

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ СО РАН

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА:
ПРОЦЕССЫ, МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ»**

Первая школа молодых ученых

18-20 октября 2021

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск 2021

УДК 444.6

ББК 24.57

Ответственный редактор
д-р хим. наук *Т. П. Шахтинейдер*

Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии : Первая Школа молодых ученых : Тез. докл. / Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск, 2021. – 73 с.

В сборнике представлены тезисы докладов Школы молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии».

Для широкого круга специалистов, работающих в области физики, химии, химического материаловедения и химической технологии.

При поддержке:
Российского научного фонда (проект № 21-79-30051),
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

© Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН, 2021

Школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» проводится по инициативе Института химии твердого тела и механохимии СО РАН с 2021 года.

Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» планируется местом обсуждения современного состояния и перспектив исследований в актуальных областях энергетики, химии твердого тела и материаловедения.

Основная проблематика школы:

- Закономерности физико-химических процессов в химических источниках тока;
- Новые материалы для энергетики, включая наноразмерные и композиционные;
- Теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока;
- Технологии изготовления химических источников тока.

Спонсоры конференции:



Российский
научный
фонд

Российский научный фонд

МИКРОТРУБЧАТЫЕ ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

А.П. Немудрый

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: nemudry@solid.nsc.ru*

Сокращение запасов традиционных энергоресурсов, экологические проблемы и связанные с ними климатические изменения делают очень актуальными задачи повышения энергоэффективности и энергосбережения. Одним из наиболее перспективных решений является создание топливных элементов, которые эффективно (КПД ~ 60–80%) преобразуют водород (или углеводородное топливо) в электричество, минуя неэффективные процессы сгорания. Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются возможность замены дорогой платины оксидами со смешанной ионной и электронной проводимостью, а также использование различных видов топлива, в том числе природного газа и биогаза. Конструкции ТОТЭ делятся на планарные, трубчатые, сегментные, блочные, монолитные и др. Планарные ТОТЭ считаются более эффективными при создании стационарных установок большой мощности (> 1 кВт). Однако для военной и бытовой техники, различных гаджетов необходимы портативные генераторы (10Вт -1кВт), для которых важными параметрами являются скорость пуска ТОТЭ, устойчивость к термоциклированию и электрической нагрузке. Этим требованиям удовлетворяют микротрубчатые ТОТЭ.

В докладе представлены результаты разработки микротрубчатых ТОТЭ с несущим анодом и их характеристики (см. рисунок 1).

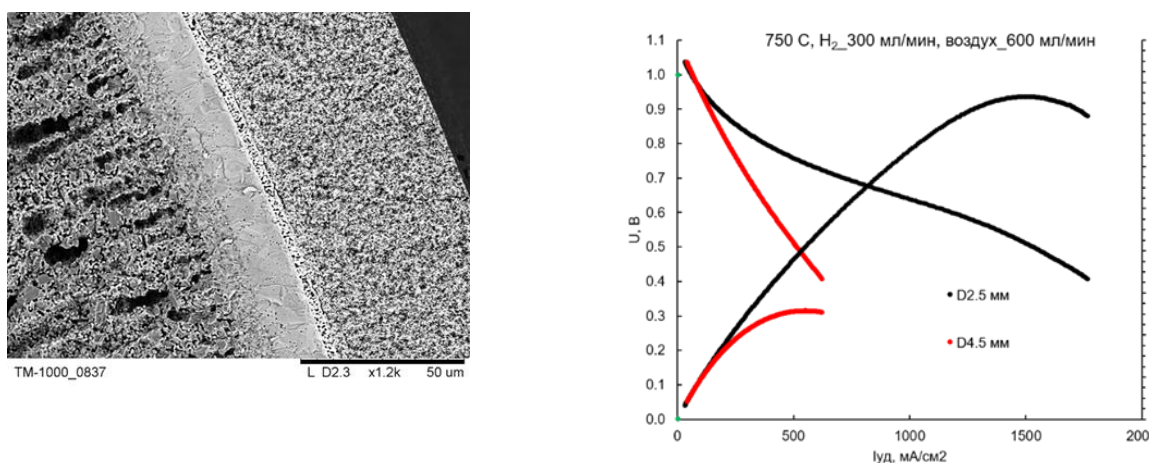


Рисунок 1 – Микроструктура МТ ТОТЭ и его вольтамперные характеристики.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОТЭ ИЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.А. Собянин, С.Д. Бадмаев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: sukhe@catalysis.ru

В настоящее время энергоустановки на основе топливных элементов рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электрической энергии. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) считаются наиболее перспективными среди известных электрохимических генераторов благодаря высоким показателям КПД, отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа. Известно, что получение водородсодержащего газа из кислородсодержащих органических соединений, таких как метанол, муравьиная кислота (МК), диметиловый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ) привлекает значительное внимание исследователей и инженеров [1-3]. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционным углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей соединений серы, которые являются ядом для большинства металлических катализаторов, делают эти соединения весьма многообещающими источниками водорода для разработки компактных энергоустановок на базе ТОТЭ.

