода (94 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion) и катода (498 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion) при комнатной температуре развивал максимальную мощность 240 мВт/см<sup>2</sup>, а при 50°C - 320 мВт/см<sup>2</sup>. При использовании на катоде катализатора E-TEC (400 мкгPt/см<sup>2</sup>), а на аноде черни платины (94 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion) при 50°C достигалась максимальная удельная мощность МЭБ 370 мВт/см<sup>2</sup>.

Увеличение удельной мощности возможно после оптимизации распределения иономера в каталитическом слое.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.552.11.7078\_от 11.07.2012).



## Ресурсные испытания электрокатализаторов восстановления кислорода: особенности методики

**Е.Н.Грибов, А.Н.Кузнецов, А.Г.Окунев**

*ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д.5  
mail: okunev@catalysis.ru*

2015 год может стать годом запуска автомобилей на топливных элементах в коммерческую эксплуатацию [1]. Помимо задачи разработки высокоэффективных катализаторов для топливных элементов с пониженным содержанием платины, на первый план выходит ресурсная стабильность компонентов топливных элементов, в том числе электрокатализаторов восстановления кислорода.

Основными процессами, влияющими на ресурсную стабильность Pt электрокатализаторов, являются растворение и/или спекание активного компонента, коррозия углеродного носителя, адсорбция каталитических ядов, что со временем приводит к дезактивации катализатора и снижению удельной мощности топливного элемента [2]. В последние несколько лет разработаны методики ресурсных испытаний электрокатализаторов восстановления кислорода, моделирующие типичные циклы воздействия, возникающие при эксплуатации топливного элемента в качестве силовой установки транспортного средства [1].

В работе рассмотрены две такие методики: циклы «старт-стоп» и «нагрузка». В первом случае моделируются процессы, проходящие на катализаторе топливного элемента при запуске и остановке электродвигателя, во втором – работа катализатора в условиях переменной нагрузки (движение). Ресурсные испытания проводят с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки с вращающимся дисковым электродом по ускоренной методике, предусматривающей циклирование катализатора между граничными потенциалами с треугольной (циклы Старт-Стоп) и прямоугольной (циклы нагрузки) формами налагаемого сигнала. Количество циклов в испытании каждого катализатора достигает несколько десятков тысяч, при этом ресурсная стабильность контролируется изменением электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) и удельной и массовой каталитической активности (УКА и МКА) Pt электрода в реакции электровосстановления кислорода.

В работе обсуждается возможность проведения ресурсных испытаний с использованием стандартного лабораторного оборудования и обсуждаются детали расчета характеристик коммерческого Pt/Vulcan XC-72 катализатора. Анализ полученных экспериментальных данных позволили выявить влияние различных процессов на ресурсную стабильность катализатора.

### **Литература**

[1] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, “Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG”, ECS Transactions, 11(1) 775-784 (2011)

[2] X. Yu, S. Ye, “Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst”, J. Power Sources, vol. 172, pp. 145-154 (2007)

## Энергетические установки для авиации на основе электрохимических генераторов.

**В.А. Каргопольцев<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>, О.Д. Селиванов<sup>3</sup>, С.М. Алдошин<sup>2</sup>,  
М.А. Погосян<sup>1</sup>, В.И. Бабкин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «ОАК», Москва, Уланский пер., д.22, стр.1

<sup>2</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т акад. Н.НюСеменова, д.1

<sup>3</sup>ЦИАМ им. П.И. Баранова, Москва, ул. Авиамоторная, 2  
mail: fuelcell2013@issp.ac.ru

Большие надежды на дальнейшее значительное улучшение как топливной экономичности летательных аппаратов, так и их экологических и эксплуатационных характеристик связывают с применением в качестве бортового источника энергии топливных элементов (ТЭ) – электрохимических генераторов электрической энергии (ЭХГ), непосредственно преобразующих химическую энергию топлива в электрическую, минуя стадию горения. Прогресс, достигнутый в последнее десятилетие в области ЭХГ, позволяет серьёзно рассматривать их в качестве бортовых источников энергии различного назначения на борту летательных аппаратов.

В докладе рассматриваются наиболее рациональные варианты применения ЭХГ: в ближайшей перспективе – в качестве маршевых энергоустановок для лёгких беспилотных ЛА, в среднесрочной – в бортовых вспомогательных силовых установках (ВСУ) и в более далёкой – в гибридных маршевых силовых установках пассажирских и транспортных самолётов.

Показаны результаты сравнительных исследований по формированию возможных обликов демонстратора гибридной ЭУ на топливных элементах различных типов: на основе твёрдополимерных перфторированных низкотемпературных мембран (LT-PEM), полибензимидазольных среднетемпературных мембран (HT-PEM) и, в перспективе, - на основе твёрдооксидных высокотемпературных топливных элементов (ТОТЭ - SOFC). Рассмотрены энергоустановки с различными типами конверторов авиационного топлива.

Проведённый анализ указанных альтернатив, показывает, что в обозримой перспективе (до 10...15 лет) могут быть реализованы с приемлемыми для авиационного применения характеристиками (удельная мощность 2...3 кВт/кг) варианты ЭУ на основе твёрдополимерных ТЭ, работающих на продуктах конверсии авиационного керосина.

Потенциально перспективной схемой представляется вариант ЭУ на базе ТОТЭ в комбинации с газотурбинным блоком, способный работать на смеси СО и Н<sub>2</sub>, получаемых при конверсии углеводородного топлива в синтез-газ с минимальными потерями химической энергии исходного топлива. Однако для реализации такой концепции необходимо преодолеть ряд трудноразрешимых проблем технологического и эксплуатационного характера.

Проведён анализ существующих технологий конверсии углеводородного топлива (керосина) на основе значительного опыта отечественных организаций в создании генераторов синтез-газа и водорода, а также всего спектра необходимых при этом катализаторов, включая процесс сероочистки синтез-газа. Показано, что для летательных аппаратов наиболее перспективным может оказаться дегидрирование части реактивного топлива с последующей сероочисткой водородсодержащего газа.

Выявлены и предварительно исследованы главные проблемы, решение которых обеспечит возможность создания в близкой перспективе высокоэффективной ЭУ на ТЭ для ЛА различного назначения. К наиболее важным можно отнести следующие задачи:

производства синтез-газа и водорода с требуемой для ТЭ чистотой на борту ЛА из авиационного керосина;

очистки водорода на борту ЛА на основе мембранных каталитических систем;  
безопасного буферного хранения водорода для обеспечения бесперебойной работы батареи ТЭ, в том числе при пиковых нагрузках;  
производства высокоэффективных батарей водород-воздушных твёрдополимерных ТЭ, работающих на водороде из керосина;  
создания цифровой автоматической системы управления ЭУ на базе ТЭ, интегрированной с системой управления «электрического самолёта»;  
создания каталитической камеры сгорания, обеспечивающей дожигание продуктов разложения керосина с минимальной эмиссией вредных веществ;  
производства электрических исполнительных механизмов с высокими удельными характеристиками;  
создания демонстрационной стендовой энергетической установки малой мощности (10...20 кВт) на основе доступных на сегодняшний день технологий.

## Транспортные свойства гибридных мембран, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью.

**А.Б. Ярославцев<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Сафронова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31

<sup>2</sup>ИНХС РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.29

mail: yaroslav@igic.ras.ru

Современные технологии требуют больших энергозатрат, при этом предпочтение отдается экологически чистым и безопасным источникам энергии. Одной из наиболее перспективных является водородная энергетика, основанная на мембранных технологиях. Известно, что внедрение наночастиц может улучшить протонную проводимость мембран, их проницаемость и некоторые другие параметры [1]. Настоящий доклад посвящен зависимости транспортных свойств гибридных мембран для топливных элементов от природы поверхности допанта.

Протонная проводимость гибридных мембран на основе МФ-4СК часто превышает проводимость исходного образца. При этом зависимость проводимости от содержания допанта проходит через максимум при низком содержании последнего. Для объяснения причин увеличения проводимости гибридных мембран мы предложили модель "ограниченной эластичности" стенок пор мембран [2]. Она заключается в том, что наночастицы занимают часть объема пор, замещая молекул воды. Но влагосодержание мембран определяется осмотическим давлением и сильным взаимодействием протонов функциональных групп с молекул воды. Поэтому влагосодержание гибридных мембран сохраняется или даже немного увеличивается за счет дополнительной адсорбции воды на поверхности гидрофильных частиц. Увеличение размера пор приводит к увеличению размера соединительных каналов, лимитирующих проводимость. Это приводит к ускорению протонного переноса.

Дальнейшее увеличение размера наночастиц приводит к уменьшению влагосодержания и протонной проводимости. Чем больше деформация, тем больше упругая сила, необходимая для расширения пор. Таким образом, для больших размеров частиц осмотическое давление становится недостаточным для поддержания того же влагосодержания и проводимость мембран падает. Сопоставление данных ЯМР и проводимости гибридных мембран показывает корректность предложенной модели [3].

Одним из наиболее важных свойств гибридных мембран для ТЭ является уменьшение проницаемости газов и метанола. Низкая проницаемость метанола делает такие мембраны эффективным для использования в метанольных топливных элементах [1]. Неоднородность распределения катионов и анионов в мембране определяется отрицательным зарядом стенок пор из-за диссоциации функциональных групп. В результате основное количество протонов локализуется в пределах тонкого дебаевского слоя вблизи стенок пор. Напротив анионы и нейтрально заряженные молекулы с низкой полярностью вытесняются в центр поры, содержащей почти электронейтральный раствор [4].

Формирование гидрофильных наночастиц происходит в центре поры. Эти частицы вытесняют "свободный" раствор из пор и понижают транспорт анионов и нейтрально заряженных молекул в мембране. В то же время они не влияют на перенос протонов, протекающий преимущественно в тонком дебаевском слое вблизи стенок пор. При этом протонная проводимость мембран остается прежней или даже повышается, в то время как перенос анионов и кросовер топлива уменьшается.

Природа допанта влияет на влагосодержание мембран и концентрацию носителей. Присадки с гидрофильной поверхностью (диоксид кремния, диоксид циркония), как правило,

увеличивают влагосодержание и проводимость мембраны. Концентрация носителей является более важным фактором. Кислотная модификация допанта приводит к увеличению числа носителей. С другой стороны, влагосодержание мембран определяется количеством кислотных групп в них. Увеличение количества кислотных групп приводит к росту осмотического давления и влагосодержания мембран. Кроме того, селективность таких мембран возрастает потому, что мы получаем два дебаевских слоя с аналогичными зарядами, формирование которых приводит к большему вытеснению из пор анионов и органических молекул, имеющих более низкую полярность по сравнению с молекулами воды [4].

В случае частиц, модифицированных аминогруппами, дающими при диссоциации положительный заряд поверхности наночастиц, эффект должен быть обратным. Мы прививали к поверхности наночастиц оксида кремния органические цепочки, содержащие аминогруппы. Как и следовало ожидать, ионообменная емкость и влагосодержание мембран в обоих случаях понижалось с увеличением содержания таких групп. Неожиданным для нас оказалось то, что проводимость таких мембран росла с ростом концентрации привитых фрагментов. Этот факт объясняется с точки зрения увеличения объема частиц допанта. А вот диффузионная проницаемость и взаимная диффузия в таких мембранах проходит через максимум при низком содержании привитых фрагментов [5]. Очевидно, что при высокой концентрации привитых групп происходит нарушение механической целостности мембраны. А при низком их содержании, видимо, наблюдается сужение объема внутрипорового раствора за счет притяжения стенок пор и поверхности частиц, несущих разный заряд, что и приводит к увеличению селективности переноса.

Еще одним необычным свойством является изменение механической прочности гибридных мембран. Казалось бы, внедрение наночастиц, приводящее к увеличению размера пор и соединяющих их каналов должно привести к понижению прочности мембран. Исключением может стать внедрение одномерных наночастиц, например, углеродных нанотрубок. Действительно при их низком содержании прочность мембран растет. В то время как при повышении концентрации допанта - резко падает [6]. Но прочность мембран повышается и при внедрении небольшого количества частиц оксида кремния. Увеличение модуля Юнга, видимо, является следствием того, что нам приходится растягивать уже несколько деформированную изнутри мембрану. А повышение прочности на разрыв представляется не вполне понятной. Здесь исследования еще продолжаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-08-91161-ГФЕН\_а) и Минобрнауки РФ (Согл. №8024).

#### Литература

- [1] A.B. Yaroslavtsev, Yu.A. Dobrowolski, N.S. Shaglaeva, L.A. Frolova, E. Gerasimova, E.A. Sanginov, "Nanomaterials for low temperature fuel cells." *Rus.Chem.Rev.* vol.81. № 3. pp.191-220 (2012).
- [2] А.Б. Ярославцев, Ю.А. Караванова, Е.Ю. Сафронова, "Ионная проводимость гибридных мембран." *Мембраны и мембранные технологии*, Том 1, № 1. с.3-10 (2011).
- [3] Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.А. Павлов, В.И. Волков, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев "Ж.неорган.химии." Том 55., №1 с.187 (2011).
- [4] А.Б. Ярославцев, "Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта." *Российские нанотехнологии*, , Том 7, №9-10. с.8-18 (2012).
- [5] A.G. Mikheev, E.Yu. Safronova, G.Yu. Yurkov, A.B. Yaroslavtsev "Hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated sulfo cation-exchange membranes and silica with proton-acceptor properties." *Mendeleev Commun.*, Vol.23, №2, pp.66-68 (2013).
- [6] A.I. Perepelkina, E.Yu. Safronova, A.S. Shalimov, A.B. Yaroslavtsev, "Hybrid materials based on membranes MF-4SC modified by silicon carbide and carbon nanotubes." *Мембраны и мембранные технологии*, Том 2, № 1., с.27-32 (2012).

## Топливные элементы на основе нанокompозитных протонных проводников с мезопористыми оксидными добавками

**Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, С.Д. Кирик, Ю.И. Аристов**

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск  
Красноярский федеральный университет, г. Красноярск  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск  
mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Среднетемпературные топливные элементы на основе протонных твердых электролитов обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными элементами, в которых в качестве протонпроводящей мембраны используются полимеры или расплавленные кислоты. Они характеризуются высокой прочностью, их характеристики не зависят от влажности окружающей среды. Оптимальный температурный диапазон для ТТЭ с протонным электролитом – 100 - 200°C. В этой области температур высокой протонной проводимостью обладают кислые соли  $M_xN_y(AO_4)_z$  где  $M = Cs, Rb, K, NH_4$ ;  $A = S, Se, P$  и  $As$ . В этих соединениях наблюдаются фазовые переходы в суперионную фазу с проводимостью, которая определяется собственными протонами и не зависит от влажности. Для предотвращения влияния фазовых переходов на свойства мембраны вместо чистых солей можно использовать нанокompозитные электролиты на основе этих солей с высокодисперсными добавками. В качестве такого гетерогенного допанта можно использовать мезопористые оксидные материалы. В настоящей работе приведены результаты исследований нанокompозитных твердых электролитов на основе мезопористого диоксида кремния типа MCM-41 и SBA-15 с упорядоченными порами. В работе также обсуждаются результаты исследований модельных топливных элементов с этими электролитами.

Показано, что нанокompозитные мембраны различных составов обладают высокой протонной проводимостью, низкими величинами газопроницаемости водорода  $\sim 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$  и повышенной механической прочностью, приблизительно в три раза превышающей характеристики индивидуальных солей. Наличие вышеуказанных свойств протонных композиционных электролитов создает перспективы для дальнейшего использования мембран в электрохимических устройствах, в частности, среднетемпературных топливных элементах. Проведено исследование вольтамперных характеристик водородно-воздушных топливных элементов с протонными мембранами и электродами из Pt и Pd, нанесенными различными способами. Полученные плотности тока не превышают  $70 \text{ мА/см}^2$  и характеристики далеки от возможных оптимальных значений, которые можно достигнуть исходя из удельных характеристик протонпроводящих мембран. В то же время, показана устойчивость значений плотности тока при многократном циклировании и неизменность фазового состава мембраны. Плотность тока топливного элемента лимитируется катодными процессами. В настоящее время технология изготовления среднетемпературных топливных элементов на основе кислых солей, включая оптимизацию составов и нанесение электродных композиций и каталитических слоев, недостаточно хорошо разработана, однако необходимость и перспективность дальнейших исследований таких топливных элементов несомненна.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН №105 и проектом № Проект: 24.52 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

## Перспективы использования твердооксидных топливных элементов на воздушном транспорте

**Л.С. Яновский, А.В. Байков, В.В. Разносчиков, И.С. Аверьков**

*ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, РФ*

Экономичность перспективных турбовинтовентиляторных двигателей (ТВВД), применяемых в авиации, может быть значительно улучшена путем использования батареи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) вместо обычной камеры сгорания. В результате проведенного анализа установлено, что в случае ТВВД с ТОТЭ использование в качестве топлива авиационного керосина, дает предельный выигрыш достигающий 25%, по сравнению с газотурбинным двигателем. В случае применения альтернативных топлив, таких как сжиженный природный газ (СПГ) или жидкий водород, предельный выигрыш существенно возрастает и ТВВД с ТОТЭ может превосходить экономичность аналогичного газотурбинного двигателя на 30 – 40%. В докладе установлены предельные удельные энергетические характеристики, при которых увеличение массы двигателя из – за топливной батареи, дополнительного электромотора и проч. не приводит к снижению дальности полета или топливной эффективности воздушных перевозок.

Для оценки возможностей летательных аппаратов, имеющих ТВВД с ТОТЭ в докладе представлены примеры расчетов летательных аппаратов предназначенных для региональных воздушных перевозок. Использовалась универсальная математическая модель «Самолет – Двигатель – Топливо» (модель «СДТ»). Модель СДТ содержит математические модели, описывающие летательный аппарат, силовую установку, топливо и имитирует выполнение полетного задания путем численного решения уравнений движения летательного аппарата. Проведенные расчеты показывают, что тип летательного аппарата, на котором может быть использован ТВВД с ТОТЭ, определяется массо – габаритными характеристиками топливной батареи. При удельных мощностях на уровне 0,33 кВт/кг, достигнутых на существующих образцах ТОТЭ, оказывается возможным создание экранопланов с маршевыми двигателями ТВВД на базе ТОТЭ. При повышении удельной мощности до 2,5 кВт/кг, становится возможным создание регионального транспортного самолета с ТВВД на базе ТОТЭ. Показано, что применение ТОТЭ в маршевых двигателях не приводит к значительному увеличению дальности полета, но топливная эффективность воздушных перевозок, особенно при использовании альтернативных топлив, улучшается почти в два раза, по сравнению с лучшими вариантами газотурбинных двигателей.

## Использование топливных элементов в беспилотных летательных аппаратах

**А.В. Валиев<sup>1</sup>, Д.В. Кантемиров<sup>2</sup>, О.Д. Селиванов<sup>3</sup>, А.В. Левченко<sup>4</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>4</sup>**<sup>1</sup> ООО «АФМ-Серверс» Москва, Ленинградский проспект, дом 72, строение 4<sup>2</sup> ОАО "Корпорация "Иркут", Москва, Ленинградский проспект, дом 68<sup>3</sup> ЦИАМ им. П.И. Баранова, Москва, ул. Авиамоторная, 2<sup>4</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т акад. Н.Н. Семенова, д.1

E-mail: avaliev@gmail.com

Во всем мире ожидают, что топливные элементы в ближайшее время произведут революцию в качестве источников энергии. Топливные элементы наиболее ожидаемы в силовых структурах, так как рассматриваются как один из основных источников энергии для малозаметных беспилотных летательных аппаратов, причем это относится ко всем размерностям БЛА, особенно малоразмерным. Это связано с тем, что беспилотные аппараты на электрической тяге обладают рядом преимуществ:

Малозумность. Для привода БЛА используется электродвигатель.

Отсутствие теплового следа.

Заправка топливом производится быстрее, чем зарядка аккумуляторов.

Длительность работы и стабильная вольт-амперная характеристика.

Подавляющее количество беспилотных аппаратов с временем работы более двух часов работают на ДВС. Ограниченное время работы электролетов на аккумуляторах серьезно ограничивают применимость и радиус действия БЛА в силовых структурах. Топливные элементы могут решить эти проблемы, но они сейчас находятся в стадии развития во многих странах.

Отношение запасенной энергии к массе источника энергии в топливных элементах при любых способах хранения энергии превышает характеристики литий-ионных аккумуляторов начиная с двух часов времени использования. Современные образцы энергоустановок на основе топливных элементов способны увеличить время полета БЛА с электрической тягой более чем в 4 раза при сохранении массогабаритных показателей.

Сегодняшние лабораторные топливные элементы по соотношению производимой энергии к собственной массе при доведении до серийного производства обладают значительным резервом для улучшения, вплоть до трехкратного. Еще ждут своего времени качественные изменения, связанные с удобством эксплуатации, регулирования и применения в различных условиях окружающей среды, а также различных режимах полета и условиях. Например, при отрицательных температурах (что очень характерно для России) их использование без подогрева маловероятно. Т.е. требуются работы, позволяющие превратить сегодняшние лабораторные образцы в надежный и удобный источник энергии.

Еще одной большой проблемой применения ТЭ в настоящее время является способ хранения водорода на борту БЛА и инфраструктура по безопасной доставке водорода и/или его носителей до точки применения или его производству на месте. Каждый из существующих в настоящий момент способов хранения водорода имеет свои преимущества и недостатки и требует проведения работ по созданию инфраструктуры.

Текущее состояние беспилотных летательных аппаратов, топливных элементов и методов хранения водорода дошли до такого состояния, которое позволяет решить концептуальные, методические и реальные задачи по опытному использованию топливных элементов на беспилотных летательных аппаратах и подготовке их к серийному применению. Что дает возможность объединения достоинств бензиновых и электрических БЛА.



## К вопросу моделирования электрохимических процессов в твердооксидном топливном элементе.

**И.С. Аверьков, А.В. Байков, Л.С. Яновский**

*ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, РФ*

Традиционно расчет электродвижущей силы (ЭДС) и изменения энергии Гиббса производится на основании электрохимической реакции. В рамках данного подхода получено модернизированное уравнение Нернста для случая использования в качестве топлива ТОТЭ композиции СО и Н<sub>2</sub>.

Последующие исследования показали, что подход, основанный на рассмотрении электрохимической реакции, является в своей основе не достаточно строгим. В то время как изменения состава и энтальпии по реакции находятся в согласии с их изменениями в системе, где эта реакция протекает, изменения энтропии и энергии Гиббса – нет. Энтропии инертных веществ, а также реагентов и продуктов, которые не принимают участие в реакции, изменяются при протекании этой реакции. Указанные эффекты не приняты во внимание в уравнении Нернста. Например, при использовании в ТОТЭ воздуха, энтропия азота изменяется при протекании электрохимической реакции, а сам ТОТЭ выполняет побочную функцию концентратора азота. В связи с этим предложен более строгий подход к расчету ЭДС и термодинамического КПД.

В рамках традиционного подхода к расчету ЭДС с использованием уравнения Нернста парциальные давления реагентов следует брать на входе в ТОТЭ (или в рассматриваемый участок ТОТЭ), а продуктов – на выходе. Было бы некорректно брать парциальные давления реагентов и продуктов в одном и том же сечении (как это сделано в некоторых работах), поскольку это противоречит смыслу изменения термодинамических функций при переходе системы из некоторого начального состояния в некоторое конечное состояние.

В литературе для разных электрохимических реакций приводятся значения стандартных ЭДС и КПД, определенных через стандартные термодинамические функции индивидуальных веществ с учетом температуры. Согласно своему определению стандартные ЭДС и термодинамический КПД соответствуют гипотетической ситуации, когда парциальные давления всех реагентов и всех продуктов равны стандартному давлению 101325 Па. Только в этом случае энтропия *i*-го вещества будет равна его стандартной энтропии:

$S_i(T) = S_i^0(T)$ . С другой стороны работа ТОТЭ при нормальном давлении зачастую означает, что парциальное давление хотя бы одного из продуктов или реагентов будет на порядки отличаться от стандартного значения. Таким образом, условия, которым отвечают стандартная ЭДС и термодинамический КПД не имеют ничего общего с работой ТОТЭ при нормальном давлении. Это объясняет, почему в ряде экспериментов напряжение разомкнутой цепи оказывается заметно выше, чем стандартное ЭДС. В связи с этим важно определять фактические ЭДС и КПД.

С позиции термодинамики можно также объяснить такой эффект как возникновение ЭДС в ТОТЭ при отсутствии горючего. Данный эффект обусловлен изменением энтропии всех веществ в ТОТЭ, когда часть кислорода переходит из катодной камеры в анодную.

Установлено, что такой эффект как интенсивный спад вольтамперной характеристики (ВАХ) на начальном участке (так называемая зона активационной поляризации) в ряде случаев связан с характером изменения энтропии в ТОТЭ. Кроме того, обнаружено, что характер изменения энтропии в ТОТЭ является ответственным за влияние на ВАХ присутствия СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О в топливе. Это влияние отмечалось в литературе, но не получило должного объяснения. Таким образом, установлено, что эффект активационной поляризации в ряде случаев проявляется уже на уровне ЭДС и обусловлен термодинамикой процесса.

С позиций термодинамики проанализированы различия ВАХ, получаемых при постоянных расходах реагентов и постоянных коэффициентах их использования. Установлено что при постоянных расходах ЭДС, термодинамический КПД и внутреннее сопротивление существенно изменяются при изменении электрического тока. При этом на начальном участке ВАХ часто наблюдается нелинейная область активационной поляризации (интенсивного падения напряжения). Однако если при изменении тока коэффициент использования топлива поддерживается неизменным (т.е. расходы реагентов соответствующим образом регулируются), то ЭДС, термодинамический КПД и внутреннее сопротивление оказываются практически постоянными. При этом ВАХ оказывается очень близкой к прямой линии, а в точке максимальной мощности электрический КПД оказывается равным 0.5. При больших расходах и малых коэффициентах использования топлива эти два различных режима снятия ВАХ дают практически совпадающие линии.

В докладе предложен новый подход к расчету теплового баланса батареи ТОТЭ, основанный на использовании понятия полных энтальпий и учета зависимости ВАХ от температуры и давления. Представлены уравнения энергии для батареи ТОТЭ и проанализированы процессы тепловыделения и теплоотвода в батарее. Показано, что в общем случае существует, по крайней мере, два значения температуры, при которых удовлетворяется тепловой баланс. Построена диаграмма Семенова применительно к электрохимическим процессам в батарее ТОТЭ. Показано, что устойчивой является только крайняя точка на диаграмме Семенова, соответствующая стационарному режиму работы. Вторая (внутренняя) точка является неустойчивой. Разница между первой и второй точками определяет температурный запас, в пределах которого батарея способна к саморазогреванию. Если температура батареи ТОТЭ окажется ниже второй точки теплового баланса, то батарея постепенно охладится до начальной температуры.

## Характеристики МЭБ водородо-воздушных ТЭ с отечественными катализаторами и мембранами

**В.Б. Аваков<sup>2</sup>, В.А. Богдановская<sup>1</sup>, Е.В. Бурковский<sup>1</sup>, А.А. Дацкевич<sup>2</sup>, Б.А. Иваницкий<sup>2</sup>,  
А.В. Капустин<sup>2</sup>, О.В. Корчагин<sup>1</sup>, А.В. Кузов<sup>1</sup>, И.К. Ландграф<sup>2</sup>, А.Д. Модестов<sup>1</sup>,  
О.В. Лозовая<sup>1</sup>, М.В. Радица<sup>1</sup>, М.М. Станкевич<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*

<sup>2</sup>*Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП Крыловский государственный научный центр, 196128 Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д.6  
mail: scourge@mail.ru*

Электрохимические генераторы на основе низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) с протонпроводящим полимерным электролитом (ППЭ) наиболее продвинутой и коммерциализуемый тип топливных элементов. Развитие этого типа в России требует решения вопроса о создании мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе материалов отечественного производства. Разработка низкотемпературных химических источников тока – водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) – на текущий момент вплотную подошла к стадии коммерциализации. Поэтому, наряду с исследованиями эффективности и стабильности составляющих мембранно-электродных блоков (МЭБ) и ТЭ в целом, существенное значение приобретает вопрос создания водородо-воздушных ТЭ из материалов отечественного производства.

В ИФХЭ РАН совместно с ФГУП «Крыловский государственный научный центр» проведены комплексные сравнительные исследования поведения МЭБ водородо-воздушных ТЭ с импортными и отечественными катализаторами и мембранами. Изучены наиболее перспективные катализаторы Pt/C (Johnson Matthey) и PtCoCr/C (ИФХЭ РАН) и мембраны Nafion (Du Pont) и МФ4-СК (Пластполимер).

Четырехэлектродным методом измерена протонная проводимость ( $\sigma$ ) мембран Nafion 212 и МФ-4СК. Показано, что проводимость увеличивается с ростом температуры и относительной влажности, при этом характеристики мембраны МФ-4СК превосходят данные для Nafion на 15-20%. При 60°C в условиях полного увлажнения величины  $\sigma$  составили 122 и 100 См/см для МФ-4СК и Nafion 212, соответственно. С помощью метода водородного насоса определена эффективная проводимость ( $\sigma_{эф}$ ) псевдокаталитических слоев, сформированных на основе суспензий исследуемых иономеров и сажи ХС-72. Установлено снижение  $\sigma_{эф}$  при уменьшении влагосодержания. При температуре 80°C и относительной влажности 62.5% значение  $\sigma_{эф}$  в случае иономера МФ-4СК составило 5,5 См/см против 4.8 См/см для иономера Nafion. Однако в условиях испытания МЭБ величины сопротивления мембраны МФ-4СК и эффективного сопротивления иономера катодного слоя оказались выше по сравнению с Nafion 212.

Оптимизирована технология изготовления триметаллического (PtCoCr/C) катализатора, обеспечивающая получение каталитической системы с содержанием платины 45 – 50 мас.%, что необходимо для формирования более тонких активных слоев катодов МЭБ водородо-воздушных ТЭ. При содержании Pt в катализаторе 50мас.% и нанесении на катод 0.2 мгPt/см<sup>2</sup> толщина активного слоя катода составляет 5.6мкм, что близко к толщине активного слоя катода на основе Pt/C с содержанием металла 70мас.%, которая составляет при нагрузке 0.4 мгPt/см<sup>2</sup> - 4.8мкм [1]. Полученный катализатор, основной фазой которого является Pt<sub>3</sub>Co, представляет собой сплав металлов с размером частиц от 4 до 8 нм. В модельных условиях синтезированные катализаторы по массовой активности в 1.5 раза превышают моноплатиновые с ее содержанием 60 – 70 мас.%.

Проведены сравнительные испытания ТЭ с МЭБ с активными слоями электродов на основе импортных (Nafion) и отечественных (МФ4-СК) мембран и растворов иономера и

катализаторов PtCoCr (с содержанием Pt до 50 мас %) и моноплатинового катализатора (с содержанием Pt до 60 мас. %). Выполнена оптимизация состава и методов формирования активных слоёв катода с использованием указанных катализаторов. Тестирование МЭБ проводили на системах водород-кислород и водород-воздух при избыточном давлении газов до 2 атм. и расходе окислителя до 2 л/мин. Величину поверхности платины в катодных катализаторах рассчитывали по десорбции водорода из ЦВА, записанных на различных стадиях испытаний. Омические потери определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса.

На основе полученных данных выполнен сравнительный анализ кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода на катоде ТЭ для различных катализаторов. Показано влияние условий испытания и состава МЭБ на характеристики ТЭ. Определены преимущества и недостатки отечественных материалов по сравнению с импортными.

### Литература

[1]. Y.Lin, M.W. Murphy, D.R. Baker, W. Gu et al. J. Electrochem. Soc. 2009. V.156 (8). P. B970 – B980.

## Регулирование авиационной вспомогательной силовой установки на базе твердооксидных топливных элементов

**А.В. Байков, Н.И. Олесова**

ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, РФ

В настоящее время возможность создания "полностью электрического самолета" рассматривается как один из наиболее перспективных путей для будущего гражданской авиации. Ожидается, что в самолете будущего электрическая энергия заменит другие источники дополнительной энергии для различных механических, пневматических и гидравлических систем. В результате уровень потребления электроэнергии на борту самолета существенно возрастает, достигая 500 и более кВт.

Одним из ключевых решений, обеспечивающих создание полностью электрофицированного самолета, является разработка гибридной авиационной вспомогательной силовой установки (ВСУ), состоящей из твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и газотурбинного блока. Такая установка может работать на жидком авиационном топливе с эффективным КПД достигающем до 70%. Высокий КПД и приемлемые для авиации массо – габаритные характеристики авиационной ВСУ достигаются благодаря совмещению процессов генерации электрической энергии топливными элементами и генерации синтез – газа, для их питания, в одной активной зоне.

Авиационная ВСУ не является "однорежимным агрегатом". Поэтому регулирование электрической мощности ВСУ является серьезной проблемой, которая во многом определяет реальные возможности использования ВСУ на борту самолета.

Установлено, что гибридная ВСУ с ТОТЭ, в отличие от газотурбинных ВСУ, допускает глубокое регулирование электрической мощности, достигающее менее 10% от номинальной величины. При понижении мощности эффективный КПД топливной батареи возрастает, а не уменьшается, как у большинства тепловых двигателей. Показано, что диапазон возможного регулирования электрической мощности гибридной ВСУ определяется, не характеристиками ТОТЭ, как это можно было бы ожидать, а границами допустимого режима работы реактора - конвертора, вырабатывающего синтез – газ для ТОТЭ и условиями поддержания теплового баланса в активной зоне топливной батареи. Установлены условия, при которых батарея ТОТЭ может работать в режиме с частично нагруженной поверхностью топливных элементов. Показано, что возможность глубокого регулирования авиационной ВСУ связана с существованием режимов работы батареи ТОТЭ с частично нагруженной поверхностью топливных элементов.

## Предлагаемый механизм эмульсионной сополимеризации фторомономеров при получении мембранных протонопроводящих материалов

**В.С. Лихоманов, О.Н. Примаченко, С.Я. Хайкин, С.С. Иванчев**

*Санкт-Петербургский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д. 6.*

Исследованы кинетические особенности разработанного нами способа водно-эмульсионной сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом (ФС-141). Показана возможность получения композиционно однородного, с сохранением постоянства эквивалентной массы сополимера (ЭМ) в пределах 950-1100 вплоть до высоких (80-85%) степеней превращения ФС-141 [1]. Процесс сополимеризации проводят в устойчивой микроэмульсии ФС-141, стабилизированной перфторированным ПАВ, полученной предварительным диспергированием мономера с использованием специального оборудования. На основе изучения изменения размеров латексных частиц по ходу процесса сополимеризации впервые обнаружено существенное диспергирование частиц полимеризационной системы с глубиной превращения ФС-141.