В докладе обсуждаются достижения в области каталитических процессов превращения (разложение, паровая, воздушная и паровоздушная конверсия) кислородсодержащих органических химии C1 в водородсодержащий газ. На основе полученных экспериментальных данных показаны преимущества и недостатки процессов и катализаторов, даны рекомендации к их использованию.

Список литературы

1. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 166-167. – P. 535-543.
2. Badmaev S.D., et.al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – Iss. 49. - P. 26188-26195.
3. Badmaev S., Sobyenin V. // Energies. – 2020. – V. 13. – Iss. 14. – P. 1-10.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

Актуальность создания оксидных материалов с протонной проводимостью обусловлена возможностью создания эффективных и экологичных устройств на их основе, таких как топливные элементы, газовые сенсоры, электролизеры, приборы дозированной подачи водорода и водяного пара и т.д. Применение протонпроводящих электролитов при создании твердооксидных электрохимических устройств позволяет безболезненно снизить рабочую температуру, т.к. процесс переноса протона имеет существенно меньшие энергии активации, а также увеличить эффективность использования топлива и существенно упростить конструкцию. Все эти факторы делают протонно-керамические электрохимические устройства привлекательными в плане коммерциализации, а протонпроводящие оксиды – популярными объектами исследований.

Важная материаловедческая задача в процессе развития электрохимических устройств – оптимизация свойств твердого электролита, основными требованиями к которому являются термическая и химическая стабильность, механическая прочность в рабочих условиях, а главное – высокая ионная проводимость.

В докладе представлен обзорный анализ литературных данных и авторские экспериментальные исследования физико-химических свойств оксидов с протонной проводимостью. Приведены основные модели дефектообразования и переноса заряда, проведен сравнительный анализ наиболее перспективных типов протонпроводящих оксидных материалов. Рассмотрены закономерности наличия высокой протонной проводимости в оксидах и ряд факторов, обеспечивающих высокий уровень электролитических свойств и стабильность материалов в рабочих условиях.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

П.В. Снытников

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.

Борескова СО РАН», пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

В основе происходящей сейчас смены ресурсно-сырьевого и технологического уклада, отождествляемого с четвертым энергопереходом, лежит использование возобновляемых ресурсов наряду с применением электрохимических и каталитических технологий. Возобновляемая энергетика зачастую ассоциируется с технологиями производства, хранения и потребления водорода, как основного энергоносителя, позволяющего утилизировать энергию, вырабатываемую солнечными, гидро- и ветряными электростанциями. Производство водорода также может быть сопряжено с использованием электроэнергии и тепла, вырабатываемыми на атомных электростанциях. Водород, получаемый за счет электролиза воды, может в дальнейшем напрямую использоваться для выработки электроэнергии с применением топливных элементов. Его также можно использовать для утилизации углекислого газа, получая синтетический метан, метанол, жидкие углеводороды. Несмотря на то, что их использование в качестве топлива в энергоустановках приводит к обратному выделению углекислого газа, в целом реализуется замкнутый цикл по углекислому газу с нулевыми техногенными выбросами. На начальном этапе представляется крайне важным на время «переходного» периода иметь технологии, позволяющие с одной стороны работать на привычном для конечного потребителя углеводородном сырье, а с другой - проводить получение водорода «по требованию» для его использования в энергоустановках различных типов.

В работе кратко рассмотрены достигнутые результаты исследований, направленные на разработку новых каталитических материалов и физико-химических основ процессов получения и использования водорода и водородсодержащих смесей.

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

М.В. Ананьев

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, e-mail: m.ananyev@mail.ru*

Изучение гетерогенных процессов взаимодействия кислород-, водород- и углеродсодержащих компонентов газовой фазы с оксидными электрохимическими материалами является ключевой проблемой при создании эффективно работающих устройств для водородной энергетики: твердооксидных и протонно-керамических топливных элементов, электролизеров, мембранных реакторов. Методы с использованием стабильных изотопов дают уникальную информацию о массопереносе в системе «твердое тело-газ», что позволяет выявить скоростьопределяющие стадии изучаемого гетерогенного процесса и целенаправленно влиять на них, воздействуя на химический состав и дефектную структуру объема и поверхности оксидных материалов.

Метод изотопного обмена известен в гетерогенном катализе с 30-х годов XX века с работ Аллена, Лаудера и Винтера. Существенный вклад в развитие теории и экспериментального оформления метода внесли ученые новосибирской школы Г.К. Боресков и В.С. Музыкантов, сформулировав теорию трех типов обмена для изотопного обмена с двухатомными газами на примере кислорода.