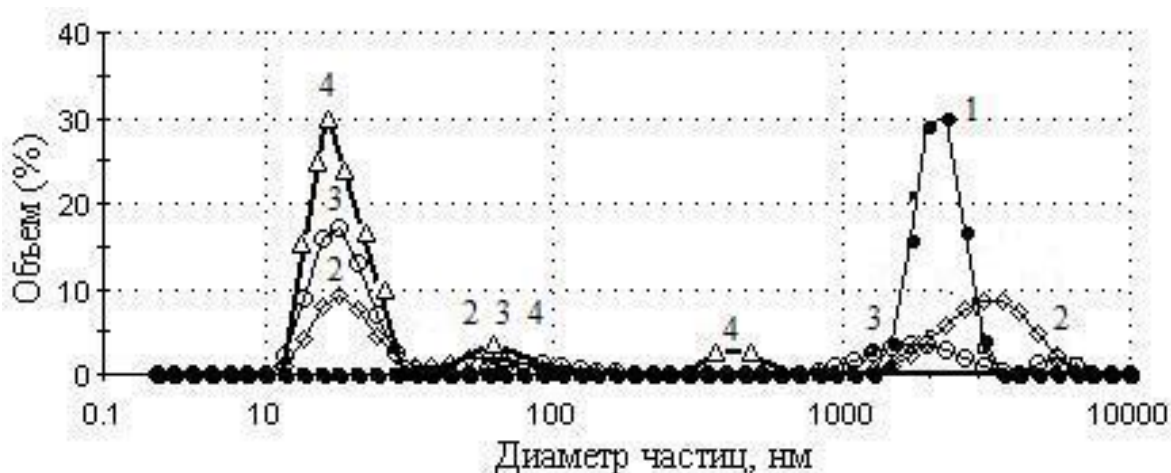


Рис.1. Распределение частиц по размеру в полимеризационной системе при конверсии ФС-141 0% (1), 37% (2), 52% (3) и 75% (4).

Предложен механизм эмульсионной сополимеризации изучаемых фторированных мономеров [2], включающий инициирование процесса в водной фазе с образованием олигомерных радикалов ТФЭ, продолжение сополимеризации идет в микрокаплях эмульсии ФС-141 с формированием наноразмерных полимерных частиц, которые выпадают из капель мономера ФС-141 в виде латексных частиц. Доказано отсутствие мицеллярного механизма сополимеризации.

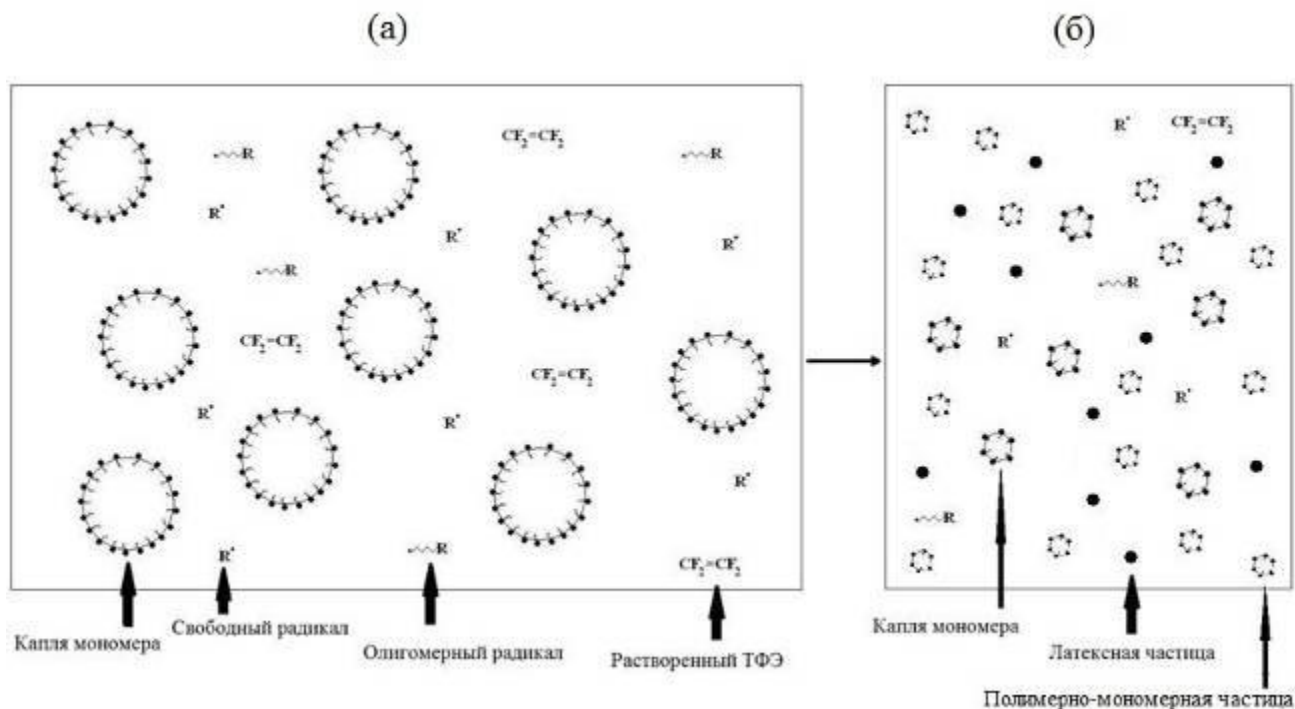


Рис.2. Схема распределения компонентов на начальной стадии сополимеризации ТФЭ с ФС-141 в водной эмульсии (а) и на стадии неполной конверсии ФС-141(б).

Полимеры, полученные эмульсионным способом, позволяют формировать мембраны со свойствами, не уступающими промышленным образцам мембран Nafion®.

#### Литература

[1] Патент РФ №2450023, опубл. 10.05.2012.

[2] С. С. Иванчев, В. С. Лихоманов, О. Н. Примаченко, С. Я. Хайкин, В. Г. Барабанов, В. В. Корнилов, А. С. Одинокоев, Ю. В. Кульвелис, В. Т. Лебедев, В. А. Трунов «Научный основы новой технологии получения перфторированного полимерного электролита для топливных элементов», Мембраны и мембранные технологии, том.2, №1, 3-12, (2012).

## Топливный элемент с протон-проводящей мембраной на основе допированного фосфорной кислотой полибензимидазола

**А.Д. Модестов, М.Р. Тарасевич**

*ИФХЭ РАН, 1190712, Москва,, Ленинский проспект д. 31, корп. 4.*

*mail: modestov@elchem.ac.ru*

Топливные элементы с мембраной из допированного фосфорной кислотой полибензимидазола (ТЭ-ПБИ) сочетают достоинства фосфорнокислотных топливных элементов с достоинствами топливных элементов с перфторированной сульфокатионитовой мембраной. Благодаря высокой рабочей температуре ТЭ-ПБИ (140-180 оС) обладают высокой толерантностью к примеси оксида углерода в водородном топливе (до 3-5 %). Это позволяет на основе ТЭ-ПБИ и относительно простого топливного конвертера, вырабатывающего водород из углеводородного топлива (метан, бутан-пропан, спирты, биогаз, керосин и пр.), создавать эффективные электрохимические генераторы тока электрической мощностью несколько кВт. Такие генераторы нужны для создания вспомогательных силовых установок, резервных источников тока и систем когенерации тепла и электричества индивидуальных домохозяйств. В лаборатории «электрокатализ и топливные элементы» ИФХЭ РАН исследования в области ТЭ-ПБИ проводятся по следующим направлениям [1-3]:

1. Оптимизация мембранно-электродного блока ТЭ-ПБИ. Особое внимание уделяется повышению толерантности ТЭ-ПБИ к примеси СО в водородном топливе.

2. Экстракция водорода из синтез-газа или реформата с применением мембранно-электродного блока ТЭ-ПБИ.

3. Изучение закономерностей электроокисления в условиях ТЭ-ПБИ простых органических молекул (СО, метанол, этанол, уксусная кислота, ацетальдегид) с целью изучения возможности применения простых органических веществ в качестве топлива ТЭ-ПБИ.

### Литература

[1] A.D. Modestov, M.R. Tarasevich, V. Ya. Filimonov, E.S. Davydova, "CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt–Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane", *Electrochimica Acta* vol. 55, pp. 6073–6080 (2010).

[2] A.D. Modestov, M.R Tarasevich, H. Pu, «Investigation of Methanol Electrooxidation on Pt and Pt–Ru in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> using MEA with PBI–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Membrane», *J. Power Sources*, vol. 205, pp. 207-214 (2012).

[3] А. Ю. Цивадзе, А. Д. Модестов, М. Р. Тарасевич, В. Я. Филимонов, А. Ю. Лейкин, И. В. Билера, «Электрохимическая экстракция водорода из смесей с оксидом углерода при использовании мембранно-электродного блока среднетемпературного топливного элемента», *Доклады Академии Наук* том 440, № 6, С. 782-785 (2011).



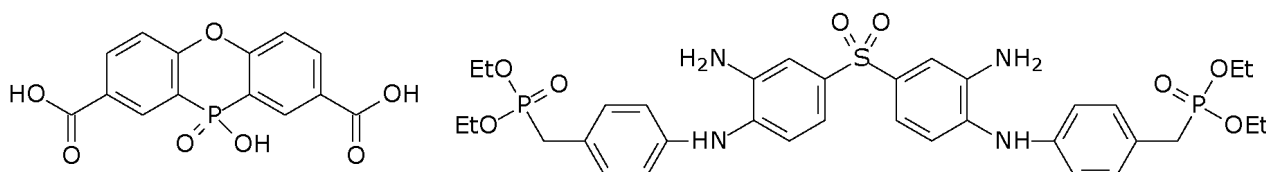
## Synthesis and Study of Polybenzimidazoles for High Temperature Fuel Cell Membranes

Igor I. Ponomarev, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, Yulia A. Volkova, Kirill M. Skupov

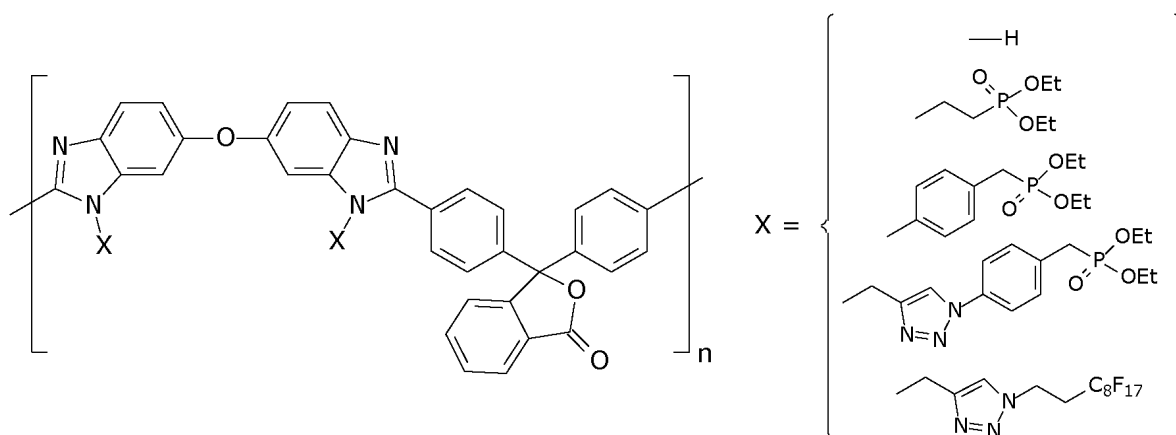
*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova St., Moscow, 119991, Russia e-mail: razar@ineos.ac.ru*

Polybenzimidazoles (PBIs) are very important heterocyclic polymer family, which can be used as thermally stable-, heat-, and fire-resistant materials and polymer electrolyte membranes (PEMs) in high temperature fuel cells (HTFC). PBI-based PEM is a complex proton-conductive material, where the polymer is doped by a large amount of phosphoric acid (PA). As a result, the proton conductivity rises drastically, there is no need to humidify the membrane during FC performance, and HTFC itself can work at temperatures above 120 °C unlike Nafion type membranes. The most effective and thoroughly investigated PBI types are Celazole (BASF) and ABPBI. Since the search for new PBI structures remains topical, we are reporting our recent results on PBI synthesis, membrane production and MEA design.

The 10-hydroxy-10-oxo-10 $\lambda$ -10X5-phenoxaphosphine-2,8-dicarboxylic acid [1] and 4,4'-bis{p-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenylamino}diphenyl sulfone [2] were explored as new monomers for different phosphorylated PBIs synthesis in polyphosphoric acid or Eaton's reagent media.



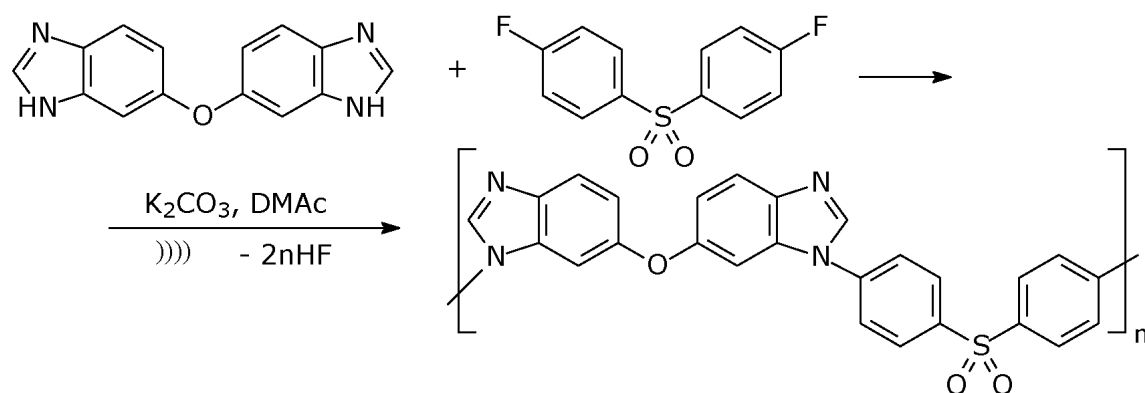
Cardo PBI-O-Pht [3] and its side chain analogs were investigated in detail [4-6]:



New poly(N-phenylenebenzimidazoles), alternative to classical PBI, have been successfully synthesized in organic solvents by means of nucleophilic aromatic substitution. Proton-conductive membranes based on the complexes of these polymers with phosphoric acid were prepared and successfully tested in fuel cells [7] (see below).

A new 9-layer membrane-electrode assembly (MEA) construction based on PBI-O-Pht membrane was designed to increase the durability of the fuel cell [8]. It involves the reservoir

formed by two membranes and extra gasket. Additional small quantity of phosphoric acid stiffened with phosphonate functionalized PBI in this reservoir helps to maintain longer fuel cell performance. The 9-layer MEA's can be characterized with steady performance for >2500 hours in galvanostatic mode ( $i=0.4$  A/cm<sup>2</sup>) at 160-180°C giving 0.585-0.615 V, which is close to commercially available Celtec® P 1000 MEA's made by BASF (PEMEAS).



#### Acknowledgements.

This work was partially supported by the Scientific Research Company “New Power Projects”, Russian Academy of Sciences within Basic Researches Program of the Presidium No7, Russian Foundation for Basic Research (project No. 11-03-12115-ofi-m 2011-2012). We are grateful to Dr. Bernd Bauer (FuMA-Tech, GmbH) for PBI-O-Pht pilot-scale membrane production, Dr. Z.S. Klemenkova (FTIR), Dr. P.V.Petrovskii (NMR), Dr. E.I. Goryunov for spectra recording and the discussion.

#### References

- [1] I. I. Ponomarev, Yu. Yu. Rybkin, E. I. Goryunov, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, "Synthesis and properties of 10-hydroxy-10-oxo-10H-10X5-phenoxaphosphine-2,8- dicarboxylic acid and related polybenzimidazoles" Russ. Chem. Bull., 53(9), 2020-2024 (2004).
- [2] I. I. Ponomarev, E. I. Goryunov, P. V. Petrovskii, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, A. R. Khokhlov, "Synthesis of New Monomer 3,3 '-Diamino-4,4 '-bis{p-[(diethoxyphosphoryl)methyl]phenylamino}diphenyl Sulfone and Polybenzimidazoles on Its Basis" Dokl. Chem. 429, 315-320 (2009).
- [3] I. I. Ponomarev, Yu. Yu. Rybkin, Yu. A. Volkova and D. Yu. Razorenov, RF Patent 2332429, WO 2008/103066, August 28, (2008).
- [4] Iv. I. Ponomarev, I. I. Ponomarev, P. V. Petrovskii, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, I. B. Goryunova, Z. A. Starikova, A. I. Fomenkov and A. R. Khokhlov, "Synthesis of N- Phosphonoethylated Cardo Poly(benzimidazole) and Testing of Proton-Conducting Membranes Made of It", Dokl. Chem., 432, 168-174 (2010).
- [5] Iv. I. Ponomarev, I. I. Ponomarev, E. I. Goryunov, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, Z. A. Starikova, I. V. Blagodatskikh, M. I. Buzin and A. R. Khokhlov, "Chemical Modification of Cardo Poly(benzimidazole) Using “Click” Reaction for Membranes of High-Temperature Hydrogen Fuel Cells", Dokl. Chem., 447, 227-232 (2012).
- [6] Iv. I. Ponomarev, I. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, D. Yu. Razorenov, I. V. Blagodatskikh, I. O. Volkov, and A. R. Khokhlov, "Chemical Modification of Cardo Poly(benzimidazole) with 10-Azidoheptadecafluorodecane Using “Click” Reaction", Dokl. Chem., 447, 249-253 (2012).
- [7] I. I. Ponomarev, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, M. Y. Zharinova, D. Yu. Razorenov, Poly(N-phenylenebenzimidazoles) as an alternative to classical polybenzimidazoles, Mendeleev Commun., 22, 162-163 (2012)
- [7] I. I. Ponomarev, A. E. Chalykh, A. D. Aliev, V. K. Gerasimov, D. Yu. Razorenov, V. I. Stadnichuk, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova and A. R. Khokhlov, "Design of the MEAs of a fuel cell based on a polybenzimidazole membrane." Dokl. Phys. Chem., 429, 237-241 (2009).

## Применение метода импедансной спектроскопии для исследования проводящих и диэлектрических свойств материалов с суперионными и дипольно-упорядоченными состояниями

**А. С. Ногай<sup>1</sup>, А. А. Ногай<sup>2</sup>**

*1Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина Астана, пр. Победы, 62,  
Республика Казахстан, mail.nogay06@mail.ru*

*2Евразийский Национальный университет им. Л. Гумилева Астана, ул. Мунайтпасова, 5,  
Республика Казахстан.*

Стремительное развитие современной техники стимулирует поиск новых конструкционных материалов, часто получаемых в виде поликристаллов. При исследовании проводящих свойств таких материалов широко используется метод импедансной спектроскопии [1]. Исследование проводящих и диэлектрических свойств методом импедансной спектроскопии является вполне оправданным при изучении сложных фосфатов с ромбоэдрической каркасной кристаллической структурой  $\{[M_2(PO_4)_3]_{-3}\}_3$  сочетающих в себе полярные и суперионные свойства [2], т.к. эта методика, позволяет получать информации о свойствах вещества и процессов, протекающих в ней. В частности, импедансным методом были установлены аномально высокая ионная проводимость в суперионных  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазах и низкие значения проводимости в диэлектрических  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -фазах фосфатов  $Na_3M_2(PO_4)_3$ , где  $M = Sc, Cr, Fe$  [3].

Целью данной работы является исследование диэлектрических свойств фосфатов  $Na_3M_2(PO_4)_3$ , где  $M = Sc, Cr, Fe$  методом импедансной спектроскопии.

Для реализации поставленной цели были синтезированы поликристаллические образцы фосфатов  $Na_3M_2(PO_4)_3$ , где  $M = Sc, Cr, Fe$ .

Твердофазный синтез, а также изучение проводящих и диэлектрических характеристик поликристаллических образцов осуществлялось по методике, описанной в работе [2]. Однофазность приготовленных образцов контролировалась рентгенографически, а их ионная проводимость и диэлектрические характеристики измерялась с помощью импеданс-метра ВМ - 507 в интервале частот от 5 Гц до 0,5 мГц и температур от 273 до 573К.

В работе [3] ионная проводимость образцов измерялись импедансным методом [1], т. е. путем изучения взаимозависимости частотных спектров реактивной составляющей импеданса ( $jZ^{11}(\omega)$ ) от активной ( $Z^1(\omega)$ ) составляющей  $Z^{11}(\omega) = f[Z^1(\omega)]$ .

Следует отметить, что импеданс образца или полное комплексное сопротивление мы регистрируем на выходе импеданс-метра при подаче на его вход возмущающего сигнала гармонического сигнала - электрического напряжения. Для понимания процессов происходящих в веществе под влиянием электрического поля надо проанализировать комплексные импедансные данные: величины импеданса ( $Z^*(\omega) = Z^1(\omega) + jZ^{11}$ ), диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon^1(\omega) + j\varepsilon^{11}(\omega)$ ) [4]. Следовательно, наряду с проводимостью можно изучать и диэлектрические свойства образца. Путем пересчета спектров импеданса исследуемых образцов (регистрируемых с помощью прибора) на диэлектрические параметры (тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости) были установлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических

потерь ( $tg \delta(\omega) = \frac{\varepsilon^{11}(\omega)}{\varepsilon^1(\omega)}$ ) и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\omega)$  при различных температурах. По указанным характеристикам фосфатов натрия-скандия, хрома и железа

были установлены дебаевские релаксационные процессы поляризации в низкотемпературных диэлектрических фазах.

Следует отметить, что при изучении взаимодействия электромагнитного поля с веществом весьма полезным является применение метода макроскопической теории [5], В этом случае рассматриваем образец как четырехполюсник, и его можно заменить эквивалентной схемой (рис.1 а). Чтобы определить, насколько хорошо, эквивалентная схема соответствует монокристаллическому образцу (на примере  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) необходимо провести расчет частотной характеристики  $\text{tg} \delta(\omega)$  (рис. 1 б изображена пунктирной линией) этой схемы и сравнить ее с действительно измеренной характеристикой образца  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . (рис.1 б)

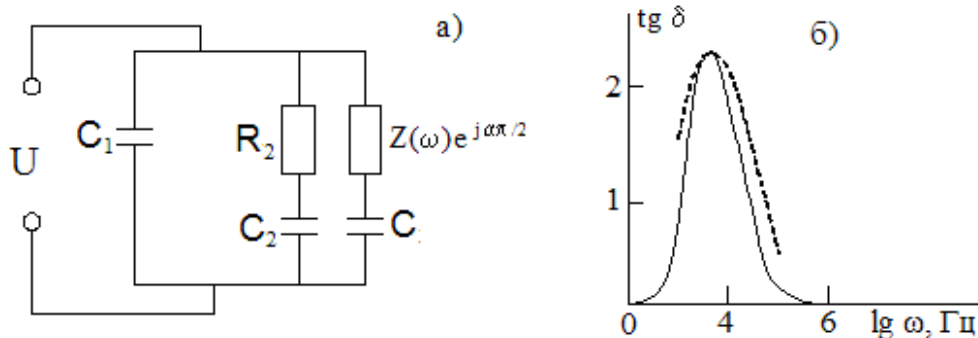


Рис. 1 (а) эквивалентная схема образца  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; (б) частотные характеристики  $\text{tg} \delta(\omega)$  (сплошная линия – экспериментальная характеристика, пунктирная линия – расчетная характеристика).

Путем моделирования электрических RC-цепей была установлена эквивалентная схема, которая лучше всего соответствующая исследуемому материалу. Найденная эквивалентная схема позволяет провести анализ релаксационных процессов в этой цепи и выявить, что участок  $R_2C_2$  соответствует дебаевскому диполю, а шунтирующий конденсатор  $C$  эквивалентен трению, создающемуся при вращении диполя в среде.

Установленные диэлектрические параметры исследуемых фосфатов позволяют построить модель, которая наиболее удачно описывает процесс релаксационной поляризации, вызванный перемещением статистических натриевых диполей через потенциальный барьер ( $E$ ) за среднее время релаксации ( $\tau$ ) в полостях кристаллического каркаса  $\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_3\}_3$ .

Заклучено, что процессы релаксации в диэлектрической  $\alpha$  фазе фосфате натрия скандия связаны с взаимодействием переменного электрического поля с не скомпенсированными статистическими натриевыми диполями, а в дипольно-упорядоченных  $\alpha$ -,  $\alpha'$  – фазах фосфатов натрия хрома и железа с скомпенсированными статистическими натриевыми диполями.

### Литература

- [1] З.Б Стойнов., Б.М Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин Электрохимический импеданс. М, Наука, 1991, 336 с.
- [2] А.С. Ногай, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев. Ионная проводимость и фазовые переходы в системе  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ЖНХ, 1985, Т.30, Вып. 11, С. 2939 - 2944
- [3] А.С. Ногай. Ионная проводимость твердых растворов  $\text{Na}_3\text{Sc}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ , где  $M = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ . Известия НАН РК., Сер. физ.- мат. 2003, № 6, С. 64 – 68.
- [4] J.R. Macdonald Analysis of dispersed conducting-system frequency-respons data. J/ Non. Cryst. Solids, 1996, V. 197, P, 83-106.
- [5] А.Р. Хиппель Диэлектрики и волны, М., ИЛ, 1960, 438 с.

## Процессы фазообразования при синтезе электрон-ионного

проводника  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .**Е.С. Кравченко, Л.В. Махнач, В.В. Паньков***Белорусский государственный университет, химический факультет, 220030, г. Минск,  
ул. Ленинградская, 14, e-mail: che.kravchenko@gmail.com*

Никелаты, относящиеся к твердым растворам системы  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ , рассматриваются как перспективные материалы для изготовления катодов к твердооксидным топливным элементам. До настоящего времени получены химически стабильные составы этой системы со структурным типом  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  в диапазоне концентраций стронция  $0 \leq x \leq 1,4$ . Как было показано в работе [1], с увеличением содержания стронция в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1,4$ ) увеличивается электропроводность соединений. Однако получение однофазных никелатов с высоким содержанием стронция сталкивается с трудностями, т.к. в этом случае имеет место образование соединений со степенью окисления никеля, равной +4, которые не являются стабильными. В данной работе рассмотрена последовательность процессов фазообразования при получении твердого раствора  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$  и проанализированы основные стадии его синтеза.

Синтез  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$  проводился по керамической технологии. В качестве исходных компонентов были использованы следующие азотнокислые соли:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  («ч.д.а.»),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.»),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.»). Указанные соли, взятые в необходимом соотношении, растворялись в небольшом количестве дистиллированной воды. Растворы упаривали в сушильном шкафу при медленном повышении температуры от 50 до 250°C. Далее смесь перетиралась и подвергалась обжигу при различных температурах: 300°C (на воздухе) – 3 часа, 500°C (на воздухе) – 6 часов, 600°C (на воздухе) – 100 часов, 700°C (на воздухе) – 50 часов, 900°C (в атмосфере кислорода) – 50 часов, 1000°C (в атмосфере кислорода) – 50 часов, 1150°C (в атмосфере кислорода) – 25 часов. Фазовый состав на различных стадиях синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3М при использовании  $\text{Cu-K } \alpha$  (никелевый фильтр) излучения при комнатной температуре с шагом 0,04° при времени счета в точке 15 с.

Полученные данные и их расшифровка проиллюстрированы на рисунке 1. Как видно из рисунка, при низких температурах синтеза (300°C-500°C) все рефлексы на рентгенограмме соответствуют фазе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , а фаз с включенными элементами неодима и никеля не наблюдается (рисунок 1, а, б). Данный факт связан с тем, что нитрат стронция имеет ярко выраженную кристаллическую структуру при температурах 300 и 500°C (Тразл. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 > 570^\circ\text{C}$ ), в то время как частично разложившиеся нитраты неодима и никеля представляют собой аморфные фазы. После разложения  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (рисунок 1, в) оксиды стронция, неодима и никеля образуют основную фазу с кристаллической структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  состава  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  с неизвестной концентрацией  $x$ , однако не весь стронций и никель связывается в эту фазу, т.к. дополнительно наблюдаются линии фаз  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  (гексагональная структура) и  $\text{SrCO}_3$ . Рентгенограмма, снятая при 700°C (рисунок 1, г), похожа на предыдущую рентгенограмму (рисунок 1, в), за исключением того, что ее рефлексы являются более четкими. После обжига образца в атмосфере кислорода при 900°C (рисунок 1, д) происходит увеличение рефлексов фазы  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ , которые при 1000°C снова начинают уменьшаться (рисунок 1, е). Образование соединения  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  при 600 - 1000°C хорошо согласуется с данными, опубликованными в работе [2] для системы  $\text{Sr} - \text{Ni} - \text{O}$ .

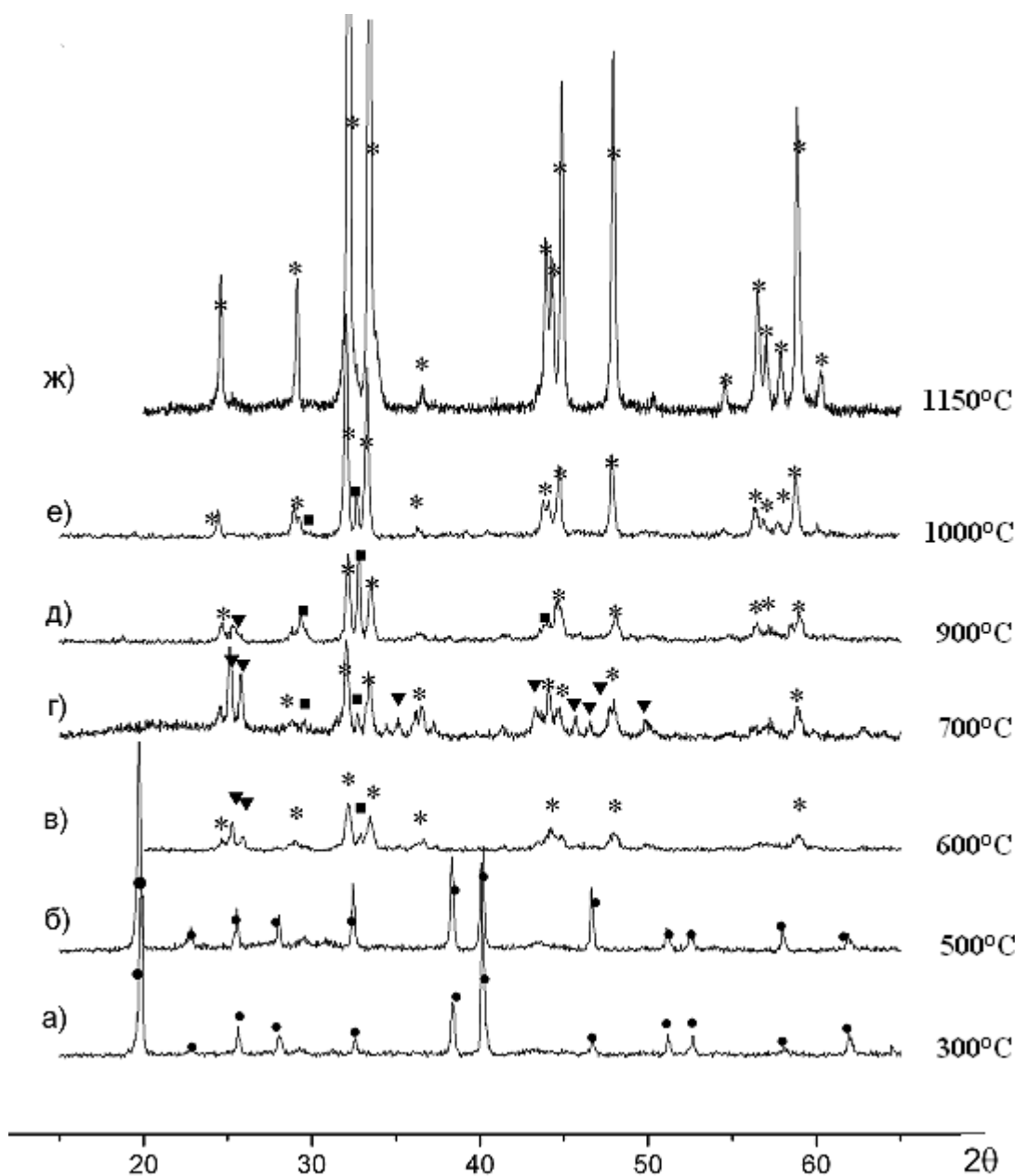


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов с соотношением элементов для синтеза  $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ , обожженных при различных температурах (● –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; ▼ –  $\text{SrCO}_3$ ; ■ –  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ ; \* –  $\text{Sr}_x\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ).

При температуре  $\sim 1030^\circ\text{C}$  происходит разложение  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  на оксиды стронция и никеля [2], которые в нашем случае участвуют в формировании твердого раствора состава  $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ , что подтверждается рентгенограммой на рисунке 1, ж, на которой все рефлексы соответствуют единственной фазе  $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{NiO}_{4\pm\delta}$  с кристаллической структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

#### Литература

- [1] Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano «Crystal chemistry and transport properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$  (A=Ca, Sr, or Ba,  $0 \leq x \leq 1.4$ )», Journal of Solid State Chemistry, vol. 96, N1, pp. 72–83 (1992)
- [2] M. Zinkevich «Constitution of the Sr–Ni–O system», Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, N9, pp. 2818–2824 (2005)

## Материалы и системы хранения водорода для питания топливных элементов

**Б.П.Тарасов**

*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д. 1  
mail: tarasov@icp.ac.ru*

Наиболее компактным и безопасным способом обеспечения питанием низкотемпературных топливных элементов является использование компактных металлгидридных аккумуляторов высокочистого водорода многократного действия и одноразовых химических источников водорода термолизного и гидролизного типов.

Принцип действия металлгидридных аккумуляторов водорода основан на обратимой реакции гидрирования различных металлов, интерметаллических соединений, сплавов и композиционных материалов на их основе. Достоинствами таких аккумуляторов являются высокое объемное содержание водорода, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность. Металлогидридные материалы можно использовать для создания термосорбционных компрессоров для заполнения водородом легких композитных баллонов до высокого давления, которые также предполагается использовать для питания водородом топливных элементов. Такие термокомпрессоры имеют существенные преимущества перед механическими компрессорами из-за отсутствия движущихся частей и смазывающих материалов: проще конструкция, выше надежность и безопасность, меньше вероятность утечек водорода, отсутствие дополнительных примесей в сжатом водороде, низкий уровень шума и вибрации.

Работа химических генераторов водорода основана на термическом разложении гидридов или на реакции взаимодействия с водой металлов и гидридов. Для создания источников водорода термолизного типа используются композиты на основе гидридов алюминия или магния и аминобораны, а для создания генераторов водорода гидролизного типа – активированные алюминий, магний и его гидрид, боргидриды и алюмогидриды металлов.