В докладе рассматриваются теоретические основы изотопных методов для изучения процессов обмена с поверхностью и диффузии кислорода и водорода (протонных дефектов) в твердых оксидных системах, перспективных для электрохимических устройств; в том числе развитые нами представления о неравноценности адсорбционных центров, учете процессов сегрегации на поверхности и дефектообразования в оксидных материалах на скорости стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, а также изотопных эффектов для обмена протонпроводящих оксидов с молекулярным водородом и теория пяти типов обмена для обмена с метан-содержащими атмосферами. Проводится сравнение результатов с данными других методов; излагаются преимущества и недостатки изотопных методов по сравнению с электрохимическими.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Na- И K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.В. Антипов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: evgeny.antipov@gmail.com*

Li-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области Na и K-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Удельные энергетические характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Для удовлетворения потребностей существующих и, особенно, новых применений, электродные материалы металл-ионных аккумуляторов нуждаются в существенном улучшении их удельных энергетических параметров, безопасности и стоимости.

Аналогично электродным материалам для литий-ионных аккумуляторов смешанные оксиды и полианионные соединения Na и K интенсивно исследуются как потенциальные катодные материалы с целью повышения удельных энергетических характеристик. В то время как слоистые оксиды демонстрируют большую удельную энергию, для полианионных материалов характерны более высокая термическая устойчивость и долговременная циклируемость, вследствие ковалентно связанных структурных каркасов. Дополнительные преимущества ожидаются от синергетического эффекта объединения различных анионов (таких как $(\text{XO}_4)^{\text{P-}}$ и F^-) в анионной подрешетке.

В докладе представлен обзор наших исследований новых фосфатов и фторидо-фосфатов переходных металлов в качестве перспективных электродных материалов для Na-ионных и K-ионных аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Н.В. Косова

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: kosova@solid.nsc.ru*

Для литий-ионных аккумуляторов нового поколения, в том числе предназначенных для использования в электротранспорте, требуются материалы положительных электродов (катодов) с высокой удельной энергией и мощностью, обладающие длительным сроком службы и высокой степенью безопасности. Скорость заряда-разряда электродов во многом определяется скоростью одновременной диффузии ионов лития и электронов в твердой фазе. Понижение размеров частиц до наноуровня увеличивает поверхность контакта электрод/электролит и уменьшает диффузионные расстояния для ионов лития в твердой фазе, что приводит к ускорению ионного транспорта и, соответственно, процессов циклирования.

Альтернативой растворным методам является энерго- и экоэффективный твердофазный метод механической активации (МА) с применением высоконапряженных планетарных мельниц. Однако недостатком МА твердых соединений является возможное загрязнение продуктов материалами мелющих тел. Для предотвращения загрязнения разрабатываются подходы, основанные на быстропотекающих механохимических реакциях, таких как кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, и реакции присоединения. Возможна реализация прямого механохимического синтеза с образованием новых соединений со структурой каменной соли (например, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_5$).

МА может быть также использована для приготовления композиционных катодных материалов на основе двух компонентов (активных составляющих). Композиты могут иметь преимущества над индивидуальными компонентами, включая более длительный срок службы, улучшение мощностных характеристик, снижение стоимости и др. Изучено использование МА и для приготовления пористых материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 121032500072-3).

СМЕШАННЫЕ ПРОВОДНИКИ КАК МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

М.В. Патракеев, С.С. Никитин, А.А. Марков, О.В. Меркулов, И.А. Леонидов

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,

ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

В докладе представлены основные направления исследований, проводимых в ИХТТ УрО РАН группой по изучению оксидов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Исследования ориентированы на разработку материалов кислородных мембран, электродных материалов, аккумуляторов кислорода.

Наиболее продуктивным подходом при создании новых функциональных материалов является комбинация фундаментальных и прикладных исследований.

Фундаментальные исследования направлены на установление взаимосвязей между составом, структурой, термодинамическими и транспортными свойствами оксидов. Получаемые результаты позволяют оценить возможность практического использования материалов и предложить приемы целевой модификации их свойств. Важной задачей, над которой группа успешно работает последние годы, является развитие методик для анализа термодинамических и транспортных свойств оксидов, содержащих два элемента с переменной степенью окисления. Использование таких материалов расширяет возможности адаптации эксплуатационных свойств под задачи конкретного приложения. В докладе будут рассмотрены примеры моделирования процессов дефектообразования и переноса заряда в подобных материалах.

В качестве примеров прикладных исследований будут представлены результаты испытаний кислородных мембран в реакторах парциального окисления метана. Работа реакторов будет рассмотрена в двух различных режимах. В первом случае в качестве окислителя используется воздух, а целевым продуктом является синтез газ. Второй режим предполагает использовать в качестве окислителя водяной пар, при этом на проникающей стороне кислородной мембраны, как и в первом случае, происходит парциальное окисление метана с образованием синтез-газа, в то время как на питающей стороне происходит расщепление молекул воды с образованием водорода.

СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ПРОТОННОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ СОЛЕЙ

В.Г. Пономарева

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Постоянно растущие потребности в энергии определяют поиск новых энергетических технологий и протонных электролитов с рядом необходимых свойств. Топливные элементы (ТЭ), работающие в среднетемпературном диапазоне (200-300 °С) являются наиболее перспективными с точки зрения энергетических затрат, улучшения электрохимической кинетики электродных процессов и повышения толерантности к монооксиду углерода. Несмотря на возможность создания высоких разрядных характеристик, необходимы дальнейшие разработки по совершенствованию свойств протонных мембран и электродных композиций для среднетемпературных ТЭ нового поколения.

В качестве протонной мембраны ТЭ был впервые использован дигидрофосфат цезия [1-3], обладающий наибольшей суперионной проводимостью в семействе кислых солей щелочных металлов ($6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) при температурах выше 230 °С с числом переноса протона, равным единице. Ряд недостатков, таких как наличие фазового перехода в низкопроводящую фазу, недостаточная механическая прочность, устойчивость суперионной фазы CsH_2PO_4 (Pm-3m) при повышенных давлениях паров воды стимулирует исследования по модифицированию соли. Рассмотрены электротранспортные, структурные и термодинамические свойства мембран CsH_2PO_4 - Cs_2HPO_4 , CsH_2PO_4 -ND, а также CsH_2PO_4 - SnP_2O_7 , CsH_2PO_4 - SrZrO_3 , в которых суперионная фаза с проводимостью $\sim 10^{-2} \text{ См/см}$ стабильна при более низких парциальных давлениях паров воды. Рассматриваются возможные электродные композиции и методы их нанесения.

Список литературы

1. Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization // Science. – 2004. – V. 303. – Iss. 5654. – P. 68-70.
2. Ponomareva V.G., Lavrova G.V. Effect of the excess protons on the electrotransport, structural and thermodynamic properties of CsH_2PO_4 // Solid State Ionics. – 2017. – V. 304. – P. 90-95.

ДИЗАЙН НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТОДНЫХ И АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДЕТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

В.А. Садыков, Н.Ф. Еремеев

ФГБУН Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К.

Борескова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,

e-mail: sadykov@catalysis.ru

Представлены подходы к созданию эффективных и стабильных нанокompозитных катодов и анодов среднетемпературных ТОТЭ с высокой подвижностью кислорода. Катоды, устойчивые к воздействию примеси CO_2 в воздухе и не реагирующие с YSZ, это нанокompозиты из допированного CeO_2 и перовскитов/оксидов со структурой Раддлсдена–Поппера (Р-П). Аноды, способные работать в режиме паровой конверсии топлив без зауглероживания, это допированные Ru нанокompозиты из перовскита LaPrMnCrO /флюорита $\text{PrSmCeZrO} + \text{NiO} + \text{YSZ}$. Метод Пекини позволил создать нанокompозиты с развитой межфазной поверхностью. Детальное изучение их реальной структуры с помощью ПЭМ с элементным анализом, других структурных и спектральных методов позволило отследить влияние перераспределения элементов между фазами на наноструктуру. Кислородная подвижность в нанокompозитах была определена с помощью метода термопрограммированного изотопного обмена их кислорода с C^{18}O_2 . Анализ ее зависимости от реальной структуры материалов позволил оптимизировать их состав и условия синтеза. Показано наличие быстрого канала диффузии по межфазным границам и реализация кооперативного процесса быстрой миграции кислорода в структурах Р-П. Тестирование данных катодных и анодных материалов в ячейках на основе несущего анода Ni/YSZ с тонкими слоями электролитов показало их совместимость с анодом/электролитом и стабильность при работе в реальных условиях контакта катода с воздухом, а анода - с топливной смесью $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ без зауглероживания. Удельные мощности ТОТЭ с нанокompозитными катодами не уступают или превосходят таковые для традиционных катодов La-Sr-Co-O и пр., а при работе в режиме внутренней паровой конверсии CH_4 на нанокompозитных анодах мощности близки к полученным на чистом H_2 .

МЕТОДЫ ЦИФРОВОЙ 2D- И 3D-ПЕЧАТИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А.И. Титков

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: a.titkov@solid.nsc.ru*

Аддитивные технологии считаются фундаментом цифровой экономики и имеют огромный потенциал роста и развития, особенно в областях, которые характеризуются высокой сложностью изделий, большей свободой дизайна изделия, упрощенной сборкой и минимальными материальными потерями.

С развитием печатной и носимой электроники, интернета вещей, персонализированной медицины, «зеленых» технологий в энергетике наряду с широко используемыми в настоящее время процессами аддитивного производства (АМ), в том числе стереолитографии и ее аналогами, экструзией материала и спеканием/сплавлением порошкового слоя, новые типы, такие как 3D-микро/нанопечать (в том числе печать металлом), «биопечать», печать на 3D-объектах, 4D-печать и различные варианты гибридной печати, объединяющие преимущества нескольких методов печати и лазерной обработки, активно исследуются и разрабатываются как АМ-процессы следующего поколения для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и multifunctional 3D-объектов [1].

В докладе представлен обзор современного состояния дел в области развития аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для электроники и энергетики, в частности компонентов электрохимических устройств. Различные варианты аддитивных технологий были использованы для изготовления металл-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также топливных элементов различных типов [2]. Многочисленные исследования направлены на разработку технологий аддитивного изготовления компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [3]. В обзоре приведены примеры изготовления и исследования характеристик анод- и электролит-несущих ТОТЭ как уже хорошо устоявшимися «коммерческими» технологиями, так и развивающимися «гибридными» вариантами печати, в частности представлены эксперименты по печати двумерных и трехмерных объектов на гибридном 3D-принтере с использованием керамических паст на основе

наноразмерного оксида никеля и циркония с интегрированной послойной лазерной постобработкой.

Работа с анодными материалами выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А19-119062490038-7).

Список литературы

1. Wu W. Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – Iss. 22. – P. 7342–7372.
2. Tagliaferri S., Panagiotopoulos A., Mattevi C. Direct ink writing of energy materials // Materials Advances. – 2021. – V. 2. – P. 540-563.
3. Ruiz-Morales J. C., et.al. 3D printed electrochemical energy storage devices // Energy & Environmental Science. – 2017. – P. 846–859.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

А.Н. Загоруйко, С.В. Зажигалов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: zagor@catalysis.ru

Доклад посвящен разработке новых каталитических и электрохимических технологий производства водорода на основе современных методов математического моделирования.

Рассматриваются методические основы построения моделей каталитических и электрохимических устройств, основные типы моделей – от упрощенных до детальных гидродинамических. В качестве модельных систем рассматриваются процессы конверсии углеводородных топлив на основе структурированных катализаторов, а также микротрубчатых твердооксидных топливных элементов.

Обсуждается современное программное обеспечение для моделирования таких устройств и технологий.

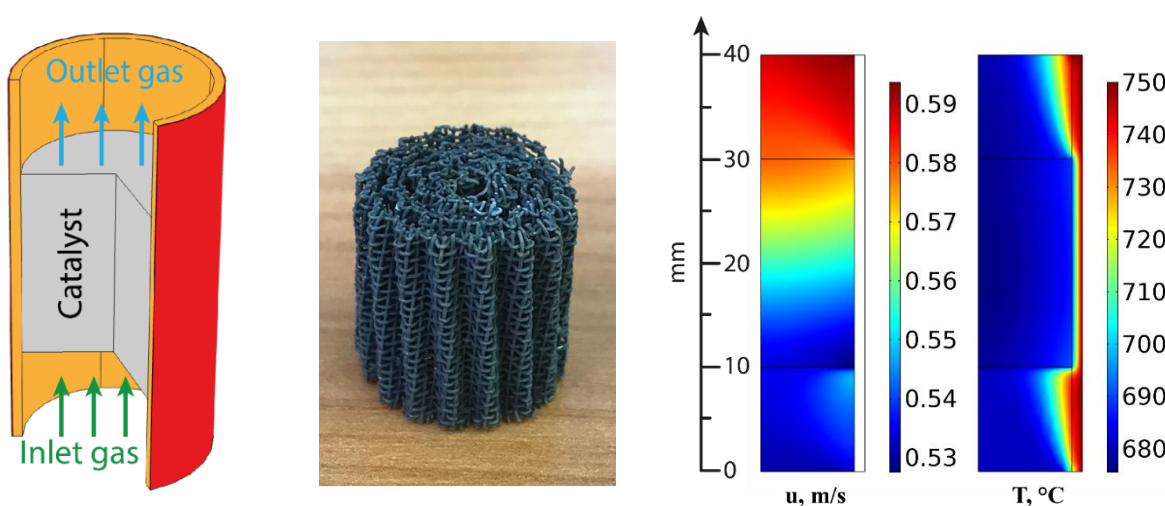


Рисунок 1 – Пример расчета полей скоростей и температур в каталитическом устройстве для паровой конверсии метана с помощью ПО Comsol Multiphysics.

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ: ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

И.Л. Зильберберг

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: zilberberg@ngs.ru*

В докладе представлен обзор основных положений теории функционала плотности (DFT) в базисе плоских волн и особенности пакета VASP. Будут продемонстрированы некоторые применения в электрохимических реакциях на поверхности перовскитов.

DFT была развита в 1960-х годах американским ученым Вальтером Коном со своими учениками. Ее основная идея – использование функции электронной плотности в качестве фундаментальной переменной вместо волновой функции. В DFT эффективно учитывается т.н. электронная корреляция, что стало основой успеха этой теории в разнообразных применениях. В 1998 г. Кон получил Нобелевскую премию за DFT. В настоящее время DFT является основным «инструментом» в вычислениях электронной и геометрической структуры молекул и твердых тел.

Автор доклада разрабатывает проект интерактивного онлайн-курса по вычислительному эксперименту в исследовании материалов на основе теории функционала плотности в базисе плоских волн.