В лаборатории водород-аккумулирующих материалов ИПХФ РАН разработаны металлгидридные материалы для создания аккумуляторов водорода для питания низкотемпературных топливных элементов мощностью от 2 до 5000 Вт разных типов и компрессоров электролизного водорода до 150 атм. Показано, что для этих целей наиболее удобны интерметаллические соединения  $La_{1-x}Mm_xNi_5$  и  $La_{1-x}Ce_xNi_5$ : они легко активируются, образуют только одну гидридную фазу, имеют высокую скорость обратимой сорбции водорода и узкий гистерезис, циклически стабильны, не отравляются примесями в электролизном водороде. Установлено, что давление обратимого фазового перехода сплав  $\leftrightarrow$  гидрид можно легко регулировать варьированием соотношения лантан:мишметалл и лантан:церий.

Для обеспечения питанием портативного водородно-воздушного топливного элемента мощностью 2 Вт изготовлен водородный картридж многократного действия, выделяющий водород под давлением 1-1.2 атм. Для заправки водородного картриджа сконструирована металлгидридная система на основе интерметаллического соединения  $La_{0.67}Mm_{0.33}Ni_5$  с давлением десорбирующегося водорода 4-4.5 атм. Для низкотемпературного топливного элемента мощностью 100-500 Вт разработаны металлгидридные аккумуляторы на основе  $La_{0.75}Mm_{0.25}Ni_5$  и  $La_{0.75}Ce_{0.25}Ni_5$  с давлением 3.5 и 4-5 атм, работающие без дополнительных систем нагрева и охлаждения. Для топливных элементов мощностью 5 кВт изготовлены модульные системы очистки и хранения водорода, состоящие из 5 двухлитровых композиционных баллонов с водород-аккумулирующим материалом  $La_{0.5}Mm_{0.5}Ni_5$ : общее количество хранимого водорода в модуле – 6 м<sup>3</sup>, давление водорода на выходе – 5-8 атм,

скорость выделения водорода – 50-80 л/мин, чистота водорода – 99.999%. Компактные и безопасные в работе металлгидридные аккумуляторы водорода были испытаны в составе соответствующих топливных элементов и показали высокую эффективность.

Разработана конструкция и изготовлен двухступенчатый металлгидридный термосорбционный компрессор, повышающий давление водорода от 2-5 до 150-160 атм. Электролизный водород поступает в охлаждаемый водой модуль I ступени со сплавом  $\text{LaNi}_5$  и гидрирует его при 10-150С; затем модуль с гидридом нагревается до 150°С перегретым водяным паром, а выделяющийся при этом водород под давлением 30-40 атм поступает в охлаждаемый водой модуль II ступени со сплавом  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  и гидрирует его; при последующем нагревании этого модуля водяным паром до 1500С давление десорбируемого водорода достигает 150-160 атм. Для реализации непрерывного компримирования электролизного водорода от давления 2-5 атм до 150-160 атм в ОАО «СКТБЭ» спроектирована технологическая схема, приготовлены в необходимом количестве водород-аккумулирующие сплавы, предложены оригинальные системы теплообмена, разработаны оптимальные конструкционные решения и изготовлен металлгидридный компрессор производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч. Проведены его испытания и получен Сертификат соответствия.

### Литература

- [1] Boris P. Tarasov «Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells», Int. J. Hydrogen Energy, vol.36, N1, pp.1196-1199 (2011).
- [2] Михаил С. Бочарников, Юрий Б. Яненко, Борис П. Тарасов «Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления», Альтернативная энергетика и экология, № 12, сс.18-23 (2012).
- [3] Leonid M. Kustov, Andrew L. Tarasov, Boris P. Tarasov «Intermetallide catalysts for hydrogen storage on the basis of reversible aromatics hydrogenation/dehydrogenation reactions», Int. J. Hydrogen Energy, vol.38, N5, pp.5713-5716 (2013).



## Высокоактивные мембранно-каталитические конвертеры водорода и синтез-газа

**М.В.Подиков<sup>1</sup>, А.С.Федотов<sup>1</sup>, В.И. Уваров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и материаловедения РАН*

В работах Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН совместно с Институтом структурной макрокинетики и материаловедения РАН разработаны оригинальные пористые мембранно-каталитические системы (МКС), проявляющие высокую активность в процессах углекислотного, парового и смешанного углекислотно-парового риформинга природного и сопутствующих газов, жидких продуктов биомассы и авиационного керосина в синтез-газ и водород, которые перспективны в качестве генератора первичного топлива для средне- и высокотемпературного топливных элементов.

МКС представляют собой пористые керамические мембранные носители с размером пор 1-3 мкм, внутренняя поверхность которых модифицирована небольшими количествами моно- или полиметаллических наноразмерных каталитически активных компонентов.

Риформинг органических субстратов осуществляется в широком интервале температур (300-800°C), при малых рабочих давлениях (1-5 атм), обеспечивая высокую конверсию субстратов (80-100%) и выходы целевых продуктов (водород/синтез-газ) с производительностью до 65 000 л/ч·дм<sup>3</sup> и более.

Совместно с ЦИАМ предложена двухстадийная схема переработки авиационного керосина в синтез-газ различного состава путем парциального окисления авиационного керосина до углеводородов C1-C5, которые на последующей стадии подвергаются углекислотно-паровому риформингу на МКС. Практически исчерпывающее превращение сырья в синтез-газ протекает при высокой скорости подачи реагентов (26 000 ч<sup>-1</sup>) в температурном интервале 650-800 оС и  $\alpha$  - 2. Преимуществом использования двухступенчатой схемы переработки авиационного керосина заключается в возможности в режиме on-line осуществить практически исчерпывающую очистку сырья от содержащихся в керосине сернистых соединений.

На основе базовой МКС разработан гибридный конвертер, в котором осуществляется регулирование состава образующегося синтез-газа путём осуществления кинетического контроля риформинга органического сырья с паровой конверсии образующегося монооксида углерода, позволяющей снизить содержание СО до 0,1% и, соответственно, использовать мембранно-каталитический конвертер для различного типа ТЭ.

В совместных работах с Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН разработан и испытан лабораторный макет энергетической установки по выработке электроэнергии, являющийся прототипом автономной малогабаритной энергетической станции. Используя в качестве сырья легкие углеводороды C1-C3 (1) и продукты ферментации (2), превращаемые на МКК в синтез-газ, являющийся топливом ТОТЭ, в процессе испытаний была достигнута мощность по выработке электроэнергии 70 Вт, что соответствует плотности тока около 300 мА/см<sup>2</sup> и плотности мощности более 150 мВт/см<sup>2</sup>. Были достигнуты высокие массогабаритные характеристики батареи элементов: удельный объем 3,3 л/кВт и 1,6 кг/кВт. Важным результатом явилось то, что первичным топливом для выработки электроэнергии могут служить продукты ферментации биомассы без их предварительного выделения.

В настоящее время в ИНХС РАН разработан гибридный мембранно-каталитический конвертер, в котором наряду с высокоскоростным каталитическим риформингом органического сырья в синтез-газ заданного состава, осуществляется дополнительное селективное выделение водорода с чистотой не менее 99,99% на мембранном элементе, встроенным в реакционный объем. Таким образом, последняя разработка перспективна для создания универсального генератора первичного топлива для ТЭ всех видов.

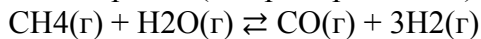
## Сорбционно-каталитический способ получения водорода для низкотемпературных топливных элементов: состояние и перспективы

**Окунев А.Г., Лысиков А.И., Деревщиков В.С.**

*ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д.5  
mail: okunev@catalysis.ru*

Сорбционно-каталитическая конверсия (СКК) – процесс получения водорода из углеводородных топлив, в котором совмещены две стадии: каталитическая паровая конверсия углеводородного сырья и сорбционная очистка получаемого газа от одного из продуктов реакции – CO<sub>2</sub>.

В настоящее время более 90% водорода, используемого в промышленности, получают конверсией углеводородов. Паровая каталитическая конверсия при высоких температурах, и ее результат можно описать последовательностью двух реакций, первая из которых является паровой конверсией (на примере метана) с образованием CO:

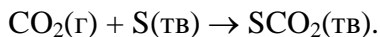


а вторая паровой конверсией CO с образованием углекислого газа:



Получаемый синтез-газ содержит не более 80 % водорода, CO и CO<sub>2</sub> ~10-15 % и метан на уровне нескольких процентов (на сухой газ). Из-за высокого содержания примесей проводят еще целый ряд процессов: высокотемпературную и низкотемпературную конверсию CO, адсорбцию CO<sub>2</sub> жидкими поглотителями, метанирование для удаления остатков CO и CO<sub>2</sub>.

Альтернативой многостадийному процессу может быть непосредственное удаление CO<sub>2</sub> из газовой фазы в ходе паровой конверсии углеводорода (при связывании с твердым сорбентом) должно приводить к сдвигу равновесия реакций (1) и (2) в сторону образования продуктов. Реакция удаления CO<sub>2</sub> может быть записана в виде:



Сравнительный анализ СКК и классической паровой конверсии позволяет получить полное представление о преимуществах процесса с использованием сорбента. В сорбционно-каталитической конверсии наиболее подходящим сорбентом является оксид кальция, обладающий оптимальными химическими свойствами. Так, проведение сорбционной очистки возможно при температурах 650 °С и выше, а для эффективной регенерации сорбента достаточно нагрева до 800 °С.

СКК позволяет получать реформат с содержанием водорода выше 98 %, CO и CO<sub>2</sub> менее 20 ppm. Таким образом, в зависимости от потребителя водорода, при использовании СКК либо вообще нет необходимости в последующей очистке, либо габариты очистных аппаратов значительно меньше, чем в традиционной технологии в силу низкого содержания примесей.

В работе рассмотрено текущее состояние исследований по процессу СКК и перспективы использования для питания низкотемпературных топливных элементов.

Энергетическая установка на основе алюмоводного генератора водорода  
производительностью 10 нм<sup>3</sup>/час и батареи водородно-воздушных  
твердополимерных топливных элементов мощностью 16 кВт-э

**М.С. Власкин, А.В. Лисицын, Е.И. Школьников, А.З. Жук, А.Е. Шейндлин**

*ОИВТ РАН, 125412, Москва, УК. Ижорская д.13, стр. 2*

Разработаны и созданы экспериментальные энергетические установки на основе реакторов окисления алюминия в водяном паре и батарей водородно-воздушных топливных элементов [1]. Были отработаны технологии подачи исходных реагентов в реактор и вывода из него продуктов окисления, а также разработана автоматизированная система контроля и управления установки (АСКУ). Были установлены область термодинамических параметров и режим проведения реакции, при которых реализуются высокая скорость и полнота окисления алюминия [2, 3]. Был разработан и реализован на практике алгоритм непрерывного режима работы установки [4].

Основными элементами созданной экспериментальной установки «КЭУ-10» («когенерационная энергетическая установка», «10» означает проектную производительность установки по водороду – 10 нм<sup>3</sup>/час) являются реакторный блок, электрохимический генератор, система преобразования и распределения электрической энергии, водородная рампа, калориферное устройство и АСКУ. Ключевым звеном экспериментальной установки КЭУ-10 является реакторный блок, в котором в результате окисления микронных порошков алюминия в среде влажного насыщенного водяного пара образуется водород и вырабатывается тепловая энергия. В качестве энергетического устройства, утилизирующего водород, в КЭУ-10 был выбран электрохимический генератор на основе водородно-воздушных топливных элементов. Генерируемая ЭХГ в постоянном токе электрическая энергия подается в систему преобразования и распределения электрической энергии, которая позволяет переключать питание собственных нужд КЭУ-10 с промышленной сети, на потребление от ЭХГ, обеспечивая тем самым автономную, не зависящую от внешнего электропитания, работу. Запуск и вывод установки на рабочий режим осуществляется с помощью блока аккумуляторных батарей, входящего в состав установки, что позволяет не хранить водород на борту установки в режиме ожидания электрической нагрузки.

Надежность работы ЭХГ в составе КЭУ-10 обеспечивает водородная рампа. Она сглаживает неравномерности электрического потребления, а при отсутствии электрической нагрузки может запастись водородом. Водород в КЭУ-10 может также производиться, как конечный продукт. При этом водород в баллоны поступает под уже высоким давлением, без дополнительных устройств и затрат на его компримирование, за счет давления в реакторе.

Тепловая энергия, вырабатываемая реакторным блоком, преобразуется в полезное тепло с помощью калориферного устройства. Управление экспериментальной установкой осуществляется оператором из удаленной комнаты с помощью АСКУ.

Непрерывный процесс получения водорода и тепловой энергии в реакторном блоке основан на непрерывной подаче в реактор исходных реагентов – воды и алюминия, и одновременном выводе из реактора его продуктов реакции – окислов алюминия и водорода. Алюминиевый порошок в реактор подается в виде суспензии с водой в заданном массовом соотношении из смесителя, куда алюминий поступает из бункера дозатора порошка с помощью дозирующего шнекового устройства, а вода с помощью дозирующего насоса поступает из бака дистиллированной воды. Из смесителя в реактор суспензия непрерывно подается с помощью дозирующего насоса высокого давления. Продукты реакции выводятся сверху и снизу реактора. Сверху реактора выводится пароводородная смесь, снизу – водная суспензия твердых продуктов окисления.

Смесь водяного пара и водорода из реактора подается в теплообменный аппарат, в котором она передает свое тепло воде охлаждения. Тепло, полученное в теплообменном аппарате, идет на нагрев воды охлаждения и утилизируется с помощью калориферного устройства. Из теплообменного аппарата водород и конденсированная вода поступают в барботер, откуда водород через осушитель подается на ЭХГ и водородную рампу.

В качестве ЭХГ в составе КЭУ-10 используется батарея водородно-воздушных топливных элементов НурМ HD16 производства Hydrogenics. ЭХГ снабжен собственной системой контроля и управления и имеет собственную систему охлаждения. Максимальная мощность ЭХГ – 16 кВт, напряжение – в диапазоне от 40 до 80 В, ток – до 350 А. Максимальный КПД – 56 %. Водород, пройдя систему кондиционирования и осушки, подается на батарею твердополимерных топливных элементов с точкой росы не выше  $-25^{\circ}\text{C}$ .

В результате испытаний КЭУ-10 показано, что с 1 кг порошка алюминия, розничная цена которого 3 \$/кг, экспериментальная установка выдает 1 кВтч полезной электрической энергии и  $5\div 7$  кВтч тепла. Максимальная производительность установки по водороду составляет 14  $\text{nm}^3/\text{час}$ . Полезная электрическая мощность установки составляет 10 кВт, электрический КПД и коэффициент использования топлива по отношению к теплоте сгорания алюминия – 12 % и 72 % соответственно. Потенциальное увеличение электрического КПД установки возможно за счет ввода в ее состав энергетического оборудования, преобразующего тепло реакции алюминия с водой в электрическую энергию. Потенциально электрический КПД установки может быть увеличен до 30-40 %. Это позволит снизить стоимость вырабатываемой электроэнергии до 1 \$/кВтч и меньше.

Разрабатываемые энергетические установки, использующие алюминий в качестве топлива, могут составить конкуренцию установкам, работающим на жидких углеводородах, и использоваться в децентрализованной энергетике, в районах с высокой экологической напряженностью, например, в мегаполисах, в качестве аварийных и резервных установок, в том числе для покрытия пиковых нагрузок, а также для специального применения [5].

#### Литература

- [1] Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V. An experimental aluminum-fueled power plant // *Journal of Power Sources*. 2011. vol. 196. № 20. p. 8828-8835.
- [2] Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V. Oxidation kinetics of micron-sized aluminum powder in high-temperature boiling water // *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 2011. vol. 36. № 11. p. 6484-6495.
- [3] Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation of aluminum // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2013. vol. 73. p. 10-17.
- [4] Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z. Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 2010. vol. 35. № 5. p. 1888-1894.
- [5] Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. vol. 15. № 9. p. 4611-4623.

## Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализаторами на основе оксидов переходных металлов

**Н.Я. Дьянкова, Н.В. Лапин**

*ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.6  
mail: dyankova@iptm.ru*

Одним из источников водорода может служить амминборан – комплексное соединение боргидрида с аммиаком. Амминборан содержит около 20% водорода, выделить который можно, используя реакцию гидролиза водных растворов амминборана. В обычных условиях скорость гидролиза весьма незначительна. В настоящей работе исследована возможность применения оксидов переходных металлов в качестве катализаторов гидролиза амминборана.

В работе использовали водный 0.24 масс.% раствор амминборана, оксиды кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (прокаленный при  $350^\circ\text{C}$  и  $650^\circ\text{C}$ ), никеля ( $\text{NiO}$ ),  $\text{CuO}$ , ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) оксиды цинка  $\text{ZnO}$ , титана  $\text{TiO}_2$ , хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , молибдена  $\text{MoO}_3$  и вольфрама  $\text{WO}_3$ , а также бинарные катализаторы, состоящие из оксидов никеля (80 мас.%) и меди (20 мас.%) на носителях из оксида цинка ( $\text{NiO-CuO/ZnO}$ ) и оксида кремния ( $\text{NiO-CuO/SiO}_2$ ). Каталитическую активность изучали в температурном интервале 25 - 80  $^\circ\text{C}$  на волнометрической установке, измеряя скорость и объем образующейся газовой фазы. Состав газовой фазы определяли с помощью газового хроматографа «Цвет – 500».

Согласно результатам хроматографического анализа, газовая фаза состоит только из водорода. Максимальный объем генерируемого водорода составляет более 98% от теоретически возможного при полном гидролизе амминборана. Установлено, что оксиды катализируют реакцию гидролиза только после их активации не ниже  $80^\circ\text{C}$ . Часть оксидов, а именно, оксиды цинка, хрома, титана и вольфрама практически не катализируют процесс гидролиза. Другие оксиды после активации по каталитической активности располагаются в ряд:



При этом оксид кобальта работает как катализатор уже при  $35^\circ\text{C}$ , оксид железа - начиная с  $50^\circ\text{C}$ . Каталитическая активность для всех активированных оксидов повышается с увеличением применяемой навески катализатора и повышением температуры процесса.

Бинарные катализаторы ( $\text{NiO-CuO/ZnO}$ ) и ( $\text{NiO-CuO/SiO}_2$ ) по каталитической активности превосходят активность составляющих их оксидов и приближаются к активности  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В целом показана эффективность применения оксидных катализаторов для ускорения и полноты генерации водорода при гидролизе водных растворов амминборана, а дешевизна и доступность оксидов кобальта и железа делает их весьма перспективными при получении водорода для питания портативных топливных элементов малой мощности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

## Химические системы хранения водорода для энергоустановок

**В.И.Богдан<sup>1,2</sup>, А.Н.Каленчук<sup>2,1</sup>, Л.М.Кустов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*ИОХ РАН, Москва, просп. Ленинский (дублер), 47*<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова»**mail: vibogdan@gmail.com*

В связи с проблемами поиска новых источников энергии, создания экологически чистого транспорта и топливных элементов в последнее время значительный интерес привлекает водород и системы его хранения. В ряду наиболее известных систем хранения водорода наиболее высокую ёмкость по водороду позволяет достичь химический способ, основанный на проведении обратимых реакций гидрирования — дегидрирования конденсированных ароматических соединений в каталитических композитных системах. В качестве субстрата для данного способа хранения водорода возможно использование доступных химических соединений, содержащих ароматические ядра и способных обратимо и многократно гидрироваться - дегидрироваться. Показано, что использование в качестве субстрата каталитической композитной системы терфенила позволяет достичь ёмкости по водороду 6,5-7,3 вес. %.

При этом важное значение в данной композитной системе принадлежит катализатору, который должен быть не только высокоселективным и обеспечивать многократное использование субстрата, но и применительно к проблеме получения водорода для топливных элементов на экологически чистом автотранспорте должен обладать высокой активностью, способной обеспечить короткое время разрядки водорода из устройств и возможность снижения температуры процесса.

Показано, что наилучшие результаты для данного типа реакций получены на катализаторах, содержащих благородные металлы (Pt, Pd и др) на основе инертных углеродных носителей с высокой удельной поверхностью, таких как сибунит и активированный уголь.

## Формирование Ni-YSZ анода методом реактивного магнетронного осаждения

И.В.Ионов<sup>1</sup>, Н.С. Сочугов<sup>1</sup>, А.А.Соловьев<sup>2</sup>, А.Н.Ковальчук<sup>2</sup>, А.В.Шипилова<sup>1</sup><sup>1</sup>ИСЭ СО РАН, 634055, г. Томск, пр.Академический, д.2/3<sup>2</sup>Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д.30  
mail: ionovigor@gmail.com

В настоящее время аноды твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) изготавливаются, в основном, методами пленочного литья или трафаретной печати с последующей высокотемпературной обработкой. Последняя может приводить к ухудшению характеристик ТОТЭ из-за диффузии компонентов одного слоя в другой с образованием нежелательных соединений. В данной работе предложен метод формирования слоев Ni-YSZ анода ТОТЭ толщиной 5-20 мкм реактивным магнетронным осаждением, не требующим стадии высокотемпературного спекания.

Для осаждения применялись две мишени из Ni и Zr-Y (86 мас.% Zr – 14 мас.% Y), расположенные под углом 45° к плоскости подложкодержателя. Диаметр мишеней 75 мм. Осаждение осуществлялось в атмосфере аргона и кислорода на нагретые до 600 °С подложки из YSZ. Мишень из Zr-Y расплывалась при мощности разряда 1250 Вт, частоте 100 кГц. Мощность Ni магнетрона изменяли в диапазоне 300÷700 Вт для регулирования содержания NiO в осаждаемой пленке.

Описанным выше методом получена серия образцов NiO-YSZ пленок, параметры осаждения и химический состав которых после восстановления приведены в таблице 1. Восстановление проводилось в атмосфере H<sub>2</sub> при температуре 600 °С в течение 2 часов.

Таблица 1. Параметры осаждения и химический состав восстановленных анодов

Обр. №.	Мощность Ni магнетрона, Вт	Расход O <sub>2</sub> , мл мин <sup>-1</sup>	Скорость осаждения, мкм ч <sup>-1</sup>	Химический состав, моль%			Объемная доля Ni, %
				O	Ni	Zr+Y	
1	300	15	5.6	22.9	56	21.1	27
2	300	19	2.7	-	-	-	-
3	300	22	2.2	43.5	19.9	36.6	7
4	500	15	9.6.	-	-	-	-
5	500	19	5.8	-	-	-	-
6	500	22	3.2	-	-	-	-
7	700	15	12.5	9	78.9	12.1	52
8	700	19	9.3	-	-	-	-
9	700	22	6.8	15.9	71.4	12.7	42

Из таблицы следует, что объемная доля Ni в пленках определяется, как мощностью Ni магнетрона, так и расходом кислорода. Оптимальным является режим осаждения с мощностью Ni магнетрона 700 Вт и расходом кислорода 15-22 мл/мин в котором нанесенные пленки содержат 40-50 об.% Ni, а их скорость осаждения максимальна и достигает 12.5 мкм/ч.

Показано, что Ni-YSZ пленки имеют пористую структуру, состоящую из гранул диаметром 50 нм (рис. 1,а). Также на всех образцах наблюдаются крупные агломераты Ni сферической и продолговатой формы размером от 500 нм до 4 мкм.

Для исследования электрохимических характеристик полученных Ni-YSZ пленок были изготовлены топливные ячейки с несущим YSZ электролитом и LSM катодом. Диаметр ячеек 20 мм, толщина YSZ – 250 мкм. Для сравнения были изготовлены ячейки с намазными анодами из Ni-YSZ и Ni пасты. Испытание топливных ячеек проводилось на устройстве

ProboStat™ (NorECs, Норвегия) в условиях, описанных в нашей предыдущей работе [1]. Поляризационные кривые ячеек приведены на Рис.2.



Рис.1. Снимок СЭМ поверхности восстановленного анода

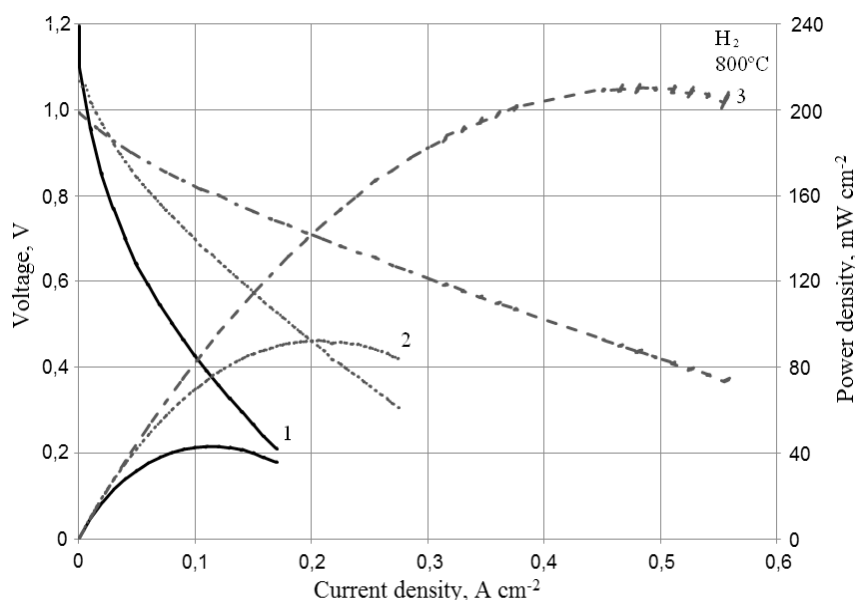


Рис.2. Характеристики ТОТЭ с анодом из 1 – спеченной Ni пасты 2 – спеченной Ni-YSZ пасты 3 – Ni-YSZ, полученным магнетронным осаждением.

В заключение можно отметить, что показана возможность формирования Ni/YSZ анода методом магнетронного осаждения со скоростью до  $12 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Полученный анод имеет мелкопористую структуру и, как следствие, более развитую трехфазную границу со стороны анода. Это позволяет значительно повысить плотность мощности топливной ячейки. Однако стабильность работы такого анода в процессе долговременной эксплуатации требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №14.132.21.1469) и гранта РФФИ №12-08-31164.

#### Литература

[1] N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, A.V. Shipilova, V.P. Rotshtein, “An Ion-Plasma Technique for Formation of Anode-Supported Thin Electrolyte Films for IT-SOFC Applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5550-5556 (2011).



## Одномерные кислород-ионные проводники на базе низкосимметричных молибдатов висмута $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ .

**З.А. Михайловская<sup>1</sup>, Е.С. Буянова<sup>1</sup>, С.А. Петрова<sup>2</sup>, В.М. Жуковский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИЕН УрФУ, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>2</sup>ИМЕТ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

mail: zozoikina@mail.ru

Исследование посвящено возможности получения, установлению специфики структуры и электропроводящих характеристик твердых растворов замещенных молибдатов висмута на базе  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69\pm\delta}$  ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ). Данный молибдат висмута кристаллизуется в моноклинной симметрии и содержит в структуре уникальные для твердых оксидов колонки  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ , ориентированные вдоль оси  $y$ , окруженные полиэдрами  $\text{MoO}_{4.6}$  и изолированными ионами  $\text{Bi}$  (см. рис.1).  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , а также твердые растворы на его основе, обладают кислородно-ионной проводимостью за счет структурных вакансий кислорода в полиэдрах молибдена, причем распространение заряда происходит преимущественно вдоль направления колонок  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$  (рис.1).

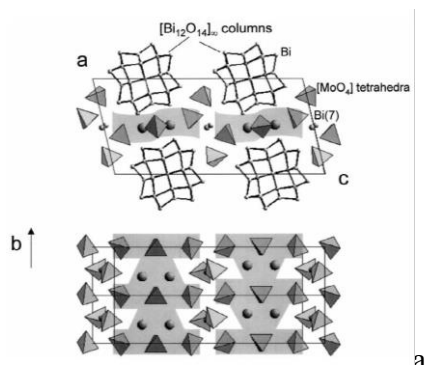


рис. 1. Структура  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69\pm\delta}$  в проекциях на плоскости  $xoz$  и  $yoz$ . Выделены области диффузии кислорода [1].

В данной работе было произведено допирование матричного соединения как в подрешетку висмута, так и в подрешетку молибдена. Общие формулы полученных твердых растворов можно выразить как:  $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}'_x\text{O}_{34-\delta}$ , где  $\text{Me}, \text{Me}'$  – 2-5-ти зарядные металлы. В данной работе в качестве замещающих металлов  $\text{Me}'$  были выбраны металлы IIА подгруппы ( $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и металлы триады железа ( $\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировался посредством РФА (Для избранных образцов было произведен анализ структуры методом Ритвельда). Установлены границы областей гомогенности твердых растворов замещения. С использованием методов лазерного рассеяния, СЭМ, АЭС показано, что геометрические размеры частиц порошков лежат в

пределах 1-10 мкм, и имеется однозначное соответствие фазового и элементного состава твердых растворов формульному соотношению. Процессы спекания керамики были исследованы методами дилатометрии, СЭМ и денситометрии. Экспериментально определенная плотность порошкообразных образцов соответствует рентгенографической. Посредством СЭМ наблюдается рост и существенное увеличение размеров зерен в ходе спекания порошков в брикеты. Установлена низкая пористость спеченных брикетов, плотность керамики составляет не менее 98%.

Методами ДСК и ТГА обнаружено, что большинство образцов керамики термически устойчивы, не испытывают фазовых переходов при варьировании температуры.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии с использованием двухэлектродной ячейки с платиновыми электродами в диапазоне температур 250-850°C в режимах единичных измерений и термоциклирования. Годографы импеданса расшифрованы, построены эквивалентные схемы, выделены внутриверенная и зернограничные составляющие сопротивления. Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах имеет линейный вид. Энергия активации проводимости лежит в пределах 0.55-0.6 эВ.

Выявлено, что замещенные молибдаты проявляют существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей. Максимум электропроводности среди

составов, допированных металлами подгруппы железа, приходится на кобальт замещенный образец с  $x=0.2$  и молибдат, замещенный кальцием ( $x=0.4$ ). Для данных соединений величина электропроводности  $-\lg(\sigma)$  при  $350^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  равна примерно 3.9 и 2.3, соответственно (что соответствует величинам в 5.0 и 2.9 для матричной фазы).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-00464, 12-03-31119, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»: соглашение № 14.132.21.1455.

#### Литература

[1] R. N. Vannier, S. Danze, G. Nowogrocki, M. Huve, G. Mairesse “A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$  columns”, S. State Ionics., vol.136–137, pp. 51–59 (2000)

## ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕСУЩИХ Ni-YSZ АНОДОВ ВО ВРЕМЕНИ

**Осинкин Д.А.<sup>1</sup>, Бронин Д.И.<sup>1</sup>, Береснев С.М.<sup>1</sup>, de Haart В.<sup>2</sup>, Mertens J.<sup>2</sup>,  
Steinberger-Wilckens R.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая, 20, 620990,  
Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup>*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research (IEK),  
D-52425 Jülich, Germany*

<sup>3</sup>*University of Birmingham, Scholl of Chemical Engineering, Birmingham, B15 2TT, UK*

e-mail: OsinkinDA@mail.ru

В настоящее время твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), производимые различными фирмами и компаниями с целью коммерциализации в качестве стационарных энергоустановок, демонстрируют высокие характеристики (к.п.д., мощность, плотность тока и др.) [1,2], но недостаточно длительный срок службы. По оценкам экономистов, время жизни энергогенерирующего оборудования должно составлять от 40 до 100 тыс. часов. Ухудшение характеристик сегодняшних ТОТЭ во времени составляет около 0,5-1% за 1000 час. Для выполнения требований по сроку службы скорость деградации ТОТЭ необходимо снизить до еще более низкого уровня. Очевидно, что проведение полномасштабного долговременного (десятки тысяч часов) тестирования ТОТЭ или его компонентов возможно лишь в редких случаях. Поэтому необходима разработка моделей, предсказывающих время жизни ТОТЭ из данных о деградации его компонентов в течение сравнительно коротких испытаний (несколько тысяч часов).

Немаловажным является организация проведения долговременных испытаний отдельных компонентов ТОТЭ при условиях максимально приближенных к рабочим режимам элемента с постоянным мониторингом и регистрацией измеряемых параметров. Так, например, долговременные испытания Ni-YSZ анодов осложнены их высокой (несколько кСм/см при рабочих условиях) электропроводностью и необходимостью поддержания постоянного состава газовой фазы  $H_2+H_2O$  на протяжении нескольких тысяч часов.

В докладе будет дано краткое описание стенда для долговременных испытаний и представлены начальные результаты исследований электропроводности несущих Ni-YSZ анодов, производства Forschungszentrum Jülich GmbH, в температурном диапазоне 700-800°C в газовых средах  $H_2+H_2O$  различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта SOFC-Life (FP7 project FCH JU 256885) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00363а)

1. L. Blum., В. de Haart et al. Recent results in Jülich SOFC technology development // 10<sup>th</sup> Intern. Symp. "System with fast ionic transport". Chernogolovka. Russia. P.22. 2012.
2. M. Suzuki, Т. Sogi et al. Development of SOFC residential cogeneration system at Osaka Gas and Kyocera // ECS Transactions. 2007. V. 7, No. 1. P. 27-30.

## Деградация катодного материала 40об.%LSM64–60об.%10YSZ

**Н.М. Поротникова, М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.С. Фарленков, Д.А.Медведев, И.Ю. Ярославцев, А.А. Панкратов, Э.Х. Курумчин**

*ИБТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20  
mail: n.porotnikova@mail.ru*

Создание стабильных катодов топливных элементов является приоритетным направлением исследований в области ТОТЭ. Перспективным классом катодных материалов являются композиционные материалы на основе смешанного электронно-ионного проводника и кислород-ионного электролита, например  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta} - \text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-y/2}$  (LSM-YSZ).

Процессы обмена кислорода между оксидом и газовой фазой оказывают определяющее влияние на работу электродов в электрохимических устройствах, поэтому исследование кинетики обмена кислорода является важным направлением изучения электродных материалов.

В данной работе стабильность свойств композита 40об.% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta} - 60\text{об.}\% \text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$  во времени (более 1000 часов) оценивали тремя методами: 4-контактный метод (электропроводность), изотопный обмен с анализом газовой фазы (скорость межфазного обмена и коэффициент диффузии кислорода) и импедансная спектроскопия (поляризационное сопротивление симметричных ячеек). Все эксперименты проводили в одинаковых условиях: температура 800°C, давление кислорода 7.6 Торр (или  $10^{-2}$  атм). В процессе выдержки извлекались образцы-свидетели для анализа микроструктуры методами обработки изображений растрового электронного микроскопа [1].

Показано, что электропроводность композита за 1000 ч увеличивается примерно на порядок величины. Это связано с огрублением микроструктуры материала, хорошо заметном на микрофотографиях: размеры частиц в композите увеличиваются. В результате улучшается контакт между частицами LSM и YSZ, что приводит к росту электропроводности и коррелирует с уменьшением фактора извилистости для фаз LSM и YSZ, рассчитанным методом Монте-Карло [2].