Проект реализуется победителем Конкурса на предоставление грантов преподавателям магистратуры 2020/2021 благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ С КИСЛОРОДОМ

С.А. Чижик

*ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: stas@solid.nsc.ru*

Свойства нестехиометрических оксидов, их взаимодействие с кислородом в газовой фазе, активно изучаются в последние десятилетия в связи широкими перспективами применения материалов на их основе в химии и энергетике. Благодаря стабильности в широком диапазоне нестехиометрии и сочетанию высокой кислородной и электронной проводимости (оксиды со смешанной кислородной и электронной проводимостью, СКЭП) такие материалы могут быть востребованы для изготовления мембран различного назначения (разделение воздуха на O_2/N_2 , мембранные каталитические реакции), катодных слоёв топливных элементов, окислительно-восстановительных агентов в циклических процессах (разделение воздуха, химический синтез). Одним из решающих факторов применимости оксидов во всех этих областях является скорость взаимодействия оксидов с кислородом, определяемая скоростью поверхностной реакции оксида с кислородом и подвижностью кислорода в объеме оксида. Изучение кинетики кислородного обмена, определение зависимостей кинетических параметров реакции от условий (температура, состав оксида, нестехиометрия) важны и для технологической оптимизации и для изучения механизма реакции.

Одним из основных методов изучения кислородного обмена является измерение и интерпретация релаксационной кинетики – отклика системы оксид/кислород на резкое отклонение от равновесия. Различают химическую и изотопную релаксацию, вызываемые изменением равновесного парциального давления кислорода или изотопного состава O^{16}/O^{18} в газе, и приводящие к изменению нестехиометрии или изотопного состава оксидов, соответственно. Результаты, получаемые этими двумя методами, дополняют друг друга, так как для инициации релаксации используется движущая сила различной природы, а отклик может определяться различными лимитирующими стадиями. Кроме этого, каждая из этих двух разновидностей релаксации подразумевает различные пути инициирования неравновесности и способы

регистрации последующего превращения. Все эти разновидности исследования релаксационной кинетики подразумевают не только различия в постановке экспериментов, но и особенности интерпретации исследований, в том числе, использования различных кинетических моделей. Большое разнообразие экспериментальных методов, к сожалению, приносит не только больший объём информации об изучаемых объектах, но и большее количество противоречий в выводах. Нередко, последнее связано с использованием нерелевантных методу математических моделей процессов. В докладе рассматриваются широко используемые релаксационные методы и модели, пути повышения точности интерпретации кинетических данных.

ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ И ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАНАРНОЙ ГЕОМЕТРИИ

С.И. Бредихин

*Институт физики твердого тела РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл.,
ул. Академика Осипьяна, 2, e-mail: bredikh@gmail.com*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии, продуктами реакции являются вода и углекислый газ в случае использования в качестве топлива углеводородов. Важной особенностью ТОТЭ планарной геометрии является простота в организации газовых потоков, что играет решающую роль в минимизации размеров конструкции, позволяет улучшить эффективность использования топлива и сделать более равномерным распределение температуры и тока, что в свою очередь приводит к уменьшению механических напряжений и улучшает стабильность батарей ТОТЭ. В настоящее время в ИФТТ РАН проводятся научно исследовательские и опытно-конструкторские работы по разработке конструкции стеков из ТОТЭ планарной геометрии на несущем электролите. На рисунке 1 представлены фотографии стеков мощностью 500-700 Вт, разработанных и изготовленных в ИФТТ РАН.



Рисунок 1 - Фотографии стеков с ТОТЭ планарной геометрии на несущем электролите.

С целью повышения удельной мощности и понижения рабочей температуры батарей ТОТЭ в ИФТТ РАН происходит переход от электролит-поддерживающих конструкций к анод-поддерживающим конструкциям ТОТЭ. В докладе приводятся результаты исследований по созданию твердооксидных электролизных элементов.

МОБИЛЬНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭХГ С МИКРОТРУБЧАТЫМИ ТОТЭ

А.В. Сивак, Е.А. Левченко, И.А. Гвоздков, Р.С. Тимербулатов, В.В. Сеницын,
Н.В. Лысков

*ООО «Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ»,
115201, Москва, 2-ой Котляковский пер., 18*

Коллективом сотрудников ООО «НИЦ «ТОПАЗ» разрабатывается серия компактных электрохимических генераторов (ЭХГ) «Топаз» с микротрубчатыми твердооксидными топливными элементами (МТ-ТОТЭ). ЭХГ традиционно содержит в себе три основных реакционных блока: батарея МТ-ТОТЭ, каталитический риформер парциального окисления пропан-бутановой смеси и каталитический дожигатель уходящих газов, служащие основными источниками тепла в генераторе, - а также вспомогательные подсистемы, обеспечивающие запуск и функционирование.

В генераторе используется батарея МТ-ТОТЭ анод-несущей конструкции с длиной активной области порядка 60 мм. Анодная основа диаметром 3 мм изготавливается из NiO-8YSZ кермета методом экструзии с фазовой инверсией, последующие слои наносятся на основу из суспензий. Материал электролита – 8YSZ, катода – композит LSCF/GDC. Теплофизическая планировка ЭХГ позволяет достигать всех целевых рабочих температур реакционных блоков и при этом обеспечивать разницу температур на МТ-ТОТЭ между любыми ее областями не более 15 градусов (К).