Процесс огрубления материала в ходе долговременных испытаний сопровождается уменьшением пористости материала примерно на ~12%, а также уменьшением на 12% протяженности трехфазной границы (ТФГ) при сохранении линейных размеров образца. Под ТФГ мы понимаем зону контакта LSM/YSZ/O<sub>2</sub>. Ранее нами было показано [3], что определяющий вклад в процесс обмена кислорода между композитом LSM-YSZ и газовой фазой вносит обмен на трехфазных границах. В данном исследовании это предположение находит подтверждение в том, что в процессе выдержки композита в рабочих условиях скорость обмена кислорода уменьшается на ~10%, т.е. примерно на ту же величину, на которую уменьшилась протяженность ТФГ.

Изменение во времени поляризационного сопротивления композитных электродов симметричной ячейки имеет сложный вид. Результаты анализа изменения микроструктуры электродов симметричных ячеек во времени показывают тенденции, схожие с поведением керамического композиционного материала, изученного методами изотопного обмена с анализом газовой фазы и 4-контактным методом. По-видимому, перечисленные выше разнонаправленные процессы: увеличение проводимости материала, уменьшение скорости обмена кислорода, оказывают влияние на электрохимическую активность электрода. Предполагается, что скорость определяющей стадией деградации катодного материала является диффузионное распространение фазы LSM.

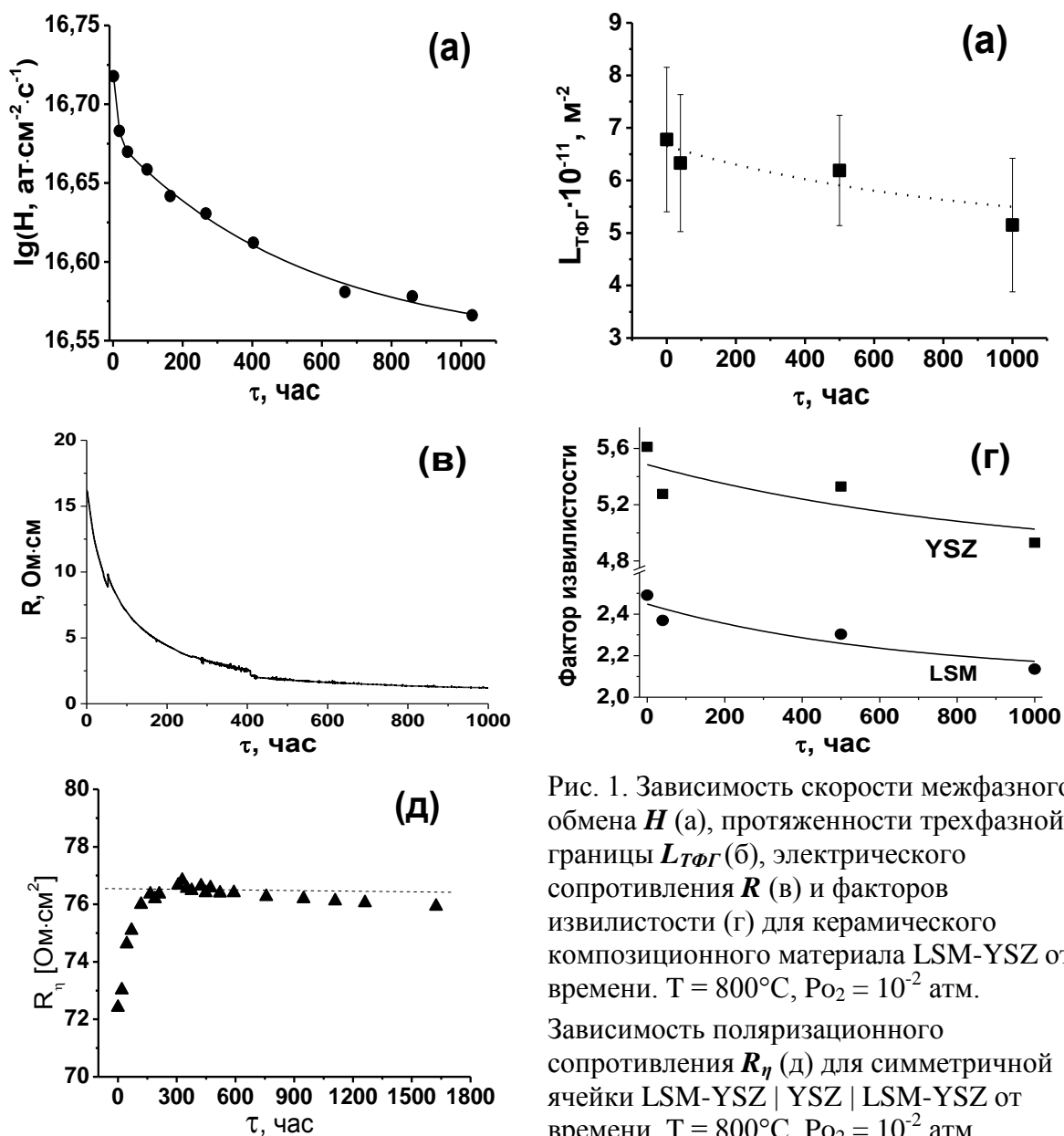


Рис. 1. Зависимость скорости межфазного обмена  $H$  (а), протяженности трехфазной границы  $L_{\text{ТФГ}}$  (б), электрического сопротивления  $R$  (в) и факторов извилистости (г) для керамического композиционного материала LSM-YSZ от времени.  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.

Зависимость поляризационного сопротивления  $R_{\eta}$  (д) для симметричной ячейки LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ от времени.  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.

### Литература

- [1] M.V. Ananyev, A.L. Gavrilyuk, D.I. Bronin, R. Steinberger-Wilckens, J. Mertens «SOFC degradation quantification using image analysis», *Proc. of 15<sup>th</sup> European Fuel Cell Forum*, Chapter 13 – Section B04, Lucerne, Switzerland, 28 June – 1 July, P. 21–34 (2011).
- [2] А.С. Фарленков, М.В. Ананьев «Моделирование электрохимических свойств электродных материалов на основе 3D-реконструкции микроструктуры», *XXIII Российская молодежная научная конференция Проблемы теоретической и экспериментальной химии*, г. Екатеринбург, 23–26 апреля, С. 311–312 (2013).
- [3] N. Bershitskaya, M. Ananyev, V. Eremin, A. Pankratov, E. Kurumchin «Oxygen isotope exchange in LSM-YSZ composite materials», *10<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*, г. Черногоровка, 1–4 июля, С. 55 (2012).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №12-03-31847/12 и ФЦП №2012-1.3.1-12-000-2006-004, соглашение №8713.

## Поляризационное сопротивление Pt электродов в контакте с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере со свободным кислородом

**Е.П. Антонова, Д.И. Бронин**

ИВТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д.20  
mail: ekantonova@el.ru

Твердые оксиды, в которых при повышенных температурах способна растворяться вода с образованием протонных носителей тока, являются ионными или ионно-электронными проводниками и относятся к классу высокотемпературных протонных проводников. С фундаментальной точки зрения интерес к исследованиям этих материалов обусловлен необходимостью понимания как транспортных явлений ионного и электронного переноса, так и механизма электродных реакций, протекающих на границах раздела электродов с протонными электролитами. Практическая значимость таких работ связана с возможностями применения протонных проводников для создания электрохимических устройств различного назначения, например, газовых сенсоров, топливных элементов и др.

На сегодняшний день наиболее изученными протонными проводниками являются соединения на основе цератов стронция и бария. В последнее время интерес сместился к допированным цирконатам щелочноземельных металлов, которые, в отличие от цератов, проявляют большую химическую стабильность в атмосферах, содержащих оксиды углерода, и лучшие механические свойства. Другими перспективными протонными проводниками являются твердые растворы на основе скандата лантана [1]. Если транспортные свойства высокотемпературных протонных проводников на основе цератов, цирконатов и скандатов в той или иной мере изучены, то по кинетике электродных процессов в системах с такими электролитами имеются лишь отдельные сведения. То обстоятельство, что во многих высокотемпературных протонных проводниках в зависимости от условий проявляется чисто протонная, соионная протон-кислородная или смешанная ионно-электронная проводимость, обуславливает большое многообразие возможных маршрутов протекания электродных процессов со своими лимитирующими стадиями. В связи с этим представляет интерес выяснение особенностей кинетики электродных реакций в системах с такими электролитами.

Поскольку в окислительной атмосфере протонные проводники, в частности,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ , как правило, проявляют смешанную ионно-дырочную проводимость [1], расчет поляризационного сопротивления электродов ( $R_\eta$ ) по стандартному выражению (1)

$$R_\eta = R_{dc} - R_{el} \quad (1)$$

где  $R_{dc}$  – сопротивление постоянному току,  $R_{el}$  – сопротивление электролита, не является корректным. Согласно эквивалентной электрической схеме, приведенной на рис. 1,  $R_\eta$  необходимо рассчитывать по выражению (2):

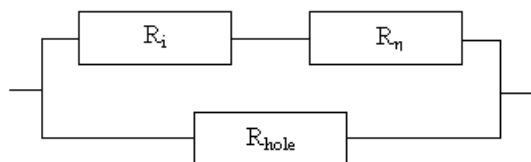


Рис. 1. Общий вид эквивалентной электрической схемы для электрохимической ячейки с электролитом, обладающим дырочной проводимостью

$$R_\eta = \frac{R_{dc} \cdot R_{hole}}{R_{hole} - R_{dc}} - R_i \quad (2)$$

где  $R_i$  и  $R_{hole}$  – сопротивление ионной и дырочной составляющих сопротивления электролита, соответственно.

Ранее шунтирование поляризационного сопротивления электродов сопротивлением  $R_{hole}$  в системах с протонными проводниками учитывалось лишь в работах [2, 3], где учет вклада электронной составляющей в суммарное сопротивление электролита проводился на основе измерений напряжения разомкнутой электрохимической цепи по методу Вагнера. В настоящей работе за  $R_i$  принималось значение сопротивления электролита в восстановительной области, где дырочная проводимость отсутствует, значения  $R_{hole}$  рассчитывались для каждого значения  $pO_2$  исходя из значений  $\sigma_{hole}$ , определенных по выражению

$$\sigma_{hole} = \sigma_{el} - \sigma_i, \quad (3)$$

где  $\sigma_{el}$  и  $\sigma_i$  – проводимость электролита и ионная составляющая проводимости электролита, соответственно.

Методом импедансной спектроскопии были проведены исследования поляризационного сопротивления Pt электродов ( $R_\eta$ ) в контакте с  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ . Измерения проводились на симметричных электрохимических ячейках Pt| $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ |Pt при помощи электрохимического комплекса ИМ6 (Zahner Elektrik) в температурном диапазоне 600-900°C в атмосфере, содержащей свободный кислород ( $2,1 \cdot 10^4 > pO_2 > 50$  Па), насыщенной при 25°C парами  $H_2O$  ( $p_{H_2O} = 3,17$  кПа). Ионная проводимость электролита определялась при парциальных давлениях кислорода  $10^{-11} > pO_2 > 10^{-15}$  Па. Спектры импеданса регистрировались в интервале частот  $0.1-8 \cdot 10^5$  Гц при амплитуде переменного напряжения 10-50 мВ.

Из полученных результатов следует, что во всем исследованном температурном интервале поляризационное сопротивление электродов увеличивается с уменьшением содержания кислорода в газовой фазе в соответствии с выражением

$$R_\eta \sim pO_2^{-n}, \quad (4)$$

где  $n = 0.21-0.29$ .

Значения эффективной энергии активации, полученные из температурных зависимостей рассчитанного поляризационного сопротивления при  $pO_2 = 2,1 \cdot 10^4$  и 50 Па, составляют 57(5) и 54(5) кДж/моль, соответственно, и в пределах погрешности определения не зависят от содержания кислорода в газовой фазе.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что механизм протекания электродной реакции на границе раздела Pt| $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  одинаков во всем изученном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода в газовой фазе.

Авторы благодарят А.Ю. Строеву за предоставление образцов для исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке программы №3 Президиума РАН (проект 12-П-23-2006 «Изотопы водорода в оксидах»).

### Литература

- [1] А.Ю. Строева, В.П. Горелов. Природа проводимости перовскитов  $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$  ( $x=0.01-0.15$ ) в окислительных и восстановительных условиях. *Электрохимия*, Т. 48, № 11, 1184-1191 (2012)
- [2] M. Liu, H. Hu. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, V. 143. No. 6. P. L109-L112 (1996)
- [3] H. Hu, M. Liu. Interfacial polarization characteristics of Pt| $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$ |Pt cells at intermediate temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, V. 144. No. 10. P. 3561-3567 (1997)

## Новый композитный катодный материал $ZrV_2O_7 + (20, 30, 40)$ мольн.% $V_2O_5$ для ТОТЭ на основе YSZ.

**С.В. Федоров, В.В. Белоусов, Н.В. Лысков**

*ИМЕТ РАН. 119991, Москва, Ленинский пр., 49  
mail: fedserv@rambler.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как один из наиболее эффективных электрохимических генераторов энергии. Наиболее широко используемыми материалами ТОТЭ являются твердый электролит  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$  (YSZ), катод на основе перовскитов  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM) и анод на основе керметов YSZ-Ni. В настоящее время одной из основных проблем, затрудняющих широкое применение ТОТЭ, является высокая рабочая температура (800-1000°C). Снижение рабочей температуры позволит решить ряд важных задач, связанных с герметизацией и термической деградацией основных компонентов ТОТЭ, а также даст возможность использования более дешевых коммутационных материалов, например, нержавеющей стали. Однако снижение рабочей температуры приводит к уменьшению проводимости твердого электролита и скорости электродных реакций, что значительно понижает производительность топливной ячейки. Если первую проблему можно решить за счет уменьшения толщины твердого электролита, то решение второй связано с поиском новых катодных материалов, имеющих более высокие характеристики в сравнении с LSM при 600-700°C. В связи с этим, в настоящей работе исследованы композиты  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$  ( $x = 20, 30, 40$  мол.%) с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС) в качестве катодного материала ТОТЭ. Выбор именно этих композитов обусловлен следующими причинами. Во-первых, они обладают высокой смешанной ионно-электронной проводимостью и селективной проницаемостью по кислороду при 680-740°C. Так удельный поток кислорода через композит  $ZrV_2O_7 + 40$  мол. %  $V_2O_5$  с ЖЗГС толщиной 1 мм составляет  $2 \times 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при 700°C. Во-вторых, наличие межзеренных жидких каналов обеспечивает композитам с ЖЗГС высокую пластичность, что позволяет решить проблему термической совместимости катода с YSZ (КТР). В-третьих, существование химически совместимой смачивающей жидкой пленки на границе “твердый электролит YSZ/катод  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$  с ЖЗГС” может привести к существенному повышению токов обмена.

Исследование электрохимического поведения электродных материалов на основе композита  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$ , нанесенного методом трафаретной печати на поверхность твердого электролита  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.9}$  (YSZ), проводили с помощью симметричной ячейки  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$ /YSZ/ $ZrV_2O_7+xV_2O_5$ , используя метод импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме подключения в диапазоне частот от 0.1 до  $1 \times 10^6$  Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 680-730°C на воздухе в режиме охлаждения. На рис. 1 приведены температурные зависимости на воздухе величин общего поляризационного сопротивления ( $R_\eta$ ) композитных электродов  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$  ( $x = 20, 30, 40$  мол. %), нанесенных на поверхность YSZ. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления  $R_\eta$  для всех составов демонстрирует термоактивационное поведение, при этом также наблюдается увеличение кажущейся величины  $E_a$  и величины  $R_\eta$  при повышении содержания  $V_2O_5$  в составе композитного электрода. Полученные величины кажущейся энергии активации в условиях формирования ЖЗГС значительно меньше (в особенности для состава с  $x = 20$  мол.%  $V_2O_5$ ) по сравнению с таковыми для известных кристаллических катодных материалов на основе перовскитов ( $E_a=1.0\div 1.5$  эВ) [1-3], что обусловлено облегченностью межфазного обмена кислородом на границе электрод/электролит за счет присутствия жидкой фазы в составе электродного материала. Сравнение величин  $R_\eta$  композитных электродов  $ZrV_2O_7+xV_2O_5$  с литературными данными для катодов ТОТЭ показывает, что полученные величины в одних и тех же экспериментальных условиях на



порядок уступают традиционным катодным материалам на основе манганитов лантана-стронция ( $R_{\eta} \sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) [4, 5]. Более высокие величины поляризационного сопротивления композитных электродов могут быть обусловлены существенными различиями в электрических свойствах рассматриваемых материалов. В нашем случае по сравнению с  $\text{ZrV}_2\text{O}_7+x\text{V}_2\text{O}_5$  манганиты обладают более высокой электронной проводимостью ( $\sim 3$  порядка величины выше) [1, 6-7]. Анализ микроструктуры электродного слоя  $\text{ZrV}_2\text{O}_7 + 20 \text{ мол. \% V}_2\text{O}_5$  и границы электрод/электролит методом сканирующей электронной микроскопии показал (рис. 2), что электродный слой является плотным с однородным распределением компонент по объему и равномерным по толщине, а также характеризуется хорошим контактом с твердым электролитом (YSZ). Толщина электродного слоя составила около 60 мкм.

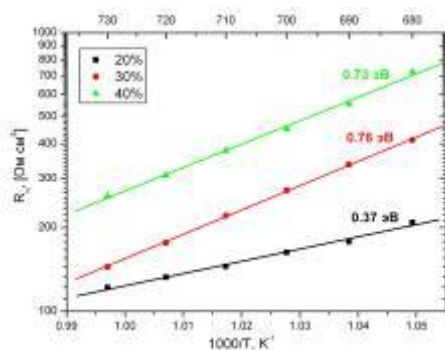


Рис. 1. Температурная зависимость величин  $R_1$  (а),  $R_2$  (б) и  $R_{\eta}$  (в) композитных электродов  $\text{ZrV}_2\text{O}_7+x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 20, 30, 40 \text{ мол. \%}$ ), нанесенных на поверхность YSZ на воздухе (цифрами указана величина кажущейся энергии активации).

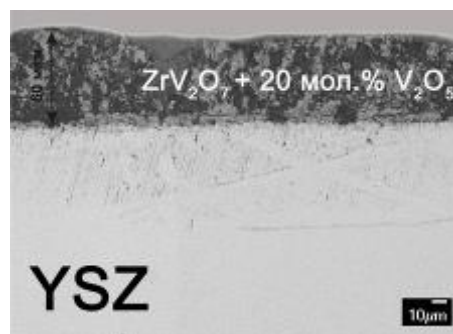


Рис. 2. Микроструктура границы исходного образца  $\text{ZrV}_2\text{O}_7 + 20 \text{ мол. \% V}_2\text{O}_5/\text{YSZ}$  (шлиф): в электродном слое  $\text{ZrV}_2\text{O}_7 + 20 \text{ мол. \% V}_2\text{O}_5$  темная структурная составляющая соответствует  $\text{V}_2\text{O}_5$ , светлая –  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ .

Формирование на границе электрод/электролит ЖЗГС позволило существенно понизить активационный барьер, однако электронный и ионный массоперенос по-прежнему оказались недостаточно высокими для интенсификации процесса кислородного обмена. В силу этих причин может быть обусловлены худшие рабочие характеристики исследованных электродов. Однако следует отметить, что при разнице в величине проводимости на несколько порядков композитные электроды с ЖЗГС продемонстрировали лишь на 1 порядок величины большие поляризационные сопротивления. В связи с этим возможным эффективным способом повышения кинетики электродных процессов на границе электрод/электролит может являться использование композитных электропроводящих оксидных материалов, обладающих более высокой электронной составляющей проводимости в среднетемпературном интервале  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  и способных формировать ЖЗГС.

### Литература

- [1] Takeda Y., Kanno R., Noda M., Tomida Y., Yamamoto O. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 2556.
- [2] Esquirol A., Brandon N.P., Kilner J.A., Mogensen M. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A1847.
- [3] Amin R., Karan K. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. B285.
- [4] Jiang S., Wang W. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A1398.
- [5] Li J., Wang S., Wang Z., Liu R., Ye X., Sun X., Wen T., Wen Z. // J. Power Sources. 2009. V. 188. P. 453.
- [6] Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stover D., Ahmad-Khanlou A. // Solid State Ionics. 2000. V. 138. P. 79.
- [7] Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Noda M. // Solid State Ionics. 1987. V. 22. P. 241.

Дефектная структура и химическое расширение  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

**Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.**

*Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, к. 3*

Материалы на основе сложных оксидов со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , содержащие в узлах А лантаноид, а в узлах В – атомы 3d-металла, традиционно рассматриваются как перспективные материалы для различных электрохимических устройств. В частности, исследуемые в данной работе оксиды обладают рядом интересных физико-химических свойств [1] и могут применяться в качестве катодов топливных элементов [2].

Одним из важных физико-химических свойств подобных оксидов является изотермическое (или химическое) расширение, возникающее при изменении парциального давления кислорода [3]. Неконтролируемое изотермическое расширение материалов может привести к механическому повреждению устройств на их основе, что делает очевидной необходимость детального изучения данного свойства. Изотермическое расширение сложных оксидов тесно связано с его дефектной структурой, которая, в свою очередь, напрямую зависит от кислородной нестехиометрии. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о изотермическом расширении  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ , а имеющиеся данные о кислородной нестехиометрии весьма ограничены и не интерпретируются в рамках какой-либо модели дефектной структуры [4].

Исследуемые в настоящей работе образцы  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  были синтезированы глицерин-нитратным методом. Отжиг образцов проводился в интервале температур 800-1100°C с шагом 100° и промежуточными перетираниями, однофазность подтверждена методом рентгенофазового анализа.

Относительная кислородная нестехиометрия для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  была определена термогравиметрическим методом, а для  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  – методом кулонометрического титрования. Абсолютная нестехиометрия определялась при восстановлении в токе водорода в термогравиметрической ячейке. Опираясь на экспериментальные данные по зависимостям кислородной нестехиометрии  $\delta$  от Т и  $\lg P_{\text{O}_2}$ , были предложены модели дефектной структуры исследуемых оксидов. Построены Р-Т- $\delta$  диаграммы зависимостей кислородной нестехиометрии оксидов от парциального давления кислорода и температуры, которые показывают, что модели дефектной структуры адекватно описывают экспериментальные данные.

Для точного измерения изотермического расширения в как можно более широком интервале температур и давлений кислорода была сконструирована дилатометрическая установка, принципиальным отличием которой от имеющихся на рынке аналогов является возможность установки потенциометрического датчика кислорода в непосредственной близости от образца. При помощи этой установки в широком интервале температур (600-1050°C) экспериментально определены зависимости относительного удлинения образцов от парциального давления кислорода (изотермическое расширение  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ). Полученные данные сопоставлены с результатами моделирования изотермического расширения исходя из предположения о том, что расширение кристаллической решетки оксида происходит вследствие изменения степени окисления 3d-металлов при удалении из него кислорода. При моделировании использовались модели дефектной структуры исследуемых оксидов. Показано, что экспериментальные данные хорошо соотносятся с расчетными.

**Литература**

- [1] Per Hjalmarsson, Martin Søgaaard, Mogens Mogensen, “Defect structure, electronic conductivity and expansion of properties of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol.183, pp.1853–1862 (2010)
- [2] Reiichi Chiba, Fumikatsu Yoshimura, Yoji Sakurai, “An investigation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, vol.124, pp.281–288 (1999)
- [3] A.Yu. Zuev, V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, “Defect Structure and Defect-Induced Expansion of MIEC Oxides: Doped Lanthanum Cobaltites”, *J. Electrochem. Soc.*, vol.159, i.9, pp.F594-F599 (2012)
- [4] Jian Ying Chen, Jeanette Rebello, Vladimir Vashook, Dmytro M. Trots, Shao Rong Wang, Ting Lian Wen, Jens Zosel, Ulrich Guth, “Thermal stability, oxygen non-stoichiometry and transport properties of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, vol.192, pp.424–430 (2011)

Характеристики функционально-градиентного катода на основе  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в контакте с двухслойным электролитом GDC/ScSZ

**Боков А.А.<sup>1,2</sup>, Никонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт Электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

e-mail: bokov.arseniy@gmail.com

Снижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов позволит расширить круг материалов для их создания, а также увеличить срок службы готовых устройств и долговечность при термическом циклировании. Однако при снижении температуры до 550 – 750°C резко возрастает вклад электродной поляризации в сопротивление устройства. В связи с этим в качестве катодного материала внимание исследователей привлекает смешанный проводник  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSFC), который обладает высокой электрохимической активностью. В случае электролита  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ScSZ и YSZ, соответственно), данный материал используют чаще всего с барьерным подслоем из  $\text{CeO}_2$ , допированного  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GDC), в целях предотвращения твердофазного взаимодействия между электролитом и катодом с образованием блокирующих фаз  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Для достижения низкого поляризационного сопротивления катодов на основе LSCF наиболее часто исследуются следующие структуры: композитные катоды различных составов и функционально-градиентные катоды, изготовленные из нескольких слоев с различными свойствами. Однако для функционально-градиентных катодов на основе LSFC долговременная стабильность мало изучена.

В данной работе изучены свойства и старение функционально-градиентных катодов на основе  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Для создания катодов были использованы порошки с различной удельной поверхностью, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Катоды наносились на обе поверхности дисковых образцов GDC/ScSZ/GDC, изготовленных из соответствующих пленок прессованием и совместным спеканием. Характеристики электродов исследовались методом импедансной спектроскопии (Solartron SI-1260).

Оксидные электроды на основе  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{Ln-Ni-Fe-O}$ , где Ln – смесь лантаноидов мишметалла

**Д.И. Бронин<sup>1</sup>, Л.А. Исупова<sup>2</sup>, И.Ю. Ярославцев<sup>1</sup>, Н.М. Богданович<sup>1</sup>,  
Т.А. Демьяненко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20*

<sup>2</sup>*ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д.5*

*e-mail: bronin@ihte.uran.ru*

Синтезированы порошки никелато-феррита лантана  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LaNF) и материалов Ln-Ni-Fe-O (LnNF), где Ln – смесь таких лантаноидов, как Ce, La, Pr, Nd и Sm, входящих в состав мишметалла, выпускаемого в промышленных масштабах. Известно, что феррито-никелаты лантана характеризуются высоким уровнем электропроводности и значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близким к ТКЛР твердых электролитов на основе диоксида циркония и диоксида церия, что дает им некоторые преимущества перед другими материалами для катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Синтезированные материалы изучены как в чистом виде, так и в виде двухфазных композиций смешанный электронно-ионный проводник – твердый электролит  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (SDC). Композитные материалы изготавливались с целью увеличения электрохимической активности электродов за счет распространения трехфазной границы электрод-электролит-газ в объем электрода.

Методом РФА изучен фазовый состав материалов. Дилатометрическим методом определен температурный коэффициент их линейного расширения (ТКЛР). Величины ТКЛР образцов из LaNF и LnNF близки и составляют  $12,6 \div 13,1 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, что несколько выше значения  $11,4 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, сообщаемого в [1] для  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ .

Четырехзондовым методом на постоянном токе исследованы температурные зависимости электропроводности компактных образцов и пористых электродов на подложках из SDC. Электропроводность компактных образцов из материалов, изготовленных с применением мишметалла, составляет 370 См/см при 800°C, а пористых электродов нанесенных на SDC электролит – 80 См/см, что достаточно для их применения в электрохимических устройствах без нанесения дополнительного коллекторного слоя.

Методом импедансной спектроскопии исследованы температурные зависимости поляризационной проводимости электродов в ячейках с несущим SDC-электролитом при 600-900°C в воздушной среде. Установлено, что электроды из LaNF-SDC и из LnNF обладают высокой электрохимической активностью.

*Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума УрО РАН, проект №12-С-3-1016, 2012 г.*

#### Литература

[1] C. Sun, R. Hui, J. Roller, J. Solid State Electrochem., vol. 14, pp. 1125-1144 (2010)

Синтез и характеристики твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ **О.С.Каймиева, М.В.Морозова, Е.С.Буянова***Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул.Мира, д.19  
mail: kaimi-olga@mail.ru*

Особое место при разработке электрохимических устройств с использованием соединений висмута следует уделять совместимости материалов электролитов и электродов, в частности катодов. Соединения на основе манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  – традиционно используемый катодный материал для топливных элементов на основе диоксида циркония, обладающий достаточно высокой смешанной проводимостью. Допирование манганита лантана по подрешетке лантана или марганца различными элементами, в том числе висмутом, способно привести к увеличению электропроводности, изменению химической стойкости по отношению к материалам электролитов, в частности, к висмут-содержащим твердым электролитам.

Задачей настоящей работы явилось получение твердых растворов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x=0.0-0.5$ ;  $y=0.0-0.5$ ,  $\Delta x, y=0.1$ ) по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода; исследование структурных и физико-химических характеристик данных материалов.

В качестве исходных соединений были взяты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ . Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили методом РФА. Обнаружено, что конечная температура синтеза снижается с возрастанием содержания висмута и в случае применения цитратно-нитратного метода по сравнению с твердофазным. Однофазные образцы обладают гексагональной симметрией (Пр. гр.  $R-3c$ ). Рассчитаны параметры элементарных ячеек, рентгенографическая плотность образцов, построены их концентрационные зависимости. Для спеченных брикетов методом гидростатического взвешивания определена объемная плотность образцов.

Для синтезированных порошкообразных образцов методом лазерной дифракции выполнена оценка распределения частиц по размерам. Обнаружено, что средний размер частиц порошков, полученных твердофазным методом, находится в интервале 15-20 мкм, а в случае цитратно-нитратного метода смещается в область меньших значений – 3-5 мкм. Проведено ТГ/ДСК исследование полученных порошков в интервале 20 – 900°C. Отмечена небольшая убыль массы (<1%) при температуре выше 750°C.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава  $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученного через жидкие прекурсоры, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец гомогенный, наблюдается равномерное распределение атомов металлов в брикете.

Методом импедансной спектроскопии в интервале температур 800-200°C исследованы электрохимические характеристики полученных соединений. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах  $\lg(\sigma T) - 1/T$ . Найдено, что в серии с одинаковым содержанием висмута электропроводность образцов уменьшается с увеличением замещения железом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

## ДВОЙНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ СОСТАВА $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ( $x=0; 0.2$ ) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Иванов И.Л., Цветков Д.С., Цветкова Н.С., Малышкин Д.А., Зуев А.Ю.**

*Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург,  
ул. Мира 19*

Перовскитоподобные, частично замещенные, кобальтиты празеодима-бария с общей формулой  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$  обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и кислородных мембран.

В настоящей работе проведено комплексное исследование катодных материалов на основе двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2$ ) и композитных катодов  $\text{PrBaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2$ ) –  $y \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  ( $y = 10 \div 50$  масс. %) в контакте с твердым электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .

Синтез образцов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2$ ),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  осуществляли по глицерин-нитратной технологии.

Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре (в  $K\alpha$ -излучении меди ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Кристаллическую структуру кобальтитов изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$  в заданной атмосфере  $-5 \leq \text{Log}(\text{PO}_2/\text{atm}) \leq -0,7$ . Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Inel Equinox 3000 с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 16N. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Rietica 2.1.

Относительную кислородную нестехиометрию кобальтитов измеряли методом кулонометрического титрования в интервале температур  $750 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  и в диапазоне парциального давления кислорода  $-5 \leq \text{Log}(\text{PO}_2/\text{atm}) \leq -0,7$ . Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом термогравиметрии в токе водорода.

Общую электропроводность кобальтитов измеряли 4-контактным методом на постоянном токе в интервале температур  $600 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  и в диапазоне парциального давления кислорода  $-5 \leq \text{Log}(\text{PO}_2/\text{atm}) \leq -0,7$ .

Поляризационное сопротивление (ASR) катодов измеряли методом импедансной спектроскопии на импедансметре «Элинс Z500-PX» на симметричных ячейках катодный материал | электролит | катодный материал в интервале частот от  $10 \text{ Hz}$  до  $0.5 \text{ MHz}$  и температурном интервале  $550-750 \text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Structural and transport properties of doped lanthanum molybdates – oxide ion conductors for IT SOFS

S. Pavlova<sup>1</sup>, T. Kharlamova<sup>2</sup>, Y. Bepalko<sup>1</sup>, T. Krieger<sup>1</sup>, V. Sadykov<sup>1</sup>, Y. Chesalov<sup>1</sup>, A. Ulihin<sup>4</sup>, N. Uvarov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>4</sup>*Institute of Solid State Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation*  
*mail:pavlova@catalysis.ru*

### Introduction

La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (LAMOX) possessing high oxygen-ion conductivity at medium temperature have attracted a considerable interest due to their possible application in solid oxide fuel cells [1]. Their excellent anionic conduction is provided by the high concentration of intrinsic oxygen vacancies in the crystal lattice enhancing the oxygen ion diffusion. However, for pure La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, an abrupt increase of conductivity by almost two orders of magnitude is observed at about 580 °C due to a phase transition from a slightly monoclinic low temperature  $\alpha$  phase to a cubic high temperature  $\beta$  form [2]. Various substitutions in both La and Mo sites were shown to stabilize  $\beta$  phase of a high conductivity to room temperature. Doped LAMOX are usually prepared by solid state method that requires high temperature for formation of a target phase and dense ceramics as well. To promote the application of these new anionic conductors, inexpensive and simple preparation methods of ceramic powders based on doped LAMOX should be developed.

In this work, to improve conductivity of LAMOX prepared by low-temperature synthesis methods, the effect of the partial substitutions of La<sup>3+</sup> by Bi<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and Mo<sup>6+</sup> by W<sup>6+</sup> cations in La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> on electrical properties as well as crystal structure is investigated.

### Experimental

The La<sup>3+</sup> substituted LAMOX La<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (R= Bi, Gd, Pr, Sm, Nd; x=0-0.5) were prepared by polymerized precursors method: the water solution of corresponding nitrates and (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> was mixed with complexation/polymerization agents: citric acid, ethylene glycol and ethylenediamine. The mixed viscous solution was heated until the formation of transparent polymeric gel which was then calcined at 500-950°C. To synthesize La<sub>2</sub>Mo<sub>2-y</sub>W<sub>y</sub>O<sub>9</sub> (W=0-1), the mechanical milling of La, Mo and W oxides were used. Their stoichiometric mixtures were milled for 15 min in the high-power planetary ball mill AGO-2 (the ball diameter 8 mm; drum volume 150 ml; rotation rate 1200 rpm; sample/ball mass ratio 1/20), then activated precursors were calcined at 500-950°C. To obtain ceramics, LAMOX powders were pressed into pellets (d = 15 mm, h = 1 mm) under ~150 kgf/cm<sup>2</sup> and sintered at 950 °C for 6 h. The genesis of prepared LAMOX and their structural properties were studied by thermal analysis, XRD, SEM, IR, Raman and Uv-Vis spectroscopy. Electrical conductivity of ceramics was measured by impedance spectroscopy.

### Results and discussion

According to XRD data, formation of LAMOX structure depends on the nature of doping cation. Thus, for all samples doped in La position but Bi, well-crystalline cubic  $\beta$ -phase is already formed from polymerized precursors after calcination at 700°C. For Bi-doped sample a higher (900°C) temperature is required. In XRD patterns recorded at room temperature, the profile of reflection in the 2 $\theta$  range 47-48° (the most sensitive to a slight monoclinic distortion of the  $\beta$ -phase) evidences retention of cubic  $\beta$ -phase for doped LAMOX while in the case of



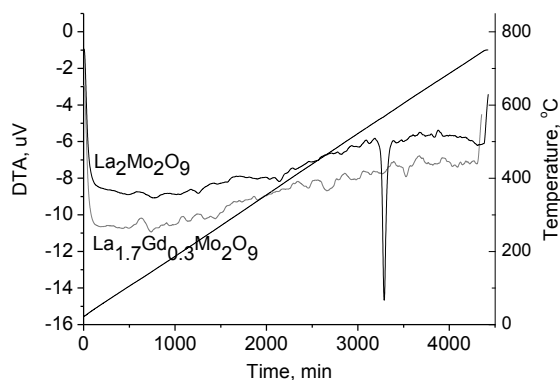


Fig. 1. DTA thermograms of LAMOX.

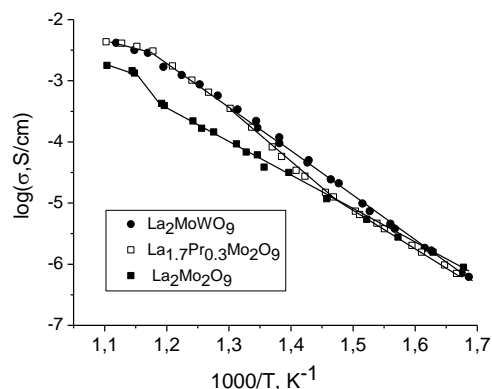


Fig. 2. Temperature dependence of LAMOX total conductivity.

undoped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a broad line corresponding to monoclinic  $\alpha$ -phase is observed. The data of thermal analysis (Fig. 1) confirm stabilization of cubic structure in doped LAMOX. Thus, whereas the presence of endothermic peak at 570 °C in DTA thermogram of undoped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  shows the structural  $\alpha \rightarrow \beta$  transition, any endothermic peaks indicating phase transition are absent for  $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Comparison of Raman spectra with the data of thermal analysis and XRD shows, for the first time, possibility of their using for identification of cubic  $\beta$ -phase. Thus, in Raman spectra of all samples, the broad line in the range of 700-1000  $\text{cm}^{-1}$  typical for Mo oxides is rather smooth for cubic  $\beta$ -phase doped LAMOX while it is noticeably splitted for undoped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . W-doped LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ) are formed after calcination of mechanical activation products depending on W concentration. Thus, for  $y=1$ , pure cubic  $\beta$ -LAMOX is already obtained at 700 °C while 900 °C is required for  $y=0.5$ .

Due to a high dispersion of powders obtained via low-temperature synthesis, high density ceramics pellets of doped LAMOX have been already obtained after sintering at 950°C. The impedance spectra of all samples are typical for ionic conductors. The temperature dependence of total conductivity of undoped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (Fig. 2) shows a sharp increase at around 570 °C due to structural  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition. For all doped LAMOX, conductivity in the temperature range 300-480 °C can be satisfactorily fitted with a conventional Arrhenius-type law. TA deviation from linearity with a conductivity increase observed at temperatures higher than 450 °C evidences the transition of conduction mechanism toward an empirical Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) regime [2]. In such a VTF-type model, the oxide ion migration is assumed to be thermally assisted by the host matrix distortion opening up new conduction paths. The values of ionic conductivity depend on the doped cation nature but it is sufficiently high at temperature below 650°C (up to  $5.6 \cdot 10^{-3}$  S/cm at 630 °C).

Support by EC 7th Framework Program within TheBarCode Project, Russian Federal Program "Scientific and Educational Cadres of Russia" and Project 24.50 of Presidium RAS is gratefully acknowledged.

[1] J. Jacquens, D. Farrusseng, S. Georges, J.-P. Viricelle, C. Gaudillère, G. Corbel, P. Lacorre, *Fuel Cells*, 10 (2010) 433.

[2] G. Corbel, E. Suard and P. Lacorre, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1288.

## Термическая обработка водородосепарирующих тонких пленок на основе палладия и ее влияние на сформированную микроструктуру.

**А.С.Колчина, А.Ф.Вяткин, В.Т.Волков, В.Г.Еременко, Ю.А.Касумов**

*ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.6  
mail: a.kolchina@mail.ru*

На сегодняшний день наиболее подходящим способом выделения водорода из содержащих водород газовых смесей является использование композитных мембран на основе палладия. За последние десятилетия изменились и способы изготовления Pd пленок – от прокатки, при которой их толщина составляла доли миллиметра, до распылительных методик, которые позволяют изготавливать пленки толщиной нескольких микрон и даже субмикронной толщины. Такое значительное уменьшение толщины в разы увеличило производительность Pd мембран по водороду.

Тонкие палладиевые пленки могут быть изготовлены различными способами и то, каким методом мембрана была приготовлена, влияет на ее микроструктуру. Одним из перспективных методов изготовления сверхтонких мембран на основе палладия или его сплава является метод ВЧ-диодного распыления, относящийся к группе методов физического осаждения из паровой фазы. Преимуществами этой методики являются: воспроизводимый состав, плотная бездефектная структура и тонкая регулировка толщины осаждаемой пленки, так как осаждение происходит на «идеальную поверхность» пластины из кремния. Полученные таким образом пленки толщиной в десятые доли микрометра оказываются газоплотными.

За последние несколько лет было опубликовано несколько работ [1,2], в которых было обнаружено, что поток водорода через мембрану зависит и от таких параметров процесса как время работы мембраны в экспериментальных условиях после ее изготовления, что связывается с влиянием микроструктуры пленки палладия и ее эволюции на величину потока водорода через мембрану. В работе [2] нами была исследована такая зависимость для ВЧ-диодного способа изготовления свободных тонких Pd пленок.

Было обнаружено, что формирование микроструктуры пленки, осаждаемой в условиях ВЧ диодного разряда и подобного ему магнетронного разряда, зависит от параметров этих процессов напыления, то есть давления, DC-потенциала аргона и температуры подложки, а также других условий осаждения, например наличия на подложке промежуточных тонких слоев различных материалов.

Но в процессе выделения водорода газовая смесь подается при повышенной температуре, поэтому необходимо проследить изменение структуры водородопроводящей пленки в процессе термического отжига. Несколько лет назад было проведено активное исследование влияния различных способов термической обработки на изменения проницаемости пленок на основе сплава палладия [1]. Было замечено, что при повышении температуры происходит рост зерен и увеличение шероховатости поверхности. Нами были исследованы пленки сплава палладия толщиной 300Å, осажденные на кремний, термически окисленный, с жертвенным подслоем алюминия [2] толщиной 100Å. Было обнаружено, что в процессе отжига произошли существенные изменения топологии пленок – зерна укрупнились, шероховатость значительно увеличилась (рис.1, 2). Так же при помощи термической обработки удалось определить различия в микроструктуре пленок в зависимости от параметров осаждения.

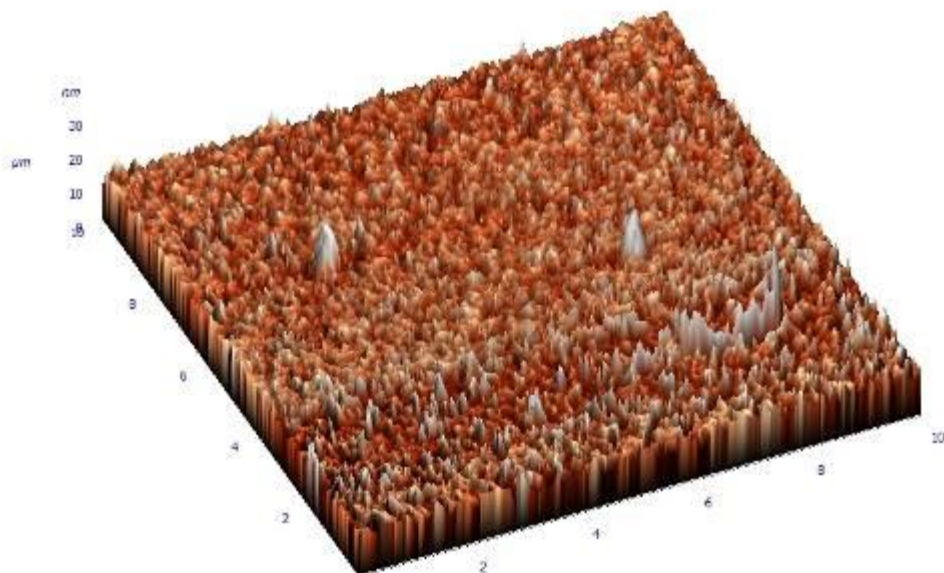


Рис. 1 Фотография, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии, пленки сплава палладия толщиной  $300\text{\AA}$ , полученной методом ВЧ-диодного распыления, на подслое алюминия.

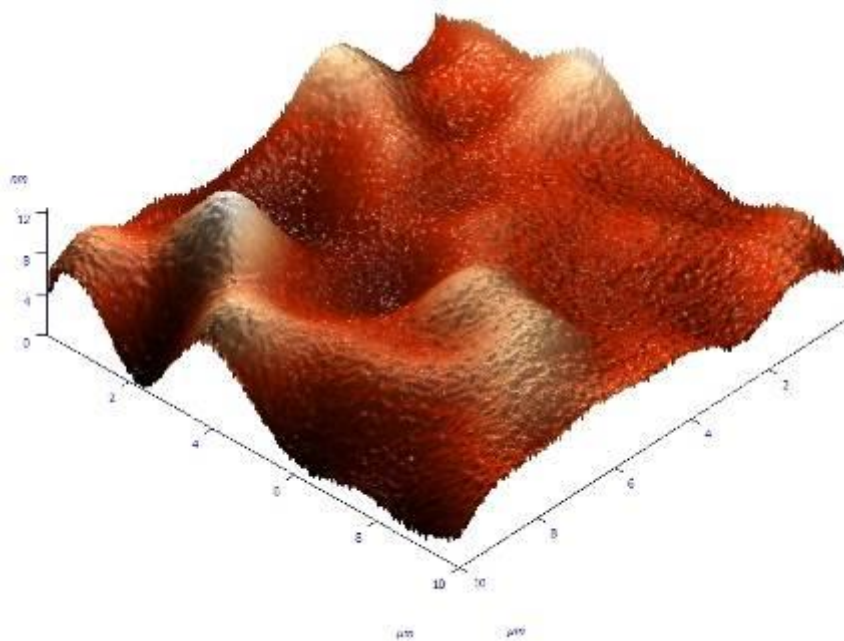


Рис. 2 Фотография, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии, пленки сплава палладия толщиной  $300\text{\AA}$ , полученной методом ВЧ-диодного распыления, на подслое алюминия, термически обработанная в вакууме при  $400^{\circ}\text{C}$ .

#### Литература

- [1] W. Mekonnen, B. Arstad, H. Klette, J.C. Walmsley, R. Bredessen “Microstructural characterization of self-supported  $1.6\mu\text{m}$  Pd/Ag membranes” J.of Membrane Science, 2008. №310. pp.337-348.
- [2] А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток “Композитные мембраны для сепарации водорода; микроструктурные аспекты” Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011. №9 (101). с.25-31.

## Проводимость мелкодисперсных оксидов поверхностно-модифицированных дигидрофосфатом калия.

**А.С.Неустроев<sup>1</sup>, Д.М.Захаревич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУВПО «ЧелГУ», 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129  
mail: neustroevas@rambler.ru

Поверхность частиц мелкодисперсных оксидов зачастую играет определяющую роль в процесса переноса через объемные образцы. С одной стороны поверхность частиц может блокировать пути ионного транспорта, имеющиеся в структуре оксида, с другой – адсорбированные на поверхности примеси могут сами обеспечивать условия для быстрого ионного транспорта и/или служить источниками подвижных носителей заряда. Так проводимость кристаллической полисурьмяной кислоты увеличивается на 2 порядка при изменении содержания воды соответствующем появлению 5 монослоев воды на поверхности кристаллов [1]. Однако поверхностная гидратная оболочка мелкодисперсных оксидов неустойчива при нагреве, поэтому они не находят широкого применения в качестве низкотемпературных протонных проводников. Авторами [2] было обнаружено увеличение проводимости на 1,5 порядка в композите ПСКК/KDP (дигидрофосфат калия), полученном методом осаждения, при объемной доле KDP 13 %. Авторы объясняли этот результат быстрым переносом протонов в межфазном слое (интерфейсе) образующемся на границе кристаллов ПСКК и осажденного на них KDP. Кроме того, в последние годы появилось много работ посвященных исследованию протонной проводимости фосфатных композитов (см. напр., обзор [3]), механизм которой остается не выясненным. В связи с этим нами были получены и исследованы композиты мелкодисперсный оксид/KDP.

В качестве исследуемых были выбраны системы ПСКК/KDP, KDP/SiO<sub>2</sub>, KDP/TiO<sub>2</sub> с массовой (объемной) долей KDP 0-60% (0-50%). Образцы получали осаждением KDP на поверхность частиц оксидов путем быстрого испарения суспензии оксидов в растворе KDP. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3. Измерение сопротивления образца производили с помощью моста переменного тока RCL P5030, двухэлектродным методом с блокирующими графитовыми электродами, при температурах 20-130°C, на частотах 0,1 и 1 кГц.

Дифракционные максимумы KDP появляются на рентгенограммах при его объемной доле более 30%. Температурные зависимости проводимости всех приготовленных образцов имеют подобный вид, с локальным максимумом при нагревании и аррениусовской или дугообразной зависимостью при охлаждении.

На концентрационных зависимостях (рис.1) проводимости композитов KDP/оксид (дигидрофосфат калия/оксид) наблюдаются максимумы при объемной доле KDP около 15% , при этом значения проводимости в максимуме на порядки величины превышает проводимость чистых компонентов. KDP не является протонным проводником, однако, его тонкие слои, согласно представленным результатам, являются средой обеспечивающей значительное увеличение проводимости как протонпроводящих так и непроводящих оксидов. Можно предположить, что высокая подвижность протонов в изученных композитах связана с вращательной подвижностью фосфатных групп. Второй компонент изученных композитов может служить донором подвижных носителей заряда. Это косвенно подтверждается изменением относительных интенсивностей дифракционных максимумов ПСКК при осаждении KDP, которое отмечалось авторами [2], связанным с частичным замещением протонов в структуре ПСКК ионами калия. Очевидно, замещаемые протоны оказываются в интерфейсном слое и, при условии вращательной подвижности фосфатных группировок, способны обеспечить высокие значения протонной проводимости композитов.

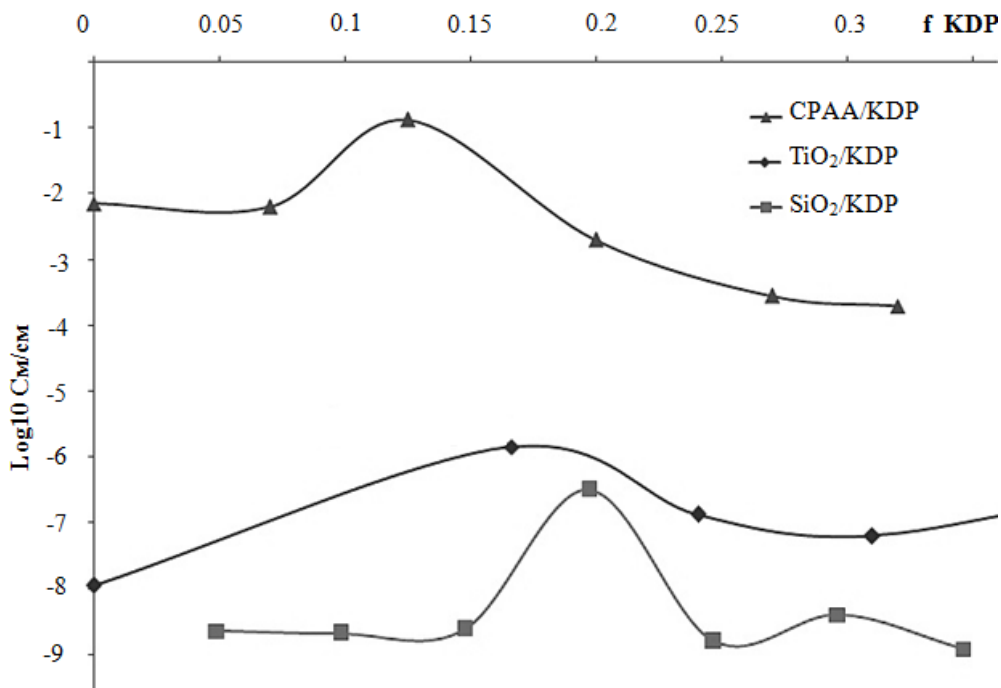


Рис.1. Проводимость композитов в зависимости от объемной доли дигидрофосфата калия.

Уменьшение проводимости при термоциклировании, наблюдаемое для некоторых систем можно объяснить протеканием химической реакции между компонентами композита, что было подтверждено экспериментально для системы ПСКК/KDP [2].

В изученных композитах дигидрофосфат калия/оксид наблюдается увеличение протонной проводимости на 1-2 порядка, по сравнению с исходными веществами, связанное с образованием на границе фаз переходного слоя, в котором происходит быстрый протонный перенос.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-08-01347).

#### Литература

- [1] Бурмистров В.А., Чернов В.М., Валеев Р.И., Адрианова Н.Е “Перенос протонов в гидрате пентаоксида сурьмы”, Неорганические материалы, 1998, Т. 34, № 5, С. 1 – 4
- [2] D.A. Zakharyevich, A.S. Neustroev “Proton Conduction through Interface Phase of CPAA/KDP Composites” Functional Oxide Nanostructures and Heterostructures, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1256E, 1256-N16-42 (2010).
- [3] O Paschos, J Kunze, U Stimming, F Maglia. “A review on phosphate based, solid state, protonic conductors intermediate temperature fuel cells”, J Phys.:Condens.Matter, 23 (2011)

## Влияние вида УНТ на электрохимическую деградацию электродного материала системы а-С-Pt + УНТ

Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Известно, что при электрохимическом воздействии на металлуглеродные катализаторы происходит уменьшение активной площади поверхности платины за счет процессов растворения и рекристаллизации.

Различные материалы по-разному деградируют при электрохимическом воздействии. Электродный материал системы а-С-Pt, полученный методом магнетронного сораспыления платины и графита, показал высокую электродную активность в воздушно-водородной топливной ячейке [1, 2]. Однако он чувствителен к внешним воздействиям.

В наших предыдущих работах показано, что добавка углеродных нанотрубок (УНТ) улучшает структуру электродного материала и предотвращает блокирование поверхности платины нафиеом [3-5]. При этом УНТ типа Плазмас («короткие» - 200-300 нм) показали наилучший эффект. «Длинные» УНТ (несколько мкм) достаточно плохо диспергируются и образуют менее структурно-однородный материал.

Цель данной работы – исследовать влияние этих двух видов углеродных нанотрубок на процесс уменьшения электрохимически активной площади поверхности платины в результате электрохимического воздействия.

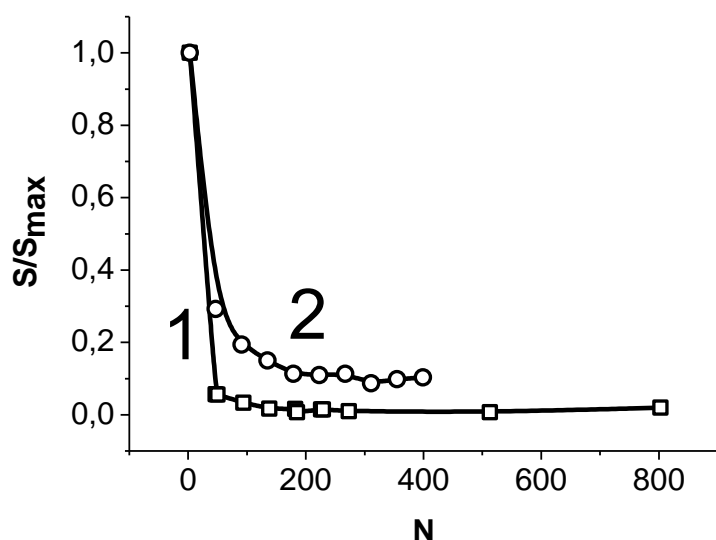
### Образцы:

Материал а-С-Pt получали методом магнетронного сораспыления платины и графита на постоянном токе [1]. Для исследования формировали дисперсию: а-С-Pt (80% Pt)+УНТ+нафиеом=2:2:1 в изопропанол. Дисперсию подвергали ультразвуковой обработке с целью гомогенизации для получения каталитических чернил, которые наносили на дисковый стеклографитовый электрод.

### Эксперимент:

Материал подвергали электрохимическому воздействию путем циклирования электродного потенциала в пределах  $-150 \div +1000$  мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения со скоростью развертки 50 мВ/с. В процессе циклирования измеряли площадь электрохимически активной поверхности платины по десорбции водорода.

### Результаты:



На рисунке приведены зависимости нормализованной площади поверхности платины ( $S$ ) от номера цикла ( $N$ )

Рисунок – Зависимость нормализованной площади поверхности платины от номера цикла, 1 – «длинные» УНТ, 2 – «короткие» УНТ

Как видно из рисунка, площадь поверхности платины вначале резко падает и стабилизируется при дальнейшем циклировании электродного

потенциала. «Длинные» и «короткие» УНТ по-разному влияют на уровень первичного падения площади электрохимически активной поверхности платины. В случае «коротких» УНТ остаточная площадь поверхности платины на порядок больше. Такое влияние различных видов УНТ можно объяснить различным встраиванием их в структуру композита. «Короткие» УНТ более тесно контактируют с наноразмерными частицами платины и препятствуют их деградации. Полученные результаты могут быть использованы при разработке электродных материалов на основе наноразмерной платины.

Авторы благодарят Звонареву Т.К. и Филиппова А.К. за предоставление материалов для исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ: Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам; Грант Президента РФ - НШ-3008.2012.2.

#### Литература

- [1] Нечитайлов А.А., Звонарева Т.К., Ременюк А.Д., Толмачев В.А., Шевченко О.Ю., Иванов-Омский В.И. Электрокатализ на углеродно-богатых композитах  $\alpha$ -C–Pt, полученных методом магнетронного распыления // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. №10. С. 136-140
- [2] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Звонарева Т.К. Новые катализаторы на основе нанокompозита а-C – Pt для низкотемпературных топливных элементов // *Тезисы доклада Международного Форума по Нанотехнологиям*. М. 3-5 декабря 2008. С. 136-138
- [3] Глебова Н.В. Каталитический материал на основе магнетронного нанокompозита а-C – Pt и углеродных нанотрубок для топливных элементов // *Тезисы доклада X Всероссийской Молодежной Конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники*. 1-5 декабря 2008, Санкт-Петербург. С. 92
- [4] Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Томасов А.А., Зеленина Н.К. Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок // *ПЖТФ*. 2010. Т. 36, вып. 23. С. 98 – 105
- [5] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Кукушкина Ю.А., Филиппов А.К. Углеродные наноструктурированные материалы для активных слоев электрохимических преобразователей энергии // *Альтернативная энергетика и экология*. 2011. № 9 (101). С. 83-91



## Низкотемпературный реформинг этанола в микроканальном реакторе

**В.В.Гринько, Н.В.Лапин**

*ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна, д.6  
mail: [grinko@iptm.ru](mailto:grinko@iptm.ru)*

Для эффективной работы топливного элемента требуются чистый водород или богатая водородом газовая смесь, которая может непосредственно вырабатываться в устройствах (топливный процессор), интегрированных непосредственно с топливным элементом. Микроканальные реакторы (МКР) имеют существенные преимущества перед обычными реакторами для проведения быстрых реакций с большими тепловыми эффектами [1]. Они имеют низкое гидродинамическое сопротивление и, вследствие малых времен контакта, высокую удельную производительность. При этом в микроканалах реализуется ламинарный поток с параболическим профилем скоростей по сечению. Это приводит к выравниванию концентрации реагентов по сечению трубки, т.е. к увеличению эффективности массопереноса между центральной областью канала и слоем катализатора на стенке. Высокая скорость теплопереноса позволяет обеспечивать изотермичность процесса во всем реакторе. Достоинством микрореактора является так же стабильность работы катализатора на микроканальных пластинах.

В данной работе исследован каталитический реформинг смеси спирт – вода с целью получения водорода в микроканальном реакторе с участием никелевого катализатора при различных температурах, составах смеси, режимах подачи смеси (перистальтический насос). Для этого был сконструирован, изготовлен и испытан микроканальный реактор с целью изучения режима течения газов по микроканалам [2].

### **Подготовка пластин и нанесение катализатора**

Микроканальные пластины изготовлены из нержавеющей стали, размером 30x30 мм с 28 каналами (шириной 0,5 мм, глубиной 0,5 мм). Пластины, предварительно обезжиренные в четыреххлористом углероде, подвергались травлению в различных химических травителях. Затем пластины травили в аргоновой плазме (1 мин) и напыляли пленки (20 нм) никеля и алюминия. В качестве катализатора использовали порошок NiO/ZnO. Эти оксиды диспергировали с помощью ультразвуковой ванны в 8 г воды и 0,12 г полиэтиленгликоля (4000). Полученную пасту помещали в каналы и выдерживали 3 часа при комнатной температуре. Затем прокачивали в печи на воздухе в течение 5 часов при температуре 400 С. Подготовленные таким образом микроканальные пластины помещали в МКР, герметизировали и проводили восстановление катализатора (до состояния Ni/ZnO) в токе водорода (10 мл/мин) при температуре 400 С в течение 1 часа.

### **Низкотемпературный каталитический реформинг**

Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500». Хроматографические пики фиксировались АЦП А-24 и обрабатывались программой «МультиХром 3.0». Определено мольное содержание и соотношение основных компонентов (этанол, вода, альдегид, водород, метан, CO, CO<sub>2</sub>) на детекторе – катарометре (на фазах - молекулярные сита, полисорб, активированный уголь) в интервале температур 200-450 °С.



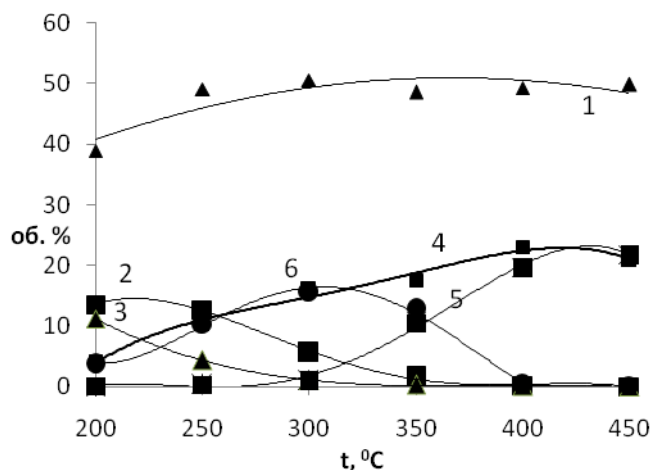


Рис.1 Зависимость состава газовой фазы от температуры 1-водород, 2-альдегид, 3 – этанол, 4- метан, 5- CO<sub>2</sub>, 6- CO

В связи с различной чувствительностью хроматографа на различные компоненты смеси проводили пять однотипных опытов при одинаковых условиях (расход исходной смеси спирт-вода (1:5) – 0,029 г/мин (0,000216 мол/мин спирта), потоки выделяющихся газов (замеренные через пенник) – 1,6 – 20 см<sup>3</sup>/мин (в интервале температур 200-450 °C)). Обращалось внимание на установление равновесия при изменении температуры – 30-40 мин. Проведены дополнительные калибровки компонентов на различных фазах. Наблюдалось вполне хорошее совпадение результатов определения компонентов газовой смеси. С учетом данных по расходу исходной смеси и получающихся

газов при различных температурах на рис.1 приведены изменения содержания газовой фазы в зависимости от температуры процесса. Видно, что с ростом температуры наблюдается уменьшение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии) и уже при температуре 300<sup>0</sup>C наблюдается практически полная его конверсии. В газовой фазе наблюдается также присутствие ацетальдегида (как промежуточного продукта) с максимумом в интервале температур 250-300<sup>0</sup>C, что указывает на то, что, возможно, первой стадией процесса конверсии этанола является реакция дегидрогенизации этанола. Основными продуктами реформинга являются водород, двуокись углерода и метан, причем если двуокись углерода до температуры 300<sup>0</sup>C практически не наблюдается, затем отмечается резкий рост ее концентрации до 20 об. % при температуре 400-450<sup>0</sup>C, то метан равномерно повышается до концентрации 20 об. % при этих температурах. Этилен в продуктах процесса не обнаружен, что указывает на отсутствие стадии дегидратации этанола. При этом содержание монооксида углерода проходит через максимум (18 об. %) при температуре 300<sup>0</sup>C и резко снижается при дальнейшем повышении температуры, что позволяет считать данный катализатор и (МКР) перспективными для получения водорода и использования в портативных топливных элементах.

## Литература

- [1] Л.Л. Макаршин, В.Н.Пармон «Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики», Ж.Рос.хим.об-ва им.Д.И.Менделеева, т. L., № 6, сс.19-25 (2006)
- [2] Гринько В.В., Лапин Н.В., "Микроканалы и течение газов в микроканальном процессоре для реформинга этанола", 11-е Междун.Совещ. Фундаментальные проблемы ионик твердого тела, стр.335 (2012)
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

Синтез и электропроводность кислородных проводников  
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Балапанов М.Х.<sup>1</sup>, Боева М.К.<sup>1</sup>, Салихова Л.А.<sup>1</sup>, Ногай А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> БашГУ, 450074, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32

<sup>2</sup> Казахский агротехнический университет, г. Астана, Казахстан  
 mail: kof\_bsu@mail.ru

Сложный оксид состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) относится к перовскитам, обладающим высокой смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью. Эти материалы могут быть использованы как мембраны для отделения кислорода из воздуха, в реакторах каталитического окисления органических веществ, а также в качестве электродов в твердотельных оксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1-4]. Понижение рабочей температуры ТОТЭ до 500-600 °С является одной из главных целей исследований кислородных проводников.

Однако, электрохимическая деятельность катода ухудшается резко с уменьшением температуры для типичных используемых электродов  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ . Катод становится ограничивающим фактором эффективности работы для среднетемпературных ТОТЭ, поэтому разработка новых электродов с высокой активностью является актуальной задачей. В данной работе делается попытка добиться улучшения транспортных характеристик мембран на базе перовскита  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) за счет легирования и изменения режима синтеза.

В работе получены мелкодисперсные порошки кислородных мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

Синтез производился из водных нитратных растворов кальция, стронция, бария и железа (3) с использованием комплексообразования с нитратами аминов. В качестве последних применяли нитрат хинолина состава  $C_7H_9N \cdot HNO_3$  (Hn- $HNO_3$ ). При смешивании исходных солевых компонентов нитратов кальция, стронция, бария и железа (3) и нитрата хинолина после вакуумной перегонки получают твердые кристаллы. При нагревании соответствующие комплексные соединения интенсивно разлагаются с одновременным окислением до  $CO_2$ ,  $NO_2$  и с образованием оксидов соответствующих металлов, которые далее, взаимодействуя между собой, образуют сложные оксидные системы типа  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Порошки, получаемые в результате последующего обжига, характеризуются повышенной дисперсностью (в зависимости от природы нитрата амина и условий термообработки).

Было синтезировано четыре партии образцов при различных условиях термообработки (отжиг при 500, 700, 850, 950 °С).

Рентгенография полученных порошков проводилась на аппарате ДРОН-3М, Си Ка-излучение, графитовый монохроматор, диапазон углов  $2\theta=10\div 80^\circ$ , напряжение на трубке 40 кВ, ток 30 мА, скорость сканирования 2 град/мин. Отснятые дифрактограммы имеют размытые слабые линии с сильным фоном, что объясняется нанодисперсностью синтезированных порошков. Наряду с основной перовскитной фазой для образцов с температурой отжига ниже 850 °С отмечались остатки металлоорганики и оксида железа, поэтому применялся последующий отжиг при температуре 950 °С.

Для измерений проводимости холодным прессованием были получены таблетки диаметром 2,0 см. Применялось сухое прессование в пресс-форме из нержавеющей стали при давлении 2-5 т/см<sup>2</sup>. Спрессованные таблетки толщиной 2-6 мм подвергались отжигу при 800-900 °С в течение 3-6 часов в муфельной печи на воздухе.

Проводимость образцов была измерена на переменном токе в двухэлектродной ячейке на частоте 1 кГц. Проводимость  $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  при комнатной температуре составляет около  $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Образец проявляет смешанную электронно-ионную проводимость, при

700 °C проводимость порядка  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Энергия активации электронной проводимости 0.17 эВ.

#### Литература

- [1] S. C. Singhal and K. Kendall, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," Elsevier, Oxford, 2003.
- [2] D. Chen and Z. Shao, "Surface Exchange and Bulk Diffusion Properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Mixed Conductors," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 11, pp. 6948-6956 (2011).
- [3] A. Subramania, T. Saradha and S. Muzhumathi, "Synthesis of Nano-Crystalline  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Cathode Material by Novel Sol-Gel Thermolysis Process for IT-SOFCs," Journal of Power Sources, Vol. 165, No. 2, pp. 728- 732 (2007).
- [4] Yousef M. Al-Yousef, Mohammad Ghouse. "Synthesis of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) Nanoceramic Cathode Powders by Sol-Gel Process for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Application" , World Journal of Nano Science and Engineering, V.1, P.99-107 (2011).

## Катализаторы Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO. для низкотемпературного реформинга этанола

**В.С.Бежок, Н.В.Лапин**

*ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6.*

*mail.: bezhok@iptm.ru*

Одним из возможных путей получения водорода может быть генерация водорода из углеводородов, например спиртов (метанол или этанол) в процессе водно-паровой каталитической конверсии. Одной из проблем низкотемпературной водно-паровой конверсии этанола при использовании многих катализаторов является присутствие в продуктах конверсии монооксида углерода в значительных количествах, не позволяющей использовать полученную смесь для питания топливных элементов на протонопроводящих мембранах. В настоящей работе представлены результаты поиска селективного катализатора, обеспечивающего конверсию этанола без образования значительных количеств монооксида углерода: Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO.