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по температурам некоторых узлов экспериментального образца ЭХГ от момента включения до выхода в рабочий режим. Вольтамперная характеристика электрического выхода с батареи МТ-ТОТЭ в изготовленном экспериментальном образце ЭХГ представлена на рис. 2. Целевая выходная электрическая мощность для ЭХГ «Топаз» ожидается до 100 Вт при полном объеме ЭХГ до 3 литров и массе до 2 кг.

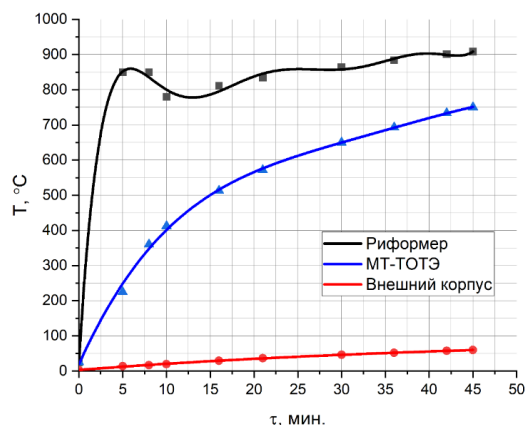


Рисунок 1 - График выхода узлов ЭХГ на рабочие температуры. Расход топлива (пропан-бутановой смеси) – 300 мл/мин.

На 5-ой минуте работы риформера в режиме полного окисления, был снижен поток воздуха до $\lambda=0.7$.

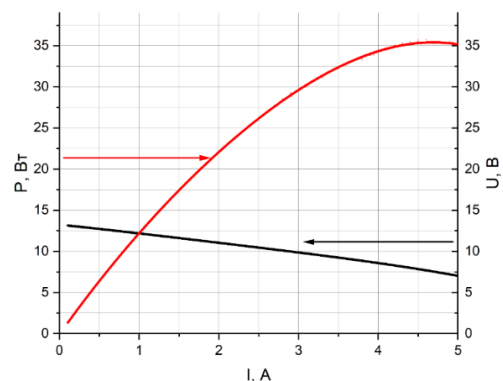


Рисунок 2 - Вольтамперная и ватт-амперная характеристики батареи из 48 МТ-ТОТЭ в работающем образце ЭХГ на МТ-ТОТЭ. Расход топлива – 300 мл/мин, средняя температура МТ-ТОТЭ +750°C, коэффициент λ избытка воздуха в риформере – 0.5.

МЕТАЛЛ-ПОДДЕРЖИВАЕМЫЕ ТВЁРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

А.А. Матвиенко

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: matvienko@solid.nsc.ru*

Металл-поддерживаемые твердооксидные топливные элементы (МП ТОТЭ) обладают значительными преимуществами по сравнению с обычными керамическими элементами, включая низкую стоимость материалов, прочность и устойчивость к быстрым термо- и окислительно-восстановительным циклам. В докладе представлены свойства и критерии выбора различных металлических подложек, проведен анализ особенностей создания МП ТОТЭ в сравнении с обычными керамическими элементами. Рассмотрено текущее состояние технологии ячеек с металлической опорой и перспективы для дальнейшего развития.

БРОМИРОВАННЫЕ ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.Г. Столярова, Ю.В. Федосеева, Е.В. Шляхова, А.А. Ворфоломеева, М.А. Гребёнкина,
А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: stolyarova@niic.nsc.ru*

Расширение области применения литий-ионных батарей в качестве источников питания и будущая проблема ограниченности ресурсов лития требует разработки новых электродных материалов с высокой емкостью и плотностью энергии, а также замены лития более дешевым и широко распространенным натрием [1]. Графитовые анодные материалы не подходят для использования в натрий-ионных аккумуляторах (НИА) из-за их малой емкости и отсутствия интеркаляции натрия. Различные дефекты (вакансии, атомы-примеси) в графеновых плоскостях, большое межплоскостное расстояние и наличие пор способствуют образованию путей для диффузии ионов щелочных металлов, их адсорбции и накоплению.

В нашей работе были получены и модифицированы два различных типа углеродных материалов - углеродные нанохорны (CNH) и пористый углерод (PC). CNH были получены методом дугового разряда, а PC был синтезирован методом CVD из ацетонитрила на продуктах термолитиза солей кальция. Затем все материалы были бромированы при комнатной температуре в парах брома, который способен интеркалировать упорядоченные фрагменты графита с увеличением межплоскостного расстояния и/или взаимодействовать с образованием связей C-Br. Тестирование полученных материалов в НИА показало, что бромирование позволяет увеличить емкость и CNH, и PC в 2 раза. Лучший образец PC обладал емкостью 162 мАч/г, а после бромирования 330 мАч/г при 0.1 А/г. Исследования циклической вольтамперометрии и теоретические расчеты показали, что бром участвует в аккумуляции ионов натрия при 1.5 и 2.1 В на фрагментах C-Br и Br_n, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-73-10068).