Исследования реформинга этанола проводились в проточном цилиндрическом микрореакторе с внутренним диаметром 6 мм и длиной 70 мм. Анализ осуществлялся газохроматографическим методом, детектор – катарометр. Катализатор готовили пропиткой промышленных образцов оксида цинка нитратами никеля и меди с последующим разложением их до оксидов. Оксиды восстанавливали в токе водорода. Результаты исследования реформинга смеси этанол-вода на выбранных катализаторах в области температур 200-400<sup>0</sup>С показывают, что оба катализатора довольно эффективны при конверсии этанола при относительно низких температурах. Основными компонентами газовой фазы являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода, этанол и не прореагировавшая вода. С ростом температуры наблюдается резкое падение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии) и уже при температуре 350<sup>0</sup>С наблюдается практически полная его конверсия (более 90%). При температуре 400<sup>0</sup>С конверсировано более 99% этанола. В газовой фазе наблюдается также присутствие ацетальдегида, максимальное количество его наблюдается в интервале температур 250-300<sup>0</sup>С. Основными продуктами реформинга являются водород и двуокись углерода, в незначительном количестве присутствует метан. Наличие ацетальдегида в качестве промежуточного продукта указывает на то, что, возможно, первой стадией процесса конверсии этанола является реакция дегидрогенизации этанола. Отсутствие этилена в продуктах процесса указывает на отсутствие стадии дегидратации этанола. Наличие двуокиси углерода практически не наблюдается вплоть до температуры 300<sup>0</sup>С, затем отмечается резкий рост его концентрации до 20 об. % при температуре 400<sup>0</sup>С. Содержание монооксида углерода проходит через максимум (16 об. %) при температуре 300<sup>0</sup>С и резко снижается при дальнейшем повышении температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

Синтез анодных материалов со структурой пирохлора  $3+/4+$ :  
переменновалентные катионы (Ce, Pr, Nb) в решетке пирохлоров  $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$

**Шляхтина А.В.<sup>1</sup>, Е.А. Нестерова<sup>2</sup>, Карягина О.К.<sup>3</sup>, Щербакова<sup>1</sup> Л.Г.**

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д.4,  
119991, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский Государственный Университет, г. Москва,  
119991, Россия

<sup>3</sup>Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эммануэля Российской Академии Наук, ул.  
Косыгина, д.4, г. Москва, 119991, Россия  
Email: annash@chph.ras.ru; annashl@inbox.ru

Известно, что синтезировать однофазные цирконаты церия и празеодима  $Ln^{3+}_2Zr^{4+}_2O_7$  ( $Ln = Ce, Pr$ ) со структурой пирохлора из смеси оксидов отжигом на воздухе при высоких температурах практически невозможно вследствие того, что церий и празеодим в этих условиях имеют смешанную валентность: катионы находятся как в трехвалентном, так и в четырехвалентном состоянии.  $Ce^{3+}_2Zr^{4+}_2O_7$  получен только в восстановительной атмосфере [1]. Таким образом, кристаллическая решетка  $Ce^{3+}_2Zr^{4+}_2O_7$  пирохлора является устойчивой, если валентность церия не превышает  $3+$ . Однако, цирконат празеодима  $Pr^{3+}_2Zr^{4+}_2O_7$  и твердые растворы на его основе, в отличие от  $Ce^{3+}_2Zr^{4+}_2O_7$ , могут быть получены в однофазном виде после отжига на воздухе при высоких температурах при использовании прекурсоров, синтезированных при комнатной температуре [2].

В настоящей работе серия пирохлороподобных однофазных твердых растворов, содержащих 30, 33.3, 35.5 мол.%  $Pr_2O_3$  синтезирована на воздухе при  $1550^\circ C$  (4ч) из соосажденных прекурсоров. Установлено, что область гомогенности пирохлороподобных твердых растворов  $Pr^{3+}_{2+x}Zr^{4+}_{2-x}O_{7\pm\delta}$  составляет  $\sim 6$  мол.% при  $1550^\circ C$ . Однофазные  $Pr^{3+}_{2+x}Zr^{4+}_{2-x}O_{7\pm\delta}$  могут быть получены на воздухе лишь при использовании тех методов синтеза, которые способствуют сохранению  $Pr^{3+}$  в лантаноидной позиции пирохлора. Например, с помощью прекурсора, синтезированного соосаждением из растворов хлоридов или нитратов празеодима и циркония при комнатной температуре.

Метод совместного осаждения с последующей высокотемпературной термообработкой на воздухе ( $1550^\circ C$ , 4ч) использован при введении ниобия в титановую позицию пирохлора  $Yb^{3+}_2Ti^{4+}_2O_7$ . На воздухе синтезирована серия твердых растворов  $Yb^{3+}_2[Ti^{4+}_{1-x}Nb^{4+}_x]_2O_7$  ( $x=0.01, 0.04, 0.1$ ). Для определения валентности ниобия в  $Yb^{3+}_2[Ti^{4+}_{1-x}Nb^{4+}_x]_2O_7$  ( $x=0.01, 0.04, 0.1$ ) использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Показано, что валентность ниобия в твердых растворах  $Yb^{3+}_2[Ti^{4+}_{1-x}Nb^{4+}_x]_2O_7$  ( $x=0.01, 0.04, 0.1$ ) -  $4+$ , и, следовательно, происходит изовалентное замещение титана ниобием. При степени замещения  $x=0.2-0.4$  наряду с основной обнаружена вторая фаза  $Yb^{3+}(Nb^{5+}O_4)$  (по. 81-1976), в которой ниобий имеет валентность  $5+$ . Таким образом, титановая подрешетка пирохлора  $Yb^{3+}_2[Ti^{4+}_{1-x}Nb^{4+}_x]_2O_7$  при его синтезе на воздухе является устойчивой, если количество  $Nb^{4+}$  не превышает 10%.

При синтезе твердых растворов из соосажденных прекурсоров на воздухе переменновалентные катионы Ce, Pr, Nb в решетке пирохлоров  $3+/4+$  принимают ту валентность и входят в решетку в том количестве, которая способствует стабилизации именно этой структуры. Таким образом, церий и празеодим находятся в структуре пирохлора  $3+/4+$  в трехвалентном состоянии, а ниобий – в четырехвалентном.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ-2 РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» и РФФИ (грант № 13-03-00680).

#### Литература

- [1] А.И. Леонов, А.Б. Андреева, Э.К. Келер, Неорган. Матер. 2 (1966) 137.  
[2] З.С. Волченкова (1967). Химия высокотемпературных материалов. Наука, Ленинград, 1967. С. 65-69.

Изучение проводимости  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  методом импеданс спектроскопии

В.В.Сальников

ИВТЭ УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской 22

e.mail: V.Salnikov@ihte.uran.ru

Твердые электролиты из допированного  $\text{CeO}_2$  рассматриваются как перспективные материалы с высокой проводимостью по ионам кислорода, работающих в различных электрохимических устройствах в области температур 500-700°C (так называемые ИТ-SOFC). Представляло интерес изучить проводимость электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в указанном интервале температур и оценить влияние вкладов объема зерен,  $\sigma_g$  и границ зерен,  $\sigma_{gb}$  в общую проводимость.

Синтез электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  осуществляли по стандартной керамической технологии в атмосфере воздуха в две стадии. Конечная температура синтеза составила 1600° С. Из полученного материала были изготовлены керамические пластины размером 10×10×1мм. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы электролита однофазны и имеют структуру флюорита (пр. группа Fm3m).

Метод импеданса позволяет изучить механизм проводимости и оценить вклады в проводимость,  $\sigma_b$  - объема зерен и  $\sigma_{gb}$  - границ зерен поликристаллических материалов. Измерения импеданса проводили на симметричной ячейке по двух электродной схеме. В качестве электродов использовали мелкодисперсное серебро. Импеданс  $\text{Ag}/\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ag}$  измеряли анализатором спектров IM-6 Zahner Electric в области частот  $1 \cdot 10^6$ -0.1 Гц в атмосфере воздуха и области температур 450°-700° С. Анализ спектров импеданса, и выбор эквивалентных схем проводили в рамках модели

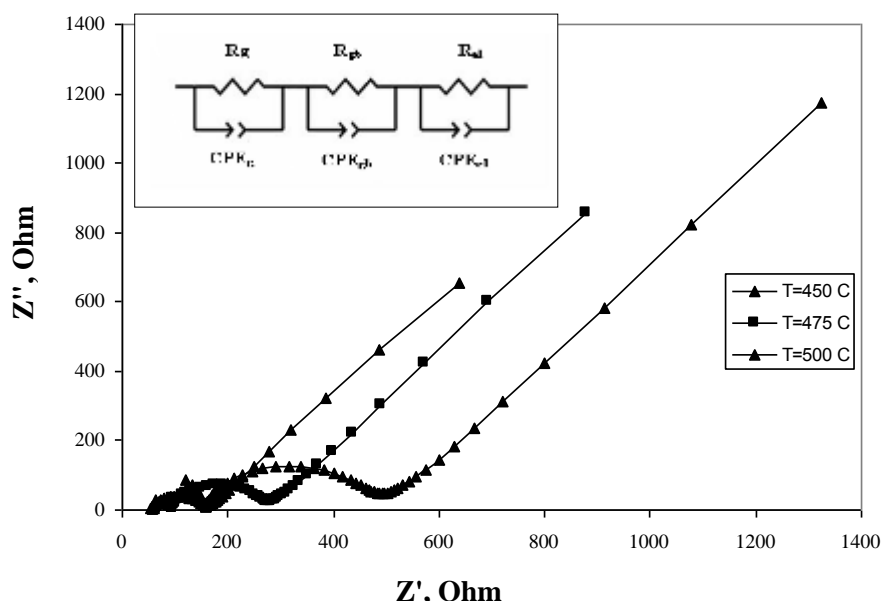


Рис. 1. Спектры импеданса  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , атмосфера воздух,  $T = 450^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ .

“BLM” (Brick Layer Model) [1]. Представление данных в координатах Никвиста - ( $Z'$  -  $Z''$ ) позволило выделить три вклада в импеданс системы: проводимость  $\sigma_b$  объема зерен

(высокочастотная область спектра),  $\sigma_{gb}$  границ зерен (промежуточная область спектра) и  $\sigma_{el}$  - импеданс электрода (низкочастотная область спектра).

На рис. 1. в координатах ( $Z'$  -  $Z''$ ) показаны спектры импеданса электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в атмосфере воздуха и интервале температур  $450^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ . Для фитинга спектров была выбрана эквивалентная схема электрической цепи, представленная на рис.1. в виде вставки. Эквивалентная схема представляет параллельные ( $R$ ,  $\text{CPE}$ ) элементы, описывающие частотную зависимость проводимости объема зерен,  $\sigma_g$ , частотную зависимость проводимости границ зерен,  $\sigma_{gb}$  и частотную зависимость проводимости границы электрод-электролит,  $\sigma_{el}$ . На вставке рис.1. значения  $R_g$ ,  $\text{CPE}_g$ - сопротивление и элемент постоянной фазы объема зерен;  $R_{gb}$ ,  $\text{CPE}_{gb}$ - сопротивление и элемент постоянной фазы границ зерен;  $R_{el}$ ,  $\text{CPE}_{el}$ - сопротивление и элемент постоянной фазы электродного процесса. Элемент  $\text{CPE}$  можно записать как  $Z=1/C(j\omega)^n$ , где  $C$ - емкость идеального конденсатора,  $n=1$ ,  $j=(-1)^{1/2}$ ,  $\omega$ -угловая частота. Спектры импеданса показывают отчетливо разделяемые вклады, приписываемые проводимости объема зерен,  $\sigma_g$ , проводимости границ зерен,  $\sigma_{gb}$ , и проводимости границы раздела электрод/электролит,  $\sigma_{el}$ . Вклад в проводимость от электродного процесса в работе не рассматривается. На рис. 2. показан  $Z'$  -  $Z''$  спектр импеданса  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , при  $450^\circ\text{C}$ . Видно, что при  $450^\circ\text{C}$  в высокочастотной области спектра наблюдается часть дуги полуокружности, описывающая релаксацию объема зерен. В промежуточной области частот спектра дуга полуокружности соответствует релаксации границ зерен. Увеличение температуры выше  $500^\circ\text{C}$  приводит к тому, что в спектре импеданса наблюдаются только дуги полуокружности, описывающие релаксацию границ зерен и границы электрод/электролит. Увеличение температуры приводит к снижению

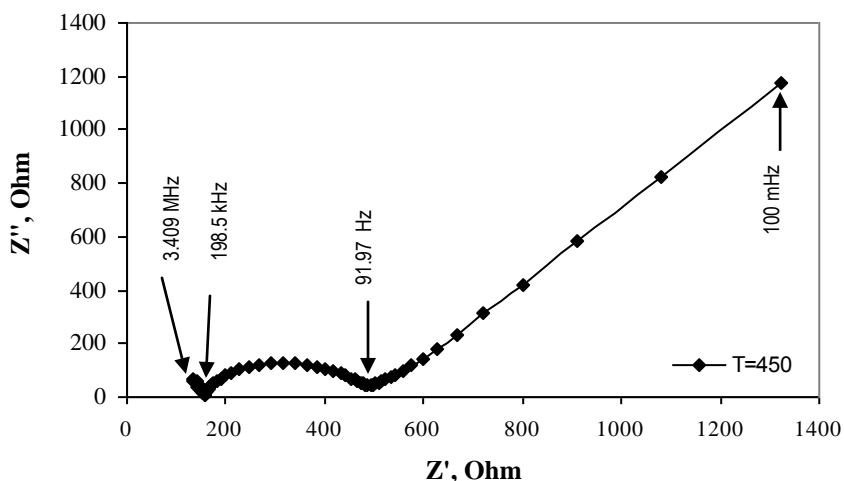


Рис. 2. Спектр импеданса  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , атмосфера воздух, температура  $450^\circ\text{C}$ .

величин сопротивления границ зерен. Таким образом, основной вклад в общую проводимость электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  обусловлен проводимостью границ зерен. Вклад в общую проводимость от объема зерен наблюдается лишь до температуры  $450^\circ\text{C}$ .

#### Литература

[1]. G.M.Christie, F.P.F van Berkel "Microstructure-ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes", Solid State Ionics, vol. 83, N1-2, pp.17-27 (1996)

Электрофизические свойства катодных материалов  
 $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$  ( $X=0,0;0,1;0,5;0,9$  и  $1, \text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Cu}$ ).

В.К. Гильдерман, Б. Д. Антонов

ИБТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22  
 e-mail: [V.Gilderman@ihte.uran.ru](mailto:V.Gilderman@ihte.uran.ru)

В настоящее время, ведутся исследования на материалах со смешанной проводимостью  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  и  $\text{Pr}$ ). [1-3], которые могут быть использованы в среднетемпературных устройствах в качестве катодов

В данной работе приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности  $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Cu}$ ) и  $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$  ( $X=0,0;0,1;0,5;0,9$  и  $1$ ) в температурном интервале 293 – 1273К на воздухе.

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили  $\text{Pr}(\text{OH})_3, \text{PrO}_2, \text{La}(\text{OH})_3, \text{FeO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  квалификации – «ч.»,  $\text{NiO}$  и  $\text{SrCO}_3$  – «осч», окись кобальта «чда».

Смесь оксидов, гидроксидов и углекислого стронция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 67 МПа и проводили обжиг на воздухе при температуре 1230 °С в течение не менее 5 ч..

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku D<sub>max</sub>-2200 в медном  $K_\alpha$  – излучении. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы имеют только фазу  $\text{A}_2\text{BO}_4$ .

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) образцов исследовали кварцевым dilatометром. Скорость нагрева образцов составляла 300 °С в час.

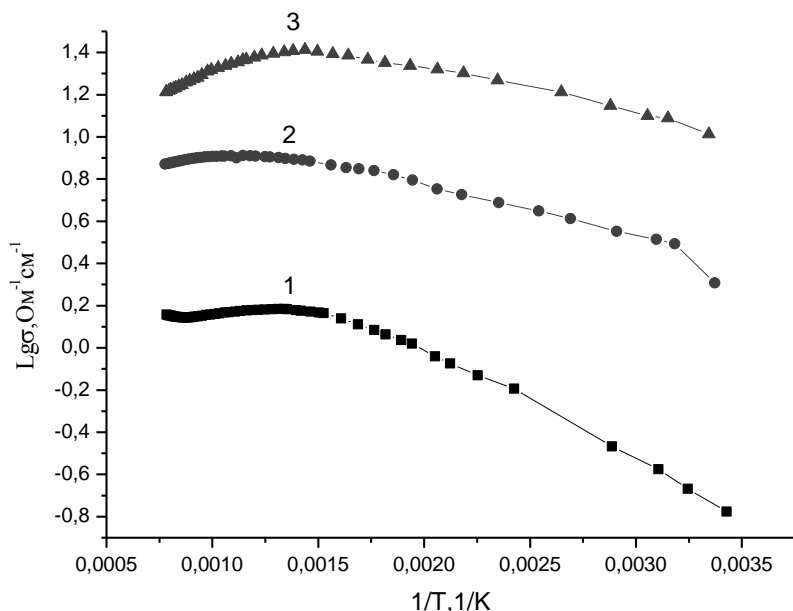


Рис.1 Температурная зависимость электропроводности  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$  на воздухе: 1-  $\text{Me}=\text{Fe}$ ; 2- $\text{Co}$ ; 3- $\text{Cu}$ .

Электропроводность исследовали четырех зондовым методом на постоянном токе. Зонды были изготовлены из платины.

Коэффициент термического линейного расширения образцов находится в диапазоне значений  $(10-17)\times 10^{-6}\times \text{град}^{-1}$  и зависит от состава и температурного интервала

Энергия активации проводимости  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$  ( $\text{Me}=\text{Fe}; \text{Co}$   $\text{Cu}$ ) и



$(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$  ( $x=0,0;0,1;0,5;0,9$  и  $1$ ) мала и находится в интервале значений  $0,05-0,12$  эВ. Среди составов  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$  ( $\text{Me}=\text{Fe};\text{Co};\text{Cu}$ ) наименьшую проводимость имеет  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ , а наибольшую  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$  (рис.1).

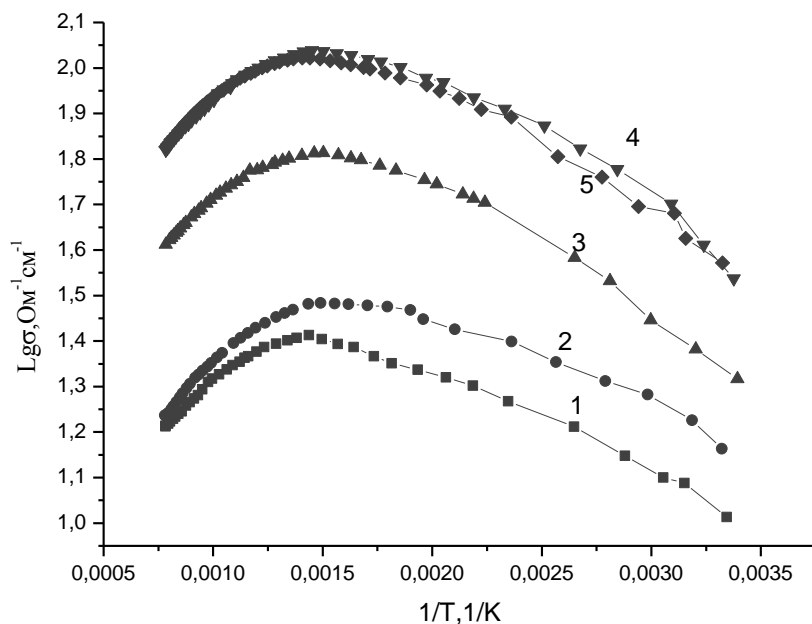


Рис.2 Температурная зависимость электропроводности  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$  на воздухе: 1- $x=0,0$ ; 2- $0,1$ ; 3-  $0,5$ ; 4-  $0,9$ ; 5-  $1$

Замещение лантана на празеодим в  $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$  приводит к увеличению электропроводности (рис.2)

#### Литература

- [1] S. Nishimoto, S. Takahashi, Y. Kameshima, M. Matsuda and M. Miyake. J. Ceram. Soc. Jap. p246-250. V.119 (2011)246.  
 [2]. В.К. Гильдерман, Антонов Б. Д. Седьмая российская конф. Физические проблемы водородной энергетики. Санкт-Петербург. С.80-81. (2011)  
 [3]. Гильдерман В.К. Материал для кислородного электрода электрохимических устройств. Патент № 2460178 Опубликовано: 27,08,2012 Бюл.№24 Заявка: 2011127867/07,06,072011

## Вычисление характерных частот релаксации из импедансных спектров методом DRT

А.Л. Гаврилюк<sup>1,2</sup>, Д.А. Осинкин<sup>1</sup>, Б.Л. Кузин<sup>1</sup>, Д.И. Бронин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

<sup>2</sup>ИММ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, д. 16

e-mail: bronin@ihte.uran.ru

Импедансная спектроскопия – один из основных методов изучения механизма протекания электродных реакций в топливных элементах. В случаях, когда времена релаксации отдельных стадий электродных процессов близки, что, например, встречается в случае импедансных спектров топливных ячеек с тонкослойным электролитом, разрешающей способности нелинейного метода наименьших квадратов (CNLS) [1] часто оказывается недостаточно. Дополнительные возможности для анализа импедансных спектров предоставляет метод распределения времен релаксации (DRT, distribution of relaxation times).

Задача расчета распределения времен релаксации, в математическом смысле, относится к классу некорректно поставленных [2] и сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма первого порядка. Ядром в этом уравнении является выражение  $1/(1+j\omega t)$ , где  $\omega$  – круговая частота,  $t$  – время,  $j = (-1)^{1/2}$ . Неизвестной является функция распределения времен релаксации  $g(t)$ , которая не может иметь отрицательных значений, а известная часть этого уравнения – частотная зависимость электродного импеданса. Характерной чертой некорректно поставленных задач является неустойчивость их решения к малым изменениям известной функции, которые неизбежно возникают в результате имеющихся шумов.

В силу дискретности измерений зависимости электродного импеданса от частоты интегральное уравнение Фредгольма заменяется системой линейных алгебраических уравнений. Для решения такой системы уравнений был применен метод регуляризации Тихонова при дополнительном ограничении на неотрицательность результата. Это приводит к решению так называемой задачи вычисления наименьших расстояний [3].

Используя модельные электрические схемы, состоящих из последовательно соединенных RC-цепей, проведен анализ влияния вида стабилизатора и значений параметра регуляризации на чувствительность метода DRT к количеству процессов с различающимися временами релаксации, к тому, насколько близки эти времена, к количеству точек в спектре и величине шума.

Основываясь на полученных результатах, проведены расчеты по определению характерных времен релаксации для реальных электрохимических ячеек с электродами, симметрично организованными на твердом кислородпроводящем проводнике, и для топливных ячеек с тонкослойным электролитом на несущем электроде.

### Литература

- [1]. В.А. Boukamp // Solid State Ionics. 1986. V. 20. P. 31
- [2]. A.N. Tikhonov, V.Y. Arsenin. Solution of Ill-posed Problems. Washington: Winston & Sons. 1977
- [3]. C.L. Lawson, R.J. Hanson. Solving Least Squares Problems. Philadelphia. SIAM. 1995

*Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований Президиума УрО РАН, проекты 12-С-3-1016 и 12-И-3-2048*

Electrochemically active heterostructures for low-power sources at low temperature range (230 – 400 K) without noble metals: solid protonics  $\text{KOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  and electrodes of IV groups (C, Si, Ge, Sn).

**Yu.M.Baikov<sup>1</sup>, E.I.Nikulin, B.T.Melekh, M.E.Kompan**

<sup>1</sup>*Ioffe Physical Technical Institute of RAS, Saint-Petersbourg, 194021, Polytechnicheskaja 26  
Russian Federation*

*E-mail [baikov.solid@gmail.com](mailto:baikov.solid@gmail.com)*

**Introduction.** Solid protonic conductors based on crystalline hydrates of alkaline metals are studied from 2007. Our attention was directed to solid compositions of  $\text{KOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \leq n \leq 2$ ). Melting points are  $100^\circ\text{C}$  ( $n=0.5$ ),  $146^\circ\text{C}$  ( $n=1$ ),  $42^\circ\text{C}$  ( $n=2$ ). These particular points of phase diagram  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  are interesting first of all for basic research, but intermediate ‘n’ have to be studied from applied viewpoint owing to composite formation at low temperatures and high proton conductivity) more 1 mS/cm. However to use these compounds on electrochemical devices traditional electrode material –graphite – and of any type it is necessary to find electrode materials compatible with solid hydroxide compounds. Metallic Pd, Ti, TiFe and Sn are already presented together with traditional electrode material –graphite.[1] As Carbon and Tin are the members of IV group of periodical table we are starting to study the classical semiconductors Si [2]. The preliminary data have showed that the electrochemical activity sufficiently depend on a type of charge carrier and a total conductivity. Taking into account our opportunity we have decided to use p-Ge to continue our pioneering searches on Ge.

We would like to underline that the materials under our study are well-known ones, their combinations in membrane-electrode assemblies are evidently novel. The high proton conduction of solid hydroxides under study is also new finding of last years;

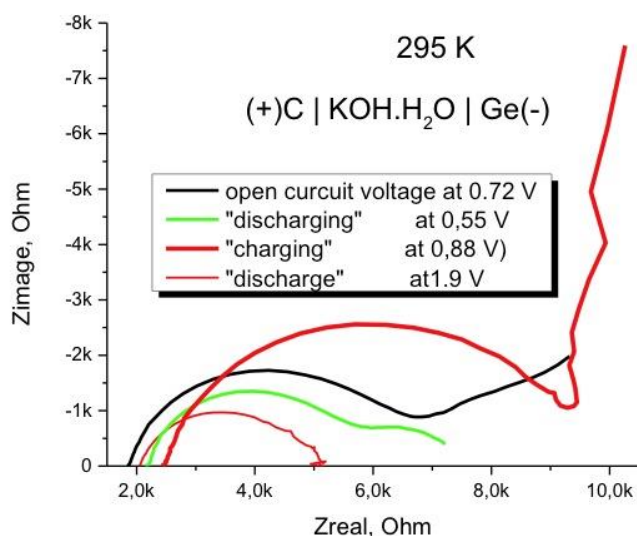
Besides it may be note that

i) using Germanium and Carbon allows to consider the opportunity: to combine with Solar Cells,

ii) to use as low-drain power sources in microelectronics.

**Experimental results.** The electrochemical cell under study was formed in Teflon tube of 10 mm in diameter. Electrodes were plate p-Ge (28 Ohm.cm) and C(graphite rod). The interelectrode distance was 1 cm. The electrolyte was  $\text{KOH}\cdot 1.05 \text{H}_2\text{O}$  ( $125^\circ\text{C} < T < 147^\circ\text{C}$ ). Such mixture has been simplified the procedure of the formation of cell. The resistance of electrolyte was 1.3 kOhm. According to impedance spectroscopy the resistance of whole cell was 5-7 kOhm at low current density ( $< 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

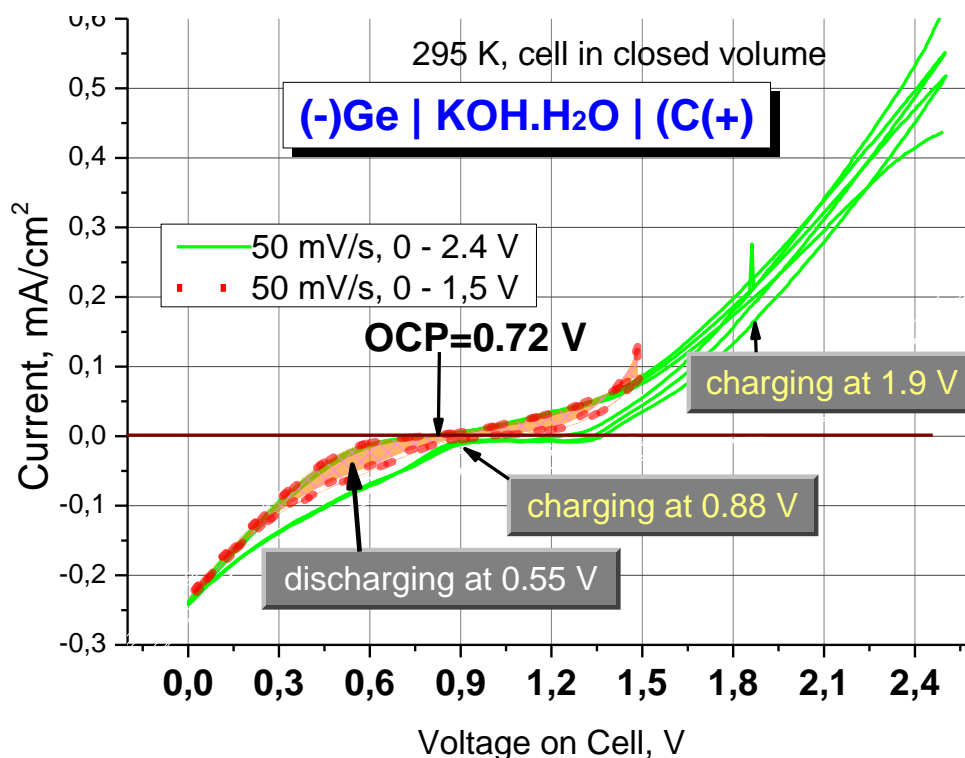
The Open Circuit Voltage (OCV) of this cell was 0,72 V at 300 K and varied with temperature as 1 mV/K. Germanium was the negative electrode. For comparison:  $< \text{OCV for the cell } (+)\text{C} | \text{KOH}\cdot \text{H}_2\text{O} | \text{Sn}(-) \text{ is } 1,13 \text{ V}$ .



The cell could work as rechargeable battery, i.d. to be reversible at internal load.

Fig.1 presents the impedance spectra electrochemical cell with Ge- electrode at different regimes:

- 1 - at Open Circuit Voltage;
- 2 - at discharging the cell, i.d. at negative overpotential (- 0,17 V);
- 3 - at charging the cell , i.d. at positive overpotential (+0,16 V);
- 4 - at what does it means sharp change above 1,5 V on cell?:



### References

1. Yu. M. Baikov|“New Electrochemical Cells with Membrane-Electrode-Assembly generating Protonic Heterojunctions "Inorganic Proton Conductor-Hydrogenated Metal" ”*J. Power Sources*, vol. 183, 371-376, (2009)
2. Yu.M.Baikov “Solid Eutectics and Crystalline Hydrates of Alkali Hydroxides as Proton-Conducting Electrolytes in Cells with Electrodes of Graphite, Silicon, and Tin:” *Rus.J.Electrochemistry*, vol. 48, 4, 360 -370, (2012)

## Активные слои электродов топливных элементов с протонообменной мембраной, полученные нанесением на каталитический материал пленок фторполимера из растворов в СК CO<sub>2</sub>.

**И.В. Эльманович<sup>1</sup>, Д.О. Коломыткин<sup>2</sup>, М.С. Кондратенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ИНЭОС РАН, 142432, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, д. 28

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, д. 1, строение 2  
mail: elmanovich@polly.phys.msu.ru

Активные слои (АС) топливных элементов (ТЭ) являются наиболее критичными узлами этих устройств, поскольку, в значительной степени, именно структура и свойства активных слоев и определяют достижимые характеристики и ресурс работы ТЭ. Стандартные АС для электродов ТЭ с протонообменной мембраной представляют из себя частицы сажи с наночастицами платины, скрепленные полимерным связующим. Чаще всего в качестве связующего выступает политетрафторэтилен (ПТФЭ), вводимый в АС из водно-спиртовых дисперсий [1].

В нашей работе мы предлагаем новый подход к введению фторполимера в состав АС с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК CO<sub>2</sub>) как растворителя. Известно, что фторполимер Teflon AF растворим в СК CO<sub>2</sub> и при осаждении из растворов на модельную пирографитовую подложку образует на ее поверхности наноразмерную равномерно распределенную пленку [2].

Были изготовлены материалы, содержащие 1, 3, 5 и 10 % фторполимера Teflon AF 2400, осажденного на стандартный каталитический материал для ТЭ HiSPEC 3000, содержащий 20% wt. Pt на саже, из растворов в СК CO<sub>2</sub>. Полученные материалы были охарактеризованы как в модельных электрохимических экспериментах, так и в электродах реальных ТЭ.

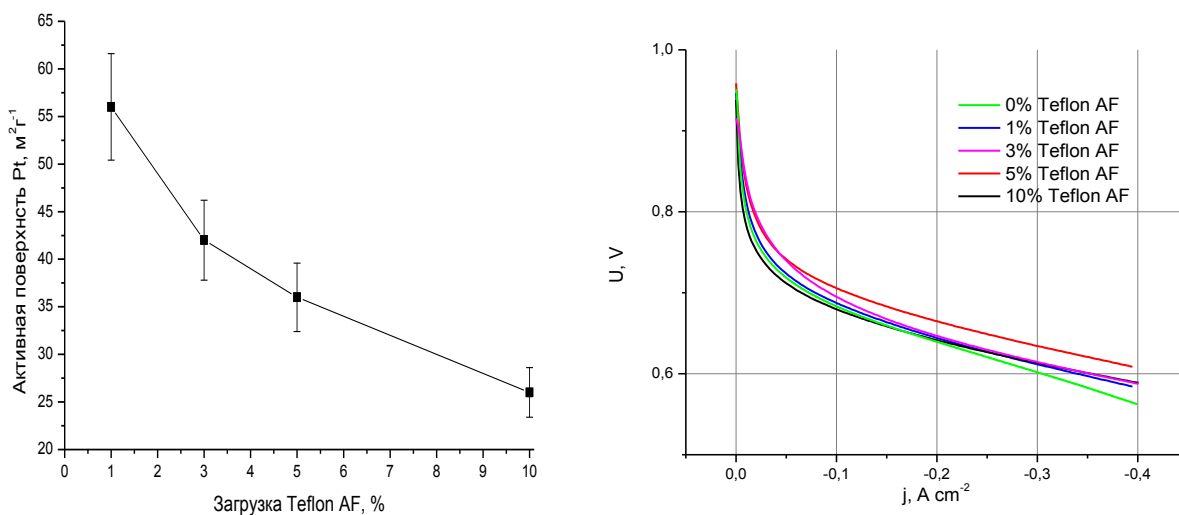


Рис. 1. Слева – график зависимости значения электрохимически активной поверхности Pt от загрузки фторполимера. Справа - поляризационные кривые для ТЭ

Равномерное снижение электрохимически активной поверхности платины с ростом загрузки фторполимера косвенно подтверждает равномерность осаждения пленки на каталитический материал. Поляризационные кривые позволяют нам судить о конкуренции процессов, происходящих в ТЭ. С одной стороны, повышение содержания полимера

приводит к созданию более развитой сети хорошо перколированных газовых каналов. С другой стороны, увеличение количества фторполимера осложняет равномерное проникновение жидкого электролита по всей толще АС. Данные выводы подтверждают и результаты импедансной спектроскопии.

#### Литература

- [1] P. Mazur, J. Soukup, M. Paidar, K. Bouzek « Gas diffusion electrodes for high temperature PEM-type fuel cells: role of a polymer binder and method of the catalyst layer deposition», *J. Appl. Electrochem*, vol.41, pp.1013-1019, (2011).
- [2] M. Gallyamov, R. Vinokur, L. Nikitin, E. Said-Galiyev, A. Khokhlov, I. Yaminsky, K. Schaumburg, “High-quality ultrathin polymer films obtained by deposition from supercritical carbon dioxide as imaged by atomic force microscopy.”, *Langmuir*, vol.18, pp. 6928-6934 (2002)

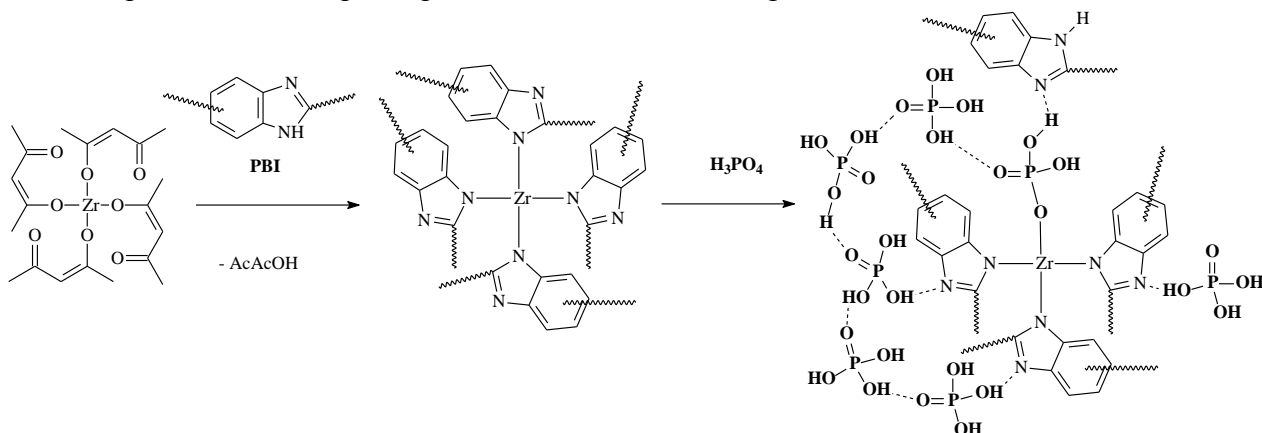
## Композитные цирконийсодержащие полибензимидазольные матрицы для среднетемпературных топливных элементов

**М. С. Кондратенко<sup>1</sup>, И. И. Пономарев<sup>2</sup>, М. О. Галлямов<sup>1,2</sup>, Д. Ю. Разоренов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2

<sup>2</sup> ИИЭОС РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28  
e-mail: kondratenko@polly.phys.msu.ru

Среднетемпературные полимер-электролитные топливные элементы (ТЭ) на основе полибензимидазольных (ПБИ) мембран, допированных фосфорной кислотой (ФК), имеют ряд преимуществ перед низкотемпературными ТЭ на основе мембран типа Нафийон и их аналогов. Работа при повышенных температурах приводит к росту устойчивости платинового катализатора к отравлению СО, что позволяет использовать в качестве топлива более дешевый водород с невысокой степенью очистки, получаемый путем реформинга из природного газа. Также для ТЭ на основе ПБИ мембран, допированных ФК, не требуется дополнительного увлажнения реагентов для достижения приемлемой протонной проводимости, что упрощает конструкцию энергоустановок на базе ТЭ данного типа. С целью оптимизации свойств протон-проводящих мембран для ТЭ данного типа и достижения наилучшего баланса проводимости с одной стороны и механической и температурной стабильности с другой, мы изучали влияние малых количеств циркония, вводимого в ПБИ матрицы с помощью прекурсоров (тетраацетата и ацетилацетоната циркония) на свойства мембран и производительность ТЭ на их основе методами малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии, термо-механического анализа, стационарной вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.



**Рис. 1.** Принципиальная схема сшивания макромолекул ПБИ с помощью циркония и последующего допирования ФК.

Атомы циркония способны как сшивать макромолекулы ПБИ, так и удерживать молекулы фосфорной кислоты внутри мембраны (рис. 1). Было показано, что полученные композитные пленки ПБИ с цирконием характеризуются повышенными степенями набухания в ФК при сохранении хорошей механической и термической стабильности. Это привело к существенному росту проводимости мембран по сравнению с немодифицированными образцами сравнения.

С помощью метода импедансной спектроскопии и использования схемы с длинной линией (рис. 2) для моделирования распределенной структуры активных слоев электродов при интерпретации спектров импеданса [1], было показано, что распределенные сопротивления активных слоев электродов ТЭ зависят от процентного содержания циркония в ПБИ матрице, а также от типа прекурсора циркония, используемого для модификации ПБИ

пленок, что обусловлено перераспределением жидкого ФК электролита в процессе работы ТЭ.

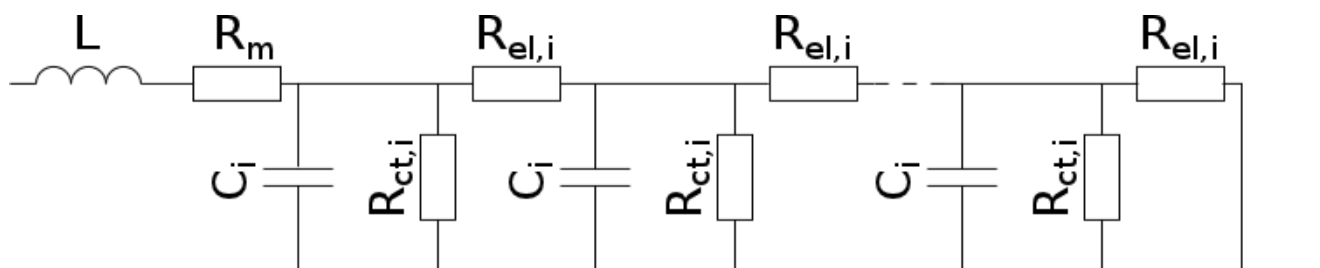


Рис. 2. Эквивалентная схема с длинной линией для интерпретации спектров импеданса ТЭ.

#### Литература

[1] M. S. Kondratenko, M. O. Gallyamov, A. R. Khokhlov “Performance of high temperature fuel cells with different types of PBI-membranes as analysed by impedance spectroscopy”, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 37, 2596-3602, (2012).



## Проводимость твердооксидных протонных электролитов в $H_2$ - $H_2O$ - $O_2$ атмосферах.

**А.А. Мурашкина, Д.А. Медведев, А.К. Демин**

<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловской обл., ул. Академическая, д.20  
mail: murashkinaaa@mail.ru

Транспортные характеристики твердооксидных протонных материалов многократно исследовались различными методами: 4-х зондовый на постоянном токе, импедансная спектроскопия, ЭДС и т.д. [1]. Оценка вклада протонной проводимости в общую обычно проводят путем сравнения проводимостей, полученных в сухих и влажных атмосферах, или определения чисел переноса протонов с использованием пароводяной концентрационной электрохимической ячейки с разделенными газовыми пространствами [2]. В данной работе предлагается принципиально новый простой метод оценки протонной проводимости, основанный на измерении проводимости керамических материалов в зависимости от парциального давления кислорода ( $pO_2$ ) при постепенном переходе из атмосферы чистого кислорода до влажного водорода:  $O_2 \rightarrow O_2(H_2O) \rightarrow H_2O(O_2) \rightarrow H_2O \rightarrow H_2O(H_2) \rightarrow H_2(H_2O)$ .

Измерения проводимости проводили следующим образом. Ячейку, в которой находился исследуемый образец, нагревали до требуемой температуры и внутреннюю часть продували чистым кислородом. После этого кислород пропускали через испаритель. Испаритель был выполнен в виде стеклянного сосуда оригинальной конструкции с намотанным на него нагревателем, наполненного на 2/3 кварцевым песком, в нижнюю часть которого поступала вода. Песок обеспечивал равномерное прогревание и большую поверхность испарения. Испаритель постепенно нагревали от комнатной температуры (парциальное давление воды соответствует 0,02–0,03 атм) до 100°C ( $pH_2O=1$  атм). После этого клапаны ячейки перекрывали; в дальнейшем изменение состава атмосферы внутри ячейки проводили за счет электрохимического откачивания кислорода. В начале эксперимента атмосфера внутри ячейки соответствовала чистому кислороду ( $pO_2=1$  атм). При нагревании испарителя кислород постепенно насыщался водой (при этом соблюдалось условие  $pO_2+pH_2O=1$ ), а после нагревания испарителя до 100°C атмосфера во внутренней части ячейки соответствовала парам воды, содержащим следы кислорода. После этого клапаны ячейки перекрывали и в дальнейшем изменение состава атмосферы внутри ячейки проводили за счет откачивания сначала остаточного кислорода, а затем – связанного кислорода (при этом соблюдалось условие  $pH_2O+pH_2=1$ ). Конечное состояние атмосферы соответствовало влажному водороду. На рисунке представлены экспериментальные данные и результат их обработки в соответствии модельным уравнением  $\sigma = \sigma_o + \sigma_{p,o}(pO_2)^{1/4} + \sigma_{e,o}(pO_2)^{-1/6} + \sigma_{H,o}(pH_2O)^{1/2}$  для твердого электролита  $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  при 900°C. Экспериментальные и теоретические зависимости хорошо коррелируют друг с другом, что свидетельствует об успешности предложенной модели описания. Анализ полученных зависимостей позволил оценить уровень кислородионной, протонной и электронной составляющих и их вклад в общую проводимость (Таблица).

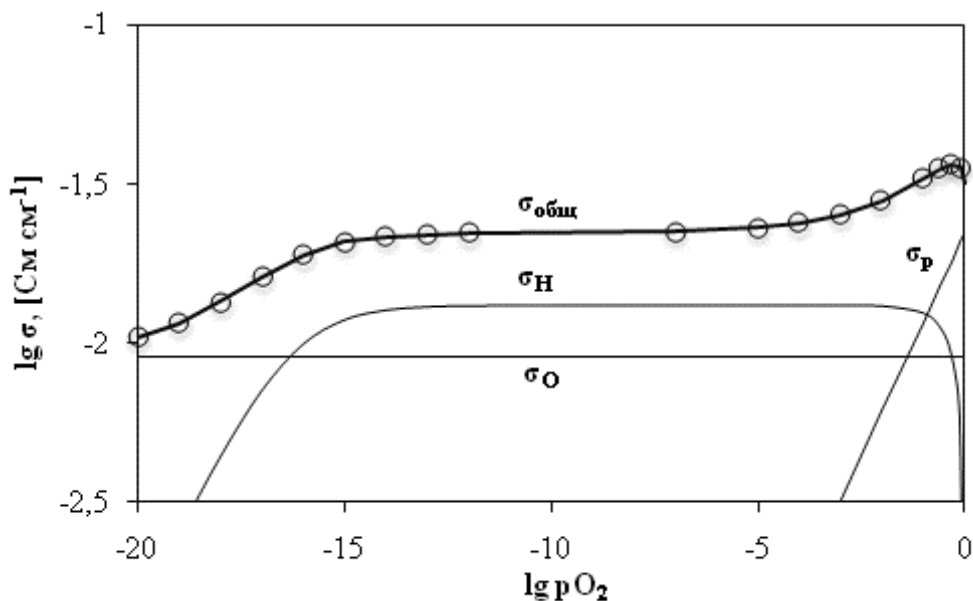


Рисунок. Проводимость как функция парциального давления кислорода при постепенном изменении атмосферы с  $O_2$  (чистый кислород) до смеси  $H_2-H_2O$  для электролита  $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  при  $900^\circ C$ . Точки – экспериментальные данные, тонкие линии – рассчитанные значения составляющих проводимости, толстая линия – рассчитанное значение общей проводимости.

Таблица. Расчетные значения параметров модельного уравнения и чисел переноса ионов при  $p_{O_2}=1$  атм и протонов при  $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-12}$  атм для твердых электролитов  $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  при  $900^\circ C$ .

Состав	$\sigma \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$			Числа переноса	
	$\sigma_O$	$\sigma_{H,o}$	$\sigma_{p,o}$	$t_i$	$t_H$
$BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$	9	13	22	0.56	0.59

Разработанный метод измерения проводимости материалов позволяет оценить вклад парциальных проводимостей в общую при различных температурах и парциальных давлениях кислорода и паров воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (№№ СП-44.2012.11, СП-3165.2013.1) и РФФИ (№№ 12-03-33002, 13-03-00065).

Литература

- [1] Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Т. 1. – Спб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2000. – 616 с.
- [2] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, “Проводимость  $La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-\alpha}$  ( $x=y=0.01-0.20$ ) в восстановительной атмосфере.”, Электрохимия, Т. 46, N7, С. 835-839 (2010).

## Применение дезагрегированных суспензий нанопорошков на основе $ZrO_2$ для электрофоретического нанесения тонких пленок электролита ТОТЭ

**Е.Г. Калинина<sup>1</sup>, Н.А. Лютягина<sup>2</sup>, А.П. Сафронов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002,

Екатеринбург, ул. Мира, д.19, корп.3

mail: [kalinina@iep.uran.ru](mailto:kalinina@iep.uran.ru)

В последнее время особое внимание уделено кислород проводящим твердым электролитам, что обусловлено их применением для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и кислородных сенсоров. В качестве твердого электролита для высокотемпературных топливных элементов (ТЭ) наилучшим образом зарекомендовал себя оксид циркония  $ZrO_2$ , стабилизированный оксидом иттрия  $Y_2O_3$  (YSZ). Применение нанопорошков при создании ТОТЭ даёт возможность формирования тонких пленок электролита методом электрофоретического осаждения (ЭФО) покрытий из стабильных коллоидных суспензий с узким распределением частиц по размерам. Проведение ЭФО из суспензий индивидуальных наночастиц представляет интерес с точки зрения получения однородного покрытия.

Нанопорошок YSZ был получен методом лазерного испарения и конденсации, поскольку данный метод позволяет получать неагломерированные нанопорошки с более узким распределением по размерам. Методами рентгенофазового анализа (Bruker D8 DISCOVER), электронной просвечивающей микроскопии (JEOL JEM 2100), определения удельной поверхности (метода БЭТ Micromeritics TriStar 3000), термогравиметрического анализа (NETZSCH STA-409) были исследованы фазовый состав, структура, морфология, термостойкость и состав сферических наночастиц. Нанопорошок YSZ характеризуется  $S_{уд} = 54,6 \text{ м}^2/\text{г}$  со средним геометрическим диаметром 11 нм.

Методами электроакустического анализа (DT-300 Dispersion Technologies) и динамического рассеяния света (Brookhaven ZetaPlus) в работе были изучены электрокинетические свойства и дисперсность суспензий нанопорошков YSZ: исходной и дезагрегированной. Суспензии для проведения исследования, концентрацией 10 г/л, готовили в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон в соотношении 50/50 об.%. Нанопорошок YSZ образует устойчивые суспензии в отсутствие специальных стабилизаторов, среднее значение дзета-потенциала ( $\zeta$ ) которых составляет +28 мВ. Исходную суспензию нанопорошка YSZ подвергали ультразвуковому диспергированию в УЗ-ванне (УЗВ-13/150-ТН, мощность 240 Вт). Изучали кинетику дезагрегации с течением времени (5, 25, 50, 100, 125 мин). Полная дезагрегация суспензии не достигается, но доля индивидуальных частиц существенно возрастает. Так, средний размер агрегатов в суспензии 10 г/л YSZ составляет 236,7 нм, в течение УЗО он экспоненциально снижается до 107 нм при обработке 125 мин. Для получения дезагрегированной суспензии исходную суспензию (10 г/л), обработанную ультразвуком (125 мин), подвергали центрифугированию (центрифуга Hermle Z383) в режиме 10 000 об./ 3 мин. Концентрация полученной суспензии уменьшилась и составила 6,4 г/л., эффективный диаметр частиц YSZ составил 69,8 нм.

Получение тонких пленок твердого электролита проводили методом ЭФО из исходной и дезагрегированной суспензий нанопорошка YSZ. В качестве полимерного модификатора использовали БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой), концентрацией 10 г/л и 4,7 г/л. ЭФО проводили на пористые катоды  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$  при постоянном напряжении  $U=50 \text{ В}$  и комнатной температуре, варьировали время осаждения суспензий YSZ. Показано, что при одинаковой массе осажденных покрытий из исходной и дезагрегированной суспензии нанопорошка YSZ различия в структуре и морфологии не

наблюдаются. По данным атомно-силовой микроскопии в структуре покрытий присутствуют сферические агрегаты, их размер составляет 200 нм, что соответствует агрегатам в суспензии. Следовательно, можно предположить, что ЭФО из суспензии YSZ идет по коагуляционному механизму.

Было проведено спекание покрытий, полученных методом ЭФО из исходной и дезагрегированной суспензии YSZ, при 1000, 1100, 1200°C в течении 4 и 6 часов на воздухе со скоростью нагрева 10°C /мин. Была изучена динамика спекания этих покрытий в зависимости от температуры и времени. На рис. 1 приведены электронные микрофотографии поверхности спеченных покрытий, полученных из исходной и дезагрегированной суспензии YSZ при 1000 и 1200°C в течение 6 часов. При 1000°C в структуре покрытий (рис.1 А, Б) сохраняется большое количество пор и степень спеченности зерна еще достаточно низкая. Можно четко выделить цепочки, состоящие из несформировавшихся зерен. При 1200°C формируется плотное покрытие YSZ (рис.1 Г), полученное из дезагрегированной суспензии, однако, в его структуре все еще сохраняются отдельные поры.

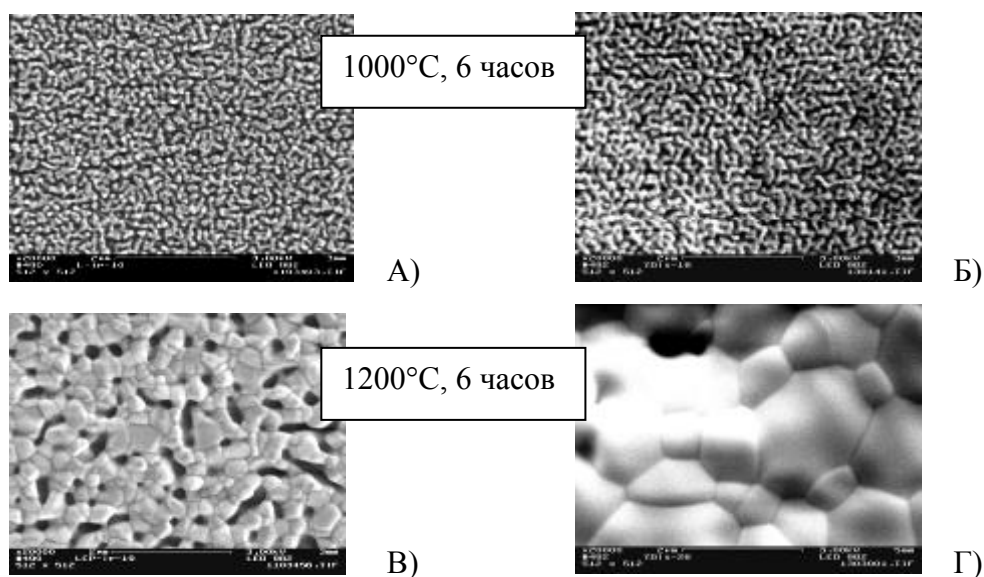


Рис.1. Электронные микрофотографии поверхности спеченных (1000°C, 1200°C) покрытий YSZ, полученных из исходной (А, В) и дезагрегированной (Б, Г) суспензий.

Количественная оценка степени спекания покрытий YSZ, полученных из исходной и дезагрегированной суспензий, показала, что с увеличением температуры спекания уменьшается количество пор в структуре покрытий. При 1200°C количество пор резко уменьшается, покрытие полученное из дезагрегированной суспензии спекается в практически плотную керамику и число пор уменьшается. Однако, вследствие спекания зерен между собой, поры укрупняются, и их общая доля превышает долю пор в структуре покрытий, полученных из исходной суспензии. Дезагрегирование суспензии наночастиц YSZ не является необходимым технологическим этапом для получения однородного плотного покрытия твердого электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ «Мой первый грант» №12-08-31156.

## Влияние межмолекулярных взаимодействий на электропроводность протон-проводящих гелевых электролитов.

**Л.Э.Шмуклер<sup>1</sup>, Нгуен Ван Тхык<sup>2</sup>, Ю.А.Фадеева<sup>1</sup>, Л.П.Сафонова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*ИХР РАН, 153045, Иваново, ул.Академическая, д.1*

<sup>2</sup>*ИГХТУ, 153000, Иваново, Шереметьевский пр., д.7*

*mail: les@isc-ras.ru*

Протон-проводящие гелевые электролиты должны обладать высокой электропроводностью, эластичностью, быть химически и термически стабильны, а также устойчивы во времени. В связи с этим актуальными остаются задачи создания новых и модификации свойств известных протонных проводников, а также исследование механизма протонного переноса в таких системах.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы кислоты (серная, фосфорная, фторфосфорная, салициловая, бензойная), растворителя (N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАА), пропиленкарбонат (ПК)), полимера (полиметилметакрилат (PMMA), поливинилиденфторид (PVdF), поливинилхлорид (PVC), смеси PMMA/PVdF, PMMA/PVC) и их концентрации на электропроводность и характеристики межмолекулярного взаимодействия в протон-проводящих гелевых электролитах.

Методы исследования: импедансная спектроскопия (Solartron 1260A); вискозиметрия (BROOKFIELD DV-II); ИК-НПВО спектроскопия (VERTEX 80v (Bruker) с приставкой MVP 2 SeriesTM (Harrick)); ЯМР-спектроскопия (Bruker AVANCE-500); термогравиметрический анализ (NETZCH TG 209 F1).

Обнаружено, что полученные гелевые электролиты с ДМФА термически стабильны до температуры ~90 – 100°C, а с ПК – до 150°C.

Температурная зависимость электропроводности гелей состава 9 мас.% PMMA – [0.1M кислота – растворитель] подчиняется уравнению Аррениуса. Проводимость систем возрастает в ряду растворителей ПК<ДМАА<ДМФА и в ряду кислот: бензойная < ортофосфорная < салициловая < фторфосфорная < серная для гелевых электролитов с ДМФА, что для обоих рядов коррелирует с величинами констант диссоциации кислот. Кроме того, зависимость логарифма электропроводности от рК имеет линейный характер, что позволяет, зная рК кислоты в ДМФА, оценить значения электропроводности гелей.

Зависимости электропроводности от концентрации фосфорной, серной и фторфосфорной кислот, как и в случае растворов электролитов, имеют экстремальный характер. Аналогичный характер так же имеют зависимости удельной электропроводности от содержания PMMA и PVdF. Рост проводимости этих гелей при увеличении концентрации полимеров можно объяснить изменением вклада энтропийной составляющей в процесс переноса протона. Уменьшение энтропии в ограниченной геометрии полимерной матрицы приводит к увеличению электропроводности геля за счет упорядоченного движения ионов по каналам в матрице.

Обнаружено, что проводимость полученных полимерных гелей выше электропроводности растворов кислот в ДМФА, которые использовали при приготовлении гелей.

Установлено, что зависимость удельной электропроводности полимерных гелевых электролитов от состава смеси полимерной матрицы не определяется изменением вязкости системы, так как в случае геля на основе матрицы PMMA/PVdF вязкость уменьшается, а в случае PMMA/PVC - растет, при этом вид зависимости электропроводности от состава смеси полимеров аналогичен и проходит через максимум. По-видимому, определяющим фактором, влияющим на электропроводность, является изменение структуры полимерной матрицы.

Процесс переноса протона по эстафетному механизму обусловлен образованием водородной связи. Возможность образования водородной связи была изучена методами ИК- и ЯМР- спектроскопии. В ИК-НПВО спектрах подробно был исследован частотный интервал от 1600 до 1800  $\text{см}^{-1}$ , в котором находятся полосы валентных колебаний (C=O) групп ДМФА и РММА, так как эти группы могут участвовать в процессе переноса протона. Обнаружено, что при увеличении концентрации фосфорной и серной кислот происходит уширение низкочастотного крыла полосы валентных колебаний карбоксильной группы молекулы ДМФА. Появление этого вклада свидетельствует о взаимодействии протона с карбоксильной группой растворителя. Образование водородной связи между молекулами кислоты и РММА было исследовано на примере модельного фрагмента единичного звена полиметилметакрилата – метилтриметилацетата (МТМА). Выявлено, что с ростом концентрации кислоты так же происходит уширение низкочастотного крыла полосы валентных колебаний C=O групп молекул МТМА и появление новой полосы в низкочастотной области, что обусловлено образованием водородной связи в этих системах. Об этом свидетельствует и изменение полосы деформационных колебаний группы O-P-O, которая при уменьшении концентрации кислоты смещается в высокочастотную область, по сравнению с ее положением в спектре чистой кислоты. Кроме того, методом ЯМР-спектроскопии обнаружено, что химический сдвиг  $^1\text{H}$  фосфорной кислоты как в ДМФА, так и в МТМА с ростом концентрации кислоты увеличивается, что так же может служить подтверждением образования водородной связи. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00311 и 12-03-97534).

## Физико-химические основы синтеза мелкокристаллических оксидов

**Н.Н. Биккулова, М.К. Боева, Ю.М. Степанов, Р.Ф. Курбангулов**

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, 453103  
Башкортостан, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49  
mail: bickulova@mail.ru*

Устойчивый интерес к наноразмерным частицам вызван тем, что объекты с размерами до 100 нм, имеют сложную внутреннюю структуру, характеризуются сильными взаимодействиями с соседними структурами. На их основе можно создавать материалы с принципиально новыми физическими и химическими свойствами.

Кобальтит лития  $\text{LiCoO}_2$  является высокоэффективным катодным материалом для химических источников тока. Он остается наиболее важным, с практической точки зрения, материалом положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Связано это, в первую очередь, с тем, что синтез кобальтита лития относительно прост. Его функциональные свойства в значительной степени определяются дефектностью, которая может быть обусловлена различными причинами, в том числе и наноструктурным состоянием. При синтезе мелкодисперсных оксидных материалов наиболее ответственной операцией, с точки зрения однородного распределения компонентов или фаз по объему материала, является смешение исходных компонентов. С целью увеличения степени смешения и увеличения гомогенности в настоящее время применяются различные химические методы – такие, как синтез через нитратные и цитратные растворы, через растворы гидроксидов, ацетатов, формиатов.

Исследование процессов взаимодействия между компонентами растворов представляет одну из основных проблем физико-химического анализа. Изучение взаимодействия компонентов систем во всей области концентраций растворов различными методами физико-химического анализа, например, исследование растворимости тройных систем, дает возможность устанавливать концентрационные области существования твердых фаз и область гомогенных растворов. Растворимость в тройных водно-солевых системах и построение на основе экспериментальных данных диаграмм состояния, позволяет получать всю информацию о характере взаимодействия исходных солевых компонентов, определять составы продуктов взаимодействия, размеры полей кристаллизации и, тем самым, судить об устойчивости обнаруженных соединений. Выявление этих свойств системы позволяет улавливать тонкие особенности поведения катионов металлов даже очень похожих друг на друга в водных растворах и использовать их при решении тех или иных теоретических и прикладных задач – при разделении их или при получении материалов с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящей работе мелкокристаллический  $\text{LiCoO}_2$  был получен из водных нитратных растворов с использованием в качестве комплексообразователей нитратов аминов. Данным методом были также синтезированы  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  и т.д.

Для выявления характера взаимодействия нитратов кобальта и лития с нитратами аминов нами исследованы фазовые равновесия в тройных водно-солевых системах при двух температурах 25 и 50°C нитрат кобальта (III) (лития) – нитраты пиридина, хинолина – вода. Для раскрытия характера взаимодействия нитрата никеля с нитратами аминов в водных растворах их совместная растворимость при температурах 25 и 50°C изучалась методом сечений. Преимуществом его является то, что все элементы равновесий вплоть до состава твердых фаз могут быть определены путем измерения физического свойства только одной жидкой фазы. При полной количественной характеристике диаграммы состояния тройной водно-солевой системы вышеназванным методом полностью отпадают все операции по отделению твердой фазы от жидкой, а также связанные с этим трудности – выбор и проведение аналитических исследований компонентов.

Как показали экспериментальные данные, все системы относятся к системам с химическим взаимодействием исходных солевых компонентов и диаграммы трехкомпонентных систем описываются полями кристаллизации исходных нитратных солей – нитрата кобальта (лития), нитратов аминов, вновь обнаруженных продуктов взаимодействия и гомогенной областью растворов.

Продукты взаимодействия выделены препаративно. Составы комплексных соединений, установленные графоаналитическим способом, подтверждены химическим анализом. Для идентификации выделенных комплексных соединений были сняты ИК спектры поглощения в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , рентгенограммы на автодифрактометре “STADI-P” (ФРГ) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенограммы были обработаны с помощью программного пакета GSAS. Термографические исследования осуществлялись на дериватографе системы “MOM”. Порошки, полученные после разложения нитратных комплексных соединений, были обожжены в муфельной печи при температуре 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 °С. Седиментационный анализ порошков проводили на лазерном анализаторе размеров частиц “Analysette – 22” фирмы “Fritsh”.

Исследования фазовых равновесий в указанных системах позволили нам синтезировать мелкодисперсный кобальтит лития из водных нитратных растворов с использованием в качестве комплексообразователей нитраты гетероциклических аминов. Об этом свидетельствуют результаты измерения размеров частиц кобальтита лития на приборе SALD-7101. Большая доля частиц с наноразмерами появляется после отжига при 400 °С. Повышение температуры приводит к увеличению размеров частиц до 100 мкм. Синтез с помощью хинолина и с помощью пиридина приводит к образованию частиц с разными элементарными ячейками ( $a=b=2.807(0)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $c=14.069(5)\text{ \AA}$ ,  $\gamma=120^\circ$  и  $a=b=2.817(1)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $c=14.081(8)\text{ \AA}$ ,  $\gamma=120^\circ$  соответственно), что свидетельствует о том, что в данном случае образуется кобальтит лития с разным стехиометрическим составом.



## О механизме влияния кислородно-модифицированных УНТ на кинетику электровосстановления кислорода на платине

**Нечитайлов А.А., Глебова Н.В.**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*

Одной из составляющей комплекса условий, определяющих эффективность топливного элемента, является, как известно, активность электродного материала в соответствующей реакции. Для воздушно-водородного топливного элемента узким местом является катодная реакция восстановления кислорода. Активность электродного материала в этой реакции задает начальную планку эффективности мембранно-электродного блока.

В наших прошлых работах показано, что введение кислородно-функционализированных углеродных нанотрубок в электродный материал на основе платинированной углеродной сажи (Pt/C) приводит к увеличению плотности кинетического тока восстановления молекулярного кислорода, что связано с наличием хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия [1].

Целью настоящей работы явилось исследование причин такого влияния кислородно-модифицированных углеродных нанотрубок на кинетику восстановления молекулярного кислорода.

В работе исследовано влияние концентрации хинонных групп на степень покрытия поверхности платины кислородом –  $\theta$  и кинетическую плотность тока восстановления молекулярного кислорода.

### Образцы:

Исследовали композит, состоящий из Pt/C (E-ТЕК) и углеродных нанотрубок (УНТ) в процессе электрохимического воздействия путем циклирования электродного потенциала. Наличие хинонных групп идентифицировали по циклическим вольтамперограммам материала в растворе серной кислоты по Red-Ox пикам [2].

### Методы измерений:

Образцы исследовали на дисковом стационарном и вращающемся электроде в среде фоновой электролита – 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Потенциалы приведены относительно этого электрода.

Площадь электрохимически активной поверхности платины измеряли по электрохимической десорбции водорода.

Степень покрытия поверхности платины кислородом  $\theta$  вычисляли как отношение заряда, пошедшего на десорбцию кислорода  $Q_{Od}$  (катодная ветвь) за вычетом заряда, пошедшего на восстановление хинонных групп  $Q_{hin}$ , к удвоенному заряду, пошедшему на десорбцию водорода  $Q_{Hd}$ .  $Q_{hin}$  вычисляли по ответному пику на анодной ветви (см. схему на рис).

Плотности кинетических токов восстановления кислорода воздуха измеряли на дисковом вращающемся электроде с использованием соотношений Кауецкого-Левича.

Перед измерениями образцы подвергали многократному циклированию электродного потенциала в диапазоне -150÷1000 мВ со скоростью 50 мВ/с. Циклирование проводили до стабилизации результатов измерения площади электрохимически активной поверхности платины (десорбция водорода).

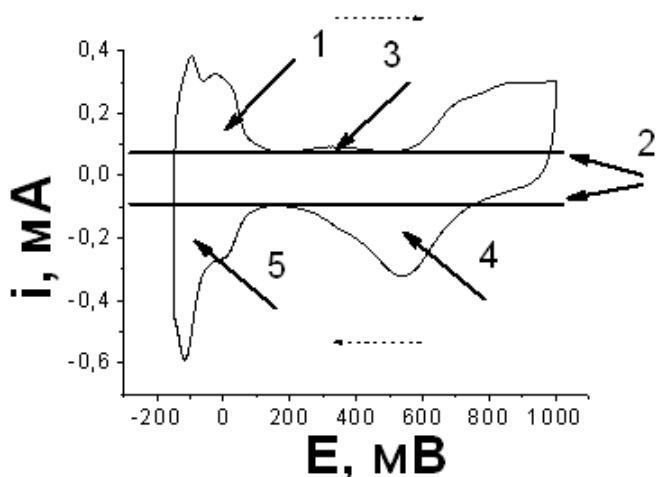


Рисунок - Характерная циклическая вольтамперограмма: 1 – область десорбции водорода; 2 – горизонтальные линии, соответствующие току заряжения ДЭС; 3 – область электроокисления гидрохинонных групп на углеродной матрице; 4 – область десорбции кислорода и восстановления хинонных групп; 5 – область адсорбции водорода. Пунктирными стрелками показано направление изменения потенциала.

Результаты: Композитные образцы с УНТ исследовали в процессе продолжительного электрохимического воздействия путем

циклирования электродного потенциала. При длительном циклировании электродного потенциала увеличивалось количество хинонных групп в образце, о чем свидетельствовало увеличение заряда соответствующего Red-Ox процесса (рис, область 3). Таким образом можно было проследить влияние количества (концентрации) хинонных групп, выраженной через отношение заряда ( $Q_{hin}$ ) к площади активной поверхности платины ( $S_{Pt}$ ), на плотность кинетического тока восстановления кислорода (см. таблицу).

**Таблица** – Изменение характеристик электродного композита Е-ТЕК+УНТ при многократном циклировании электродного потенциала (-150 – 1000 мВ).

N, номер цикла	$Q_{hin}/S_{Pt}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$j_k$ , mA/см <sup>2</sup> (Pt) (восстановление кислорода воздуха, E = 600 мВ)	$\theta$
94	18	0,023	0.42
571	33	0,024	0.39
4736	46	0,032	0.38

Из таблицы видно, что увеличение концентрации хинонных групп приводит к увеличению плотности кинетического тока восстановления молекулярного кислорода. В то же время степень покрытия поверхности платины кислородом  $\theta$  уменьшается.

Таким образом, наблюдается корреляция между концентрацией хинонных групп в электродном материале и эффективностью использования поверхности платины в реакции восстановления кислорода. Можно предположить, что увеличение электрокаталитической активности происходит за счет участия этих групп в общем электрохимическом процессе, что способствуют уменьшению степени покрытия поверхности платины адсорбатами и увеличению эффективной электрокаталитической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ: Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам; Грант Президента РФ - НШ-3008.2012.2.

#### Литература

- [1] Глебова Н.В., Нечитайлов А. А., Гуринов В.Н. Особенности электровосстановления кислорода на нанокompозите платинированная углеродная сажа – функционализированные углеродные нанотрубки // ПЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 14. С. 32-38
- [2] de Bruijn F.A., Dam V.A.T., Janssen G.J.M. // FUEL CELLS 08. 2008. N. 1. P. 3–22

## ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ

**Баклан В.Ю.**

*Научно-исследовательская лаборатория топливных элементов Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, ул. Довженко-7А, Одесса 65058, Украина, E-mail: [v\\_baklan@ukr.net](mailto:v_baklan@ukr.net); v\_baklan@mail.ru*

Преимуществом высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) по сравнению с низкотемпературными водородно-кислородными топливными элементами (ТЭ) является то, что в них можно использовать вместо чистого кислорода из баллона - кислород воздуха, а вместо водорода - природный газ, метан, пропан, метанол, этанол, окись углерода, отходы сельскохозяйственного производства - биогаз, продукты газификации растительного сырья.

Главной составной частью и самым стойким твердым электролитом в ТОТЭ является двуоксид циркония, полученный из отечественного сырья - обогащенной руды Вольногорского горно-металлургического комбината (Днепропетровская область, Украина) методом химического осаждения, легированный 5-10-мол. % оксидами иттрия или скандия или на основе тройного оксида с редкоземельным металлом – церием (1-мол. %).

Формулы изготовленных электролитов:  $(ZrO_2)_{0,9}-(Y_2O_3)_{0,1}$ ;  $(ZrO_2)_{0,9}-(Sc_2O_3)_{0,1}$ ;  $(ZrO_2)_{0,89}-(Sc_2O_3)_{0,1}-(CeO_2)_{0,01}$ .

Мы получали электролит таким способом: циркониевый концентрат в виде порошка помещали в тигель с расплавленным в незначительном количестве воды NaOH, смесь доводили при 150-160° С до пастообразного состояния и отжигали в муфельной печи два часа при 600° С. Потом смесь охлаждали, розминали, выщелачивали горячей водой и растворяли в соляной кислоте – HCl. Полученный осадок  $ZrOCl_2$  растворяли в воде, добавляли стабилизатор – хлористый итрий или хлористый скандий, потом эту смесь нейтрализовали аммиаком, отфильтровывали гидроксиды, высушивали и отжигали при 1000° С до получения оксидов циркония и стабилизатора, после чего использовали в качестве электролита в ТОТЭ. Порошок электролита из оксида циркония, легированного 10-мол. % оксидом скандия и 1-мол. % оксидом церия -  $(ZrO_2)_{0,89}-(Sc_2O_3)_{0,1}-(CeO_2)_{0,01}$  имеет самую высокую стабильность и ионную проводимость, поэтому мы на нем в дальнейшем остановились - этот электролит был назван – UKR [1].

Высокая температура и окисляющая атмосфера в ТОТЭ создают существенные трудности в выборе материалов анода и катода. Опыт лаборатории топливных элементов показывает, что главный интерес представляют электроды, сделанные из пористых оксидных материалов с высокой электронной проводимостью. Для вышеназванного электролита использовали анод -  $Ni-ZrO_2$ , так как практика показывает, что для долгосрочного срока службы ТОТЭ необходимо использовать анод, содержащий никель, чтобы в процессе рабочего режима проходило его восстановление в атмосфере водорода, а в качестве катода использовали перовскит лантана, стронция и марганца -  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ .

Анод изготавливали несколькими способами:  $Ni_2O_3 + TOЭ$ ;  $Ni(NO_3)_2 + TOЭ$ ;  $Ni(COOH)_2 + TOЭ$ ,  $Ni(CO_3) + TOЭ$ ,  $Ni(OH)_2 + TOЭ$ , где TOЭ - оксид циркония, легированный оксидом иттрия, скандия и церия в соотношении с соединениями никеля 1:1 с последующим спеканием при 1000°С.

Сначала анод прессовали в виде диска из смеси оксида никеля или его солей (62 в. %) и TOЭ (38 в. %) с помощью связующего стеарино-бутадиенового латекса в этаноле, тщательно перемешивали, высушивали и термообработывали перед прессованием, потом спекали, но анод не был прочным, поэтому мы перешли на соотношение- 50 в.% на 50 в. %, а в качестве связующего использовали раствор поливинилового спирта. Давление прессования - 5-7 т/см . После прессования проводили спекание образцов при температуре 1000° С на воздухе.

В качестве катодных катализаторов в лаборатории проводились исследования серебра, платины, палладия и сложных оксидов типа перовскитов. Необходимо отметить, что серебро,

платина и палладий, которые являются высокоактивными катализаторами реакции ионизации кислорода, в ТОТЭ имеют недостаточную стабильность по причине выпаривания этих металлов при высоких температурах.

Синтез катодного материала на основе перовскита  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , который широко используется в ТОТЭ, проводился из смеси растворов нитратов лантана, стронция и марганца, взятых в определенном соотношении. В смесь растворов добавляется яблочная кислота в молярном соотношении 3:2 (для образования комплексных соединений в виде гомогенной фазы). Смесь высушивается при перемешивании и выдерживается при  $300^\circ\text{C}$  для разложения органической составляющей. Затем полученный материал размельчают и выдерживают при  $800^\circ\text{C}$  (6 часов) и  $900^\circ\text{C}$  (6 часов) для формирования перовскитной фазы, а для появления стабильности фазы - при  $1200^\circ\text{C}$  (1 час) [2].

ТОТЭ будут в ближайшее время конкурентоспособны на рынке малой и средней энергетики, тем более что, кроме электроэнергии, они могут снабжать потребителя высокопотенциальным теплом. Сейчас во всем мире ведется интенсивная работа в области теоретических и прикладных исследований с целью создания надежных и эффективных энергоустановок на основе керамических ТОТЭ. Хотя они пока достаточно дорогостоящие, во всем мире уже созданы и работают такие электростанции мощностью в сотни мегаватт. Что касается Украины, то она относится к ресурсодефицитным странам, при этом в производстве используются устаревшие технологии, что обуславливает кризисные явления в экономике и существенно влияет на экологическую ситуацию в большинстве регионов Украины.

Научно-исследовательские и технологические работы практически очень ограничены (несмотря на очевидность преимущества технологий топливных элементов), выделение денег минимальное, потому необходимо объединение усилий украинского общества против истинного снижения загрязнения окружающей среды вредными веществами, которые образуются при работе тепловых станций и двигателей внутреннего сгорания.

Объединивши усилия ученых и инженеров Украины для поиска и разработки новых экономических и экологически безопасных технологий прямой генерации электрической и тепловой энергии из углеводородов при активном принятии топливных элементов как способа эффективного и экологически безопасного их использования – все это привлечет внимание украинских промышленников и финансистов к новой технологии генерации энергии для использования ее в промышленности, в быту, медицине и в транспортных средствах. Надеемся, что ситуация изменится уже в ближайшее время и ТОТЭ могут стать отличной альтернативой для автономного энергообеспечения домов с мини электростанциями (домашняя малая энергетика), а также использоваться в электромобилях и ТЭ станут мечтой, которая еще может исполниться в Украине.

#### Литература

1. Макордей Ф.В., Михайленко В.Г., Васильев А.Д., Баклан В.Ю., Колесникова И.П., Щадных Н.М. Способ изготовления электролита для высокотемпературного циркониево-керамического топливного элемента. Пат. Украины UA № 46865 от 11.01.2010. Заявл. 30.06.09.
2. . Баклан В.Ю., Хитрич В.Ф., Васильев А.Д. Твердооксидный топливный элемент // Сб. научн. тр. VII Международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” под ред. Проф. Казаринова И.А. – Саратов: изд-во Саратов. Ун-та, 2008. - С. 28-29.

## Изменение состава и физико-химических свойств щелочного электролита в процессе анодного растворения алюминия в воздушно-алюминиевых топливных элементах.

**А.З. Жук, Б.В. Клейменов, В.П. Захаров, А.Ю. Чурсин,**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 125412, г. Москва, Ижорская ул. 13/2  
mail:zakharovvp@yandex.ru*

Доклад посвящен одной из проблем связанных с разработкой автономного электрохимического генератора на основе воздушно-алюминиевых топливных элементов (ВА ЭХГ).

Среди большого разнообразия химических источников тока ВА ЭХГ выгодно отличаются по ряду параметров: простотой конструкции, низкой ценой на энергоноситель (алюминий). Другим важным достоинствам таких источников тока являются их высокие удельные энергетические характеристики (до 800 Вт·ч/кг) [1, 2]. Алюминий, имеющий высокую энергоемкость и электрохимическую активность, обуславливает перспективность его использования в качестве энергоносителя в источниках электрической энергии электромобилей.

Чрезвычайно важным для эксплуатации воздушно-алюминиевых ЭХГ является фазовая однородность щелочного электролита. Однако образующиеся в результате реакций окисления алюминия алюминаты натрия приводят не только к загущению электролита, но и к выпадению осадка. Это в значительной степени ухудшает качество электролита и затрудняет эксплуатацию ЭХГ. С целью создания условий для получения в процессе разряда ВА ЭХГ достаточно устойчивого электролита были исследованы процессы изменения состава электролита в зависимости от его начальной концентрации.

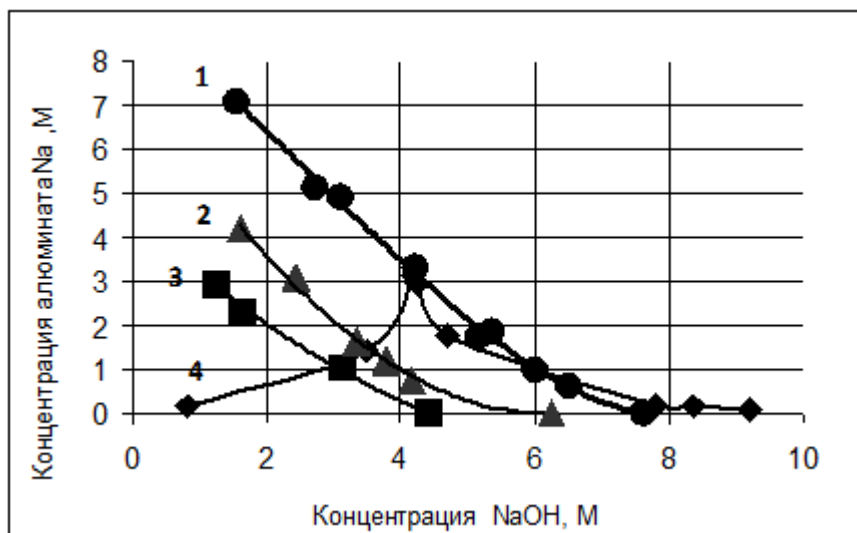


Рис. 1. Накопление алюминатов натрия в щелочных электролитах с начальной концентрацией NaOH: 4.5 (3). 6.1 (2) и 7.8 (1) М, в процессе разряда воздушно-алюминиевого элемента. Изотерма растворимости алюминатов натрия при температуре 60°C (4).

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по изменению концентрации основных компонентов щелочного электролита с начальными концентрациями NaOH 4.5, 6.1 и 7.8 М в процессе электрохимического окисления алюминия. В целом, характер изменения зависимостей концентрации NaOH, алюминатов натрия, и соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), образующихся в процессе электрохимического растворения алюминия похожи. По мере растворения алюминия, происходит уменьшение концентрации щелочи, расходуемой на образование алюминатов Na, и происходит естественное увеличение концентрации последних. В процессе электрохимического растворения алюминия с начальной концентрацией электролита 4.5 М NaOH даже небольшая емкость разряда существенно изменяет электролит по своему составу. Раствор начинает соответствовать уже точке выше левой оси изотермы равновесия и переходит в неравновесное

состояние и начинает разлагаться с выпадением в осадок  $Al(OH)_3$ . Разложение такого раствора в статических условиях продолжается до тех пор, пока концентрация алюмината натрия в нем не станет равновесной (то есть раствор по своему составу будет соответствовать точке на левой ветви изотермы). При повышении концентрации щелочного электролита до 6,1 М момент выпадения осадка (декомпозиция электролита) наступает при более высокой ёмкости разряда (350 А\*ч) и дальнейший разряд элемента становится невозможным из-за высокой вязкости электролита, обильного выпадения осадка и достижения критически низких токовых характеристик. При концентрации электролита 7,8 М выпадение осадка не наблюдалось до ёмкости разряда 600 А\*ч.

Приведенные результаты исследования свидетельствуют о том, что физические свойства, термодинамическая устойчивость щелочных электролитов, содержащих алюминаты натрия, зависят от концентрации щелочи, количества алюминатов натрия и образующейся соды, и в значительной степени определяют электрохимические характеристики воздушно-алюминиевых топливных элементов.

#### **Литература**

1. Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И. и др. Алюмоводородная энергетика / Под ред. А.Е. Шейндлина. –М.: ОИВТ РАН, 2007. – 278с., 278 с.
2. Перченков А.В., Попов В.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов воздушно-алюминиевых химических источников тока // Технология металлов, 2000, №1, С. 2.

Выращивание и исследование монокристаллов диоксида циркония,  
стабилизированного оксидом скандия.

**М.А.Борик<sup>1)</sup>, М.А.Вишнякова<sup>1)</sup>, Е.Е.Ломонова<sup>1)</sup>, В.А.Мызина<sup>1)</sup>, В.А.Панов<sup>1)</sup>,  
А.А.Соболь<sup>1)</sup> В.Г. Артемов<sup>1)</sup>, С.П. Лебедев<sup>1)</sup>, Н.В. Пеньков<sup>2)</sup>, А.А. Волков<sup>1)</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН РАН, 119991, Москва, ул.Вавилова, д.38*

<sup>2</sup>*Институт биофизики клетки Российской академии наук (ФБУН ИБК РАН). 142290,*

*Пушино М.О., ул. Институтская, 3.*

*mail: [lomonova@lst.gpi.ru](mailto:lomonova@lst.gpi.ru)*

Среди материалов для электролитических мембран наибольшее внимание в настоящее время привлекают материалы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидами скандия и церия (или иттрия) в разных концентрациях, что позволяет снизить толщину несущего элемента- твердого электролита от 100-150мкм до 20-30 мкм, улучшив таким образом тепловые и электро-физические характеристики.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности выращивания монокристаллов методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Для этого на высокочастотной установке «Кристалл 407» были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов в широком диапазоне составов с содержанием оксида скандия от 3.5 до 13 мол.% и оксида иттрия (или оксида церия) от 0,5 до 1 мол%. Разработана методика выращивания кристаллов, подобраны режимы плавления и кристаллизации. Исследована зависимость размеров и качества полученных кристаллов от состава исходной шихты и режимов синтеза в расплаве.

Определена область составов, позволяющих выращивать монофазные, однородные кристаллы, размеры которых делают их пригодными для практических применений.

Определен химический и фазовый состав, микроструктура ростовой поверхности кристаллов, некоторые их физико-химические характеристики.

Оценка величины и характера проводимости проводилась методом радиочастотной импеданс-метрии и бесконтактной гигагерцовой-терагерцовой спектроскопии. Во втором случае использовалась техника диэлектрических измерений 1) на базе частотно перестраиваемых ламп обратной волны и 2) нелинейной оптической спектроскопии с временным разрешением (TDS). Для всех исследованных образцов в интервале температур 300-1000 К и на частотах вплоть до 3 ГГц найдено классическое для ионных проводников аррениусовское частотно-температурное поведение проводимости с энергией активации порядка 1 эВ. При этом зарегистрирована заметная разница (на порядки и в разы, соответственно, для низких и высоких частот) абсолютной проводимости образцов, позволяющая осуществить отбор образцов, перспективных для дальнейших исследований. Широкое частотно-температурное окно проведенных измерений открывает возможность моделирования полученных данных с целью нахождения специфических для цирконатов закономерностей формирования условий проводимости и выработки оптимальных технологий роста кристаллов с нужными свойствам.

## Self-humidifying platinum- Nafion composite membranes for PEFCs

**E. Sanginov<sup>1</sup>, E. Zolotukhina<sup>1</sup>, Yu. Dobrovolsky<sup>1,2</sup>, D. Shaposhnikov<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Academica Semenova pr, 1, 142432, Chernogolovka, Russia*<sup>2</sup>*Co Ltd "AT Energy"  
mail: sanginov@icp.ac.ru*

Nafion membrane is widely used as a polymer electrolyte membrane in low temperature fuel cells because of its high proton conductivity. The conductivity of such membrane is strongly depended on humidity. That is why the water loss during the operating conditions of PEFC represents a principal problem of Nafion application. This negative effect can be diminished at first via decreasing of membrane thickness or via its modification with inorganic compounds. Incorporation of platinum particles to membrane previously was used for catalytic process realization between hydrogen and oxygen passing through membrane [1,2]. Incorporation of platinum was performed by reduction of liquid Nafion in platinum ionic form. The goal of our work was to modify solid thin membrane Nafion 212 with platinum particles and investigate its proton conductivity in various humidity conditions.

In this work we try to obtain platinum nanoparticles inside solid Nafion 212. Synthetic procedure was realized via chemical deposition of Pt as it was described in our previous work [3] and consisted two steps: ion exchange saturation of membrane from platinum precursor solution and following reduction of platinum counterions by NaBH<sub>4</sub>. Membrane (~1 cm<sup>2</sup>) conductivity was tested in ElectroChem cell with carbon paper backing layers by means of impedance spectroscopy technique at the room temperature and in the temperature range from -20 to +80 °C. The humidity of air flow retained on the constant level (0, 32, 75, 100RH) by help of various hydrostats.

After reduction of membrane in platinum ionic form the content of platinum was about 0.2%. This value was determined via two different procedures: gravimetric analysis and UV-visible spectroscopy of platinum precursor solution before and after contact with membrane at the saturation stage of synthesis. The measurements of membrane resistance shown that the values of proton conductivity of non-modified and platinum-modified membranes are practically identical in the case of high humidity (75 and 100 RH). It means that there are no geometrical restrictions for proton transport occurs due to platinum incorporation. With decreasing of humidity the conductivity of platinum-modified membrane is two times higher than that for non-modified one.

In the case of flowing gases (H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) through the electrochemical cell the influence of Pt particles on conductivity of membrane in low humidity conditions was not revealed. On the contrary, in "stop-flow" mode of gases currents the proton conductivity Pt-Nafion increases more than ten times due to catalytic reaction between gases penetrating into membrane on the surface of platinum particles.

**References**

- [1] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori "Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, vol.143, N12, pp.3847-3852 (1996).
- [2] P.C. Lee, T.H. Han, D.O. Kim, J.H. Lee, S.J. Kang, C.H. Chung, Y. Lee, S.M. Cho, H.G. Choi, T.Kim, E. Lee, J.D. Nam "In situ formation of platinum nanoparticles in Nafion recast film for catalyst-incorporated ion-exchange membrane in fuel cell applications", *J. of Membrane Sci.*, vol.322, pp.441-445 (2008).
- [3] E.V. Zolotukhina, T.A. Kravchenko "Synthesis and kinetics of growth of metal nanoparticles inside ion-exchange polymers", *Electrochem. Acta*, vol.56, N10, pp. 3597-3604 (2011).



Size effect in Pt/CNF composite materials for H<sub>2</sub> potentiometric sensors.**E.V. Gerasimova, A. A. Belmesov, E, V. Zolotukhina, Yu. A. Dobrovolsky**

*Institute of problems of chemical physics of RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,  
Akademika Semenova pr., 1  
mail: lyramail@mail.ru*

Information about composition of gas phase and specially about concentration of detrimental impurities is usually needed for work optimization of modern devices and to maintain the purity of environment. The principle problem in this case is the determination of concentration of carbon monoxide and hydrogen because of toxicity of CO and explosion hazard of H<sub>2</sub>. That is why the development of high-effective real-time sensor devices is so important.

Electrochemical sensors response to gas phase composition changes due to electrochemical reactions occur on interface working electrode/electrolyte. Such type of sensors is referred to potentiometric sensors with possibility to choose the selective electrocatalyst for working electrode.

In this work we study the influence of platinum clusters size on operating efficiency and sensitivity of platinum/carbon materials as potentiometric sensors of H<sub>2</sub> and CO.

As a platinum clusters carrier were chosen carbon nanofibers (CNF) with diameter 100-200 nm. Deposition of platinum clusters was realized by reduction H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> with ethylene glycol in conditions of microwave treatment. Clusters size was determined by XRD and TEM analyses. Synthetic procedure of Pt/CNF catalysts was described in details in [1]. Electrocatalysts with platinum content from 4% to 61 wt % and with average size of Pt particles from 1 nm to 2.6 nm were used as an electrode material of sensors.

Investigation of sensor behaviours was studied in electrochemical cells:

Working electrode (WE) | Solid-state electrolyte (SSE) | Reference electrode (RE)

Synthesized composite materials were used as WE, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O played the role of proton-conductive SSE and PbO<sub>2</sub> was used as RE. Such sensors were tested in gas mixtures with 400-4000 ppm of H<sub>2</sub> and/or CO.

In H<sub>2</sub>-containing atmosphere the dependence of potential (emf),  $E$ , of investigated sensors on H<sub>2</sub>-concentration is semi-logarithmic in the whole range of analyzed concentration,  $c$ , (Eq. 1):

$$E = E_0 + K \cdot \lg[c], \quad (1)$$

where  $K$  is an empirical coefficient.

Reproducibility of obtained data by repeated measurements of identical concentration is very high ( $R^2 > 0.99$ ). The slope of sensor potential dependence on logarithmic concentration (Eq. 1) varied from 42 to 116 mV. Moreover, there is a dependence on composition of working electrode notable on the size of platinum clusters. It should be mentioned, that the obtained slope (table 1) is not even close to theoretical slope of hydrogen oxidation reaction (59 mV). Such behaviour can be explain with possibility of several competitive electrochemical reactions, e.g. hydrogen oxidation and oxygen reduction. In this case the potential of working electrode is compromise.

As follows from the analysis of potential-concentration dependences for H<sub>2</sub> and CO sensors in air all investigated materials showed sufficient sensibility. Pt/CNF electrocatalyst with clusters size 2.1 nm has the highest sensibility. However, in the inert argon atmosphere with CO the platinum is quickly poisoned.

In conclusion it should be noted, that potentiometric sensors Pt/CNF | (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O | PbO<sub>2</sub> type can be used for H<sub>2</sub> and CO concentration detection in air. The sensitivity of such sensors shows direct dependence on size of platinum particles in electrocatalyst.

Table 1: Electrocatalysts Pt/CNF Characteristics and Parameters of Equation (1) in H<sub>2</sub>-Air Atmosphere

Platinum content, wt %	Platinum surface in CO-method, S <sub>CO</sub> , m <sup>2</sup> /g	Platinum surface in H <sub>2</sub> -method, S <sub>H</sub> , m <sup>2</sup> /g	Platinum geometrical surface, by TEM, S <sub>TEM</sub> , m <sup>2</sup> /g	Average size of Pt clusters by TEM, nm	Average size of Pt clusters by XRD, nm	Slope in Eq. (1), -K, mV	-E <sub>0</sub> , mV
4	30	55	250	1.0	-**	42,3	718
7	90	105	120	2.1	2.5(40°)	116,5	950
23	90	100	155	1.7	2.3(40°)	74,8	782
49	30	30	85	2.4	3.4(67°)	72,5	826
61	40	50	70	2.6	3.7(67°)	70,3	724

\*\* - Pt reflection and background noise are commensurable.

*This work is supported by RFBR (№ 12-03-00797).*

#### References

- [1] Gerasimova E. V., Bukun N. G., Dobrovolsky Y. A. "Electrocatalytic properties of the catalysts based on carbon nanofibers with various platinum contents", *Russian Chemical Bulletin*, vol. 60(6). pp. 1045-1050, (2011).

Синтез и свойства пленок протонного электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ **А.Ю.Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, Панкратов А.А.***Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Екатеринбург  
тел: (8-343) 362-3137, факс: (8-343) 374-5992, эл. почта: a.stroeва@ihte.uran.ru*

В настоящее время в качестве альтернативных источников энергии активно разрабатываются твердооксидные топливные элементы для пониженных температур, работающие на водороде. В таких устройствах электролитный слой должен обладать достаточно высокой протонной проводимостью при относительно низких температурах. Применение тонкопленочных протонных электролитов может стать наиболее эффективным решением данной проблемы.

Целью нашей работы было изучение процессов формирования и свойств пленок протонного электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$  (далее LSS), полученных на различных субстратах простым методом окунания в спиртовой раствор нитратов скандия, лантана и стронция (0.02 - 0.08 г/мл) или методом центрифугирования с последующей термообработкой в обоих случаях. Толщина пленок варьировалась повторением операций нанесения.

Метод окунания оказался менее эффективным для получения однородных пленок; центрифугирование давало хорошие результаты. Пленки наносили на керамику  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\alpha}$  различной пористости, на монокристаллические и поликристаллические подложки электролита  $\text{ZrO}_2$ -8мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ), на монокристаллы алюмо-иттриевого граната, на платиновые пластинки. На монокристаллах наблюдали эпитаксиальное покрытие субстрата пленкой, в то время как на поликристаллических образцах пленочный слой получался только на тщательно отполированных поверхностях. Исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии морфологии пленок LSS, выращенных на монокристаллах YSZ, показало, что их микроструктура зависит от концентрации исходного раствора, режима термообработки и метода нанесения. Термообработки при 1100°C (1 ч) дают пленки с размером зерна 50-100 нм. Увеличение длительности термообработки приводит к росту зерен до тех пор, пока

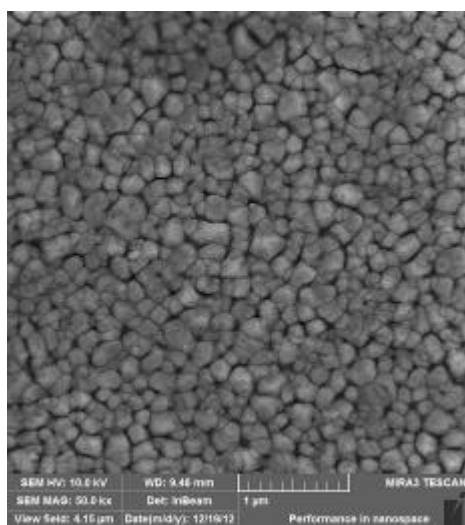


Рис. 1. Фотография крупнозернистой пленки LSS, нанесенной методом центрифугирования на монокристалл алюмо-иттриевого граната, x 50 000 раз

латеральный размер зерна не станет равным толщине пленки. Особый интерес представляли исследования по нанесению пленок протонного электролита на поликристаллические подложки электродного материала  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\alpha}$  различной пористости. Итогом стала разработка метода получения сплошных пленок на пористых подложках (пористость до 10%).

**Благодарности:**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-4462.2013.3, а также при частичной поддержке РФФИ, грант №12-08-31168 и проекта №12-С-3-1016 Президиума УрО РАН «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов».

## Влияние оксида железа на структуру и свойства протонного электролита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$

**А.Ю.Строева<sup>1</sup>, В.П. Горелов<sup>1</sup>, А.В. Кузьмин<sup>1</sup>, В.Г. Пономарева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup> *Институт химии твердого тела и механохимии, СО РАН, Новосибирск  
тел: (8-343) 362-3137, факс: (8-343) 374-5992, эл. почта: [a.stroeva@ihte.uran.ru](mailto:a.stroeva@ihte.uran.ru)*

Интерес к протонпроводящим оксидам обусловлен, прежде всего, перспективами их использования в различных электрохимических устройствах (топливные элементы, электролизеры, конвертеры, сенсоры и т.д.). Протоны в таких соединениях появляются при растворении паров воды из газовой фазы. При этом ионы кислорода, попадая в оксид, заполняют кислородные вакансии, а протоны образуют группы  $(\text{OH})^-$ . Кислородные вакансии, необходимые для растворения водорода в перовскитах типа  $\text{ABO}_3$  создаются за счет введения акцепторных примесей. Механизмы переноса и дефектообразования этих материалов достаточно сложны и для их анализа используются разнообразные экспериментальные и теоретические методы.

В настоящее время у многих перовскитоподобных оксидов обнаружена высокая объемная протонная проводимость при температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  (например, на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$  и т.п.), при этом общая проводимость их остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, которое зачастую на 1-3 порядка превышает величину объемного сопротивления зерен, что ставит серьезные препятствия на пути их использования. Для решения данной задачи в мире проводится поиск новых высокопроводящих материалов, а также совершенствование методики синтеза известных, при этом варьируются исходные реагенты, температурный режим спекания, применяется механоактивация реагентов и пр. Но для целенаправленного решения требуется установление причин, определяющих высокую величину межзеренного сопротивления, т.е. знания конкретной физической модели межзеренных границ (модели интерфейсной проводимости).

Введение спекающих добавок, в частности, оксида железа способствует уплотнению границ зерен, а также может привести к образованию на этих границах высокопроводящих фаз на основе  $\text{LaFeO}_3$  или  $\text{SrFeO}_3$ . Эта же добавка может привести и к формированию материала с протонно-электронной проводимостью для мембран.

Цель данной работы – синтез и исследование протонпроводящего материала  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ , легированного  $\text{FeO}_{1.5}$  в виде  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95+x}\text{FeO}_{1.5}$  и в качестве допанта в подрешетке скандия в виде  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.95}$  (в обоих случаях  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 15$  масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ).

Синтез указанных выше материалов был осуществлен методом сжигания с использованием этиленгликоля в качестве органического горючего. Аттестация материалов приведена методами РФА и СЭМ с микроанализом. Все составы с добавкой оксида железа сверх стехиометрии имели структуру типа перовскита с орторомбическими искажениями (рис.1); но уже добавка 1 масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$ , по данным СЭМ, приводит к обменному вытеснению скандия из решетки перовскита с образованием отдельной фазы. При втором типе допирования введение 5 масс.% и более добавки оксида железа в подрешетку скандия  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.9}$  делает структуру более высокосимметричной.

Измерения электропроводности исследуемых материалов четырехзондовым методом в интервале  $900-500^\circ\text{C}$  в окислительной и восстановительной атмосферах и методом импеданса на воздухе показали, что на изотермах проводимости наблюдается минимум, т.е. введение оксида железа вначале приводит к понижению уровня проводимости, а начиная с 1 масс.%  $\text{FeO}_{1.5}$  на воздухе и нескольких процентах в восстановительной атмосфере,

проводимость повышается (рис. 2). При этом меняется характер проводимости, что подтверждают зависимости ее от  $pO_2$ . Обусловлено это влиянием оксида железа на граничнозеренное сопротивление.

По результатам анализа Мёссбауэра железо в образцах LSSF находится в двух степенях окисления:  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ . При малом содержании железа (1 масс.%  $FeO_{1.5}$ ) реализуется преимущественно  $Fe^{4+}$ , подтверждая известный факт, что решетка перовскита склонна стабилизировать высшие степени окисления катионов. С ростом содержания железа концентрация  $Fe^{4+}$  в образцах уменьшается, а концентрация  $Fe^{3+}$  возрастает.

Подробное обсуждение различий в свойствах материала  $LaScO_3$  в зависимости от введения добавки  $FeO_{1.5}$  двумя разными способами будет нами приведено в докладе.

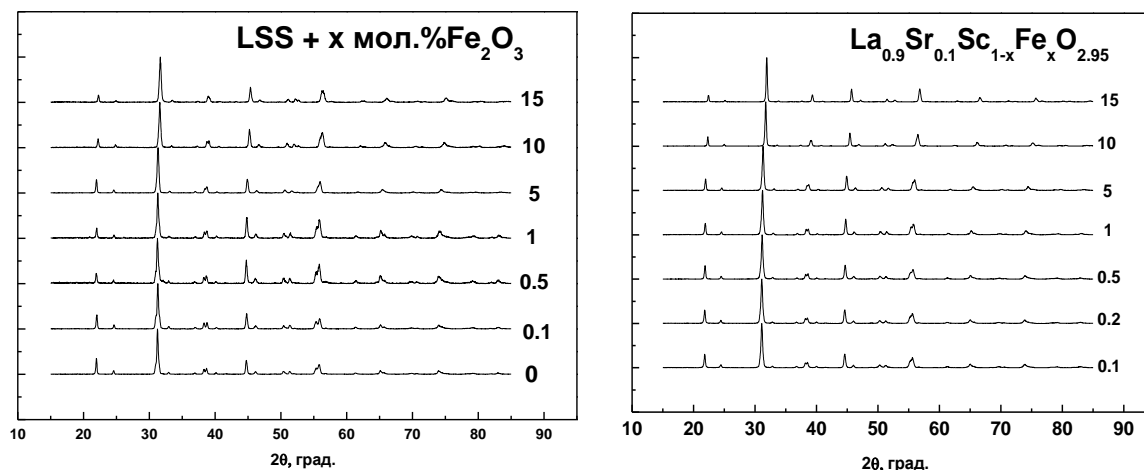


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95+x}FeO_{1.5}$  и  $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{1-x}Fe_xO_{2.95}$  (где  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 15$  масс.%)

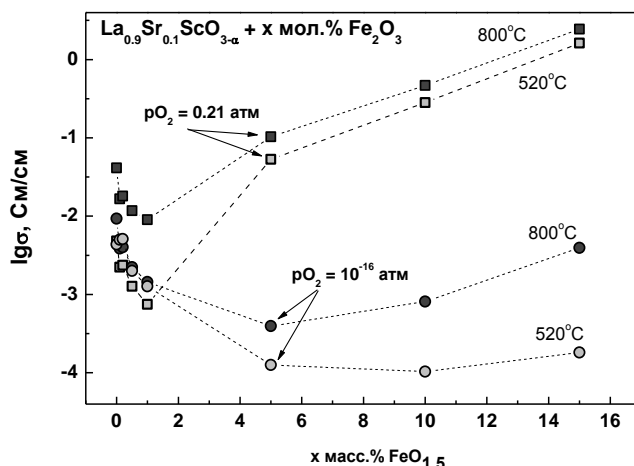


Рис. 2. Изотермы проводимости LSSF в окислительной ( $pO_2 = 0.21$  атм) и восстановительной атмосфере ( $pO_2 = 10^{-16}$  атм) при температурах 800 и 520°C и  $pH_2O = 3.2$  кПа.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН №12-С-3-1016 «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов», а также при частичной поддержке РФФИ, грант №12-08-31168.