Список литературы

1. Fedosova A.A., et.al. Sodium storage properties of thin phosphorus-doped graphene layers developed on the surface of nanodiamonds under hot pressing conditions // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – V. 28. – P. 335–341.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Н.Ф. Уваров^{1,2,3}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

² ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,
630073, Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20

³ ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет», 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2
e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Твердотельные электрохимические устройства занимают все более широкую нишу в ряду устройств для накопления и преобразования электрической энергии: аккумуляторов, топливных элементов и суперконденсаторов. Слой твердого электролита способен предотвратить образование и рост дендритов на электродах, обладает повышенной термической и химической стойкостью.

Композиционные твердые электролиты - особый класс ионных проводников, проводимость которых определяется как характеристиками отдельных компонентов композита, так свойствами границ раздела фаз. Варьируя химическую природу компонентов, можно контролировать транспортные свойства композита. Это особенно важно для использования твердых электролитов в твердотельных электрохимических устройствах, когда необходимо обеспечить химическую и механическую совместимость всех компонентов устройства при сохранении его высоких эксплуатационных характеристик.

В докладе обсуждаются типы композиционных твердых электролитов, способы контроля их свойств за счет изменения концентрации, подбора морфологии, применения поверхностной обработки, и т.д. Рассмотрены методы улучшения совместимости электрода и электролита путем введения защитных и градиентных покрытий, а также ограничения этих методик. Приведены примеры конкретных твердотельных электрохимических устройств, обсуждаются возможные пути их совершенствования и перспективы использования в различных областях современной техники и автономных системах накопления и преобразования электрической энергии.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Д.В. Смовж, А.В. Зайковский, С.А. Новопашин, С.З. Сахапов

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: dsmovzh@gmail.com

Варьируя параметры дугового разряда и добавляя в систему каталитические комплексы, возможно получать все существующие аллотропные модификации углерода: алмазы, луковичные структуры, фуллерены, нанотрубки, графен, аморфный углерод и др. Помимо получения самих углеродных наноматериалов графитовая дуга может применяться для синтеза композиционных материалов, состоящих из углерода и металлов, их оксидов или карбидов. Процесс создания таких материалов основан на совместном распылении композитного электрода углерод – элемент добавки. При электродуговом распылении элементов, имеющих давление насыщенных паров выше, чем у графита, происходит эффективное перемешивание материалов добавки с углеродной матрицей, что позволяет получать высокодисперсные системы из наночастиц элементов добавки, инкапсулированных в углеродную матрицу. При этом направленный синтез той или иной структуры определяется изменением состава атмосферы и динамики охлаждения паров. Материал добавки может быть распределён в объёме углеродной матрицы без формирования собственной кристаллической структуры. Но наиболее частый вариант, когда добавка находится внутри углеродной матрицы или на её поверхности в виде индивидуальных кристаллических наночастиц или карбидов. В случае электродугового синтеза композитов наночастицы добавки – углерод, наблюдается наличие открытых и закрытых углеродом (графитом) наночастиц. Степень графитизации углеродной матрицы, а значит, ее электропроводность и диффузная проницаемость также зависит от параметров горения дуги.

В докладе представлены результаты цикла работ по синтезу композитов Sn-C, Si-C, Al-C, Mn-O-C, которые могут использоваться в качестве материала для катодов Li-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 18-19-00213П.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH_2PO_4

И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева, Д.О. Дормидонова

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_p$ ($\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{As}, \text{P}$) являются перспективными протонными проводниками в среднетемпературном диапазоне вследствие наличия структурно-разупорядоченных фаз с суперионной проводимостью $\sim 10^{-2}$ См/см. В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH_2PO_4 и полимерных добавок, сочетающих в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой проводимостью кислой соли. Введение полимерной добавки позволяет получить тонкие мембраны, приводя к снижению омических потерь при использовании в качестве мембран топливных элементов. Данная работа посвящена исследованию транспортных свойств и морфологических характеристик композиционных мембран на основе CsH_2PO_4 и фторполимеров (ультрадисперсный политетрафторэтилен (Форум®), сополимер винилидендифторида с гексафторпропиленом (СКФ-26), а также поливинилбутирала марки (Butvar®-B98). В зависимости от свойств полимерных добавок был подобран оптимальный метод синтеза мембран. Выбранные полимерные добавки стабильны в исследуемом температурном диапазоне ($T \leq 250^\circ\text{C}$), а также являются химически инертными для CsH_2PO_4 . Были детально исследованы фазовый состав и электротранспортные свойства систем $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x$ полимер ($x=0-0.3$ вес.%). Несмотря на снижение протонной проводимости, вызванное введением непроводящей добавки, значения в области высоких температур остаются достаточно высокими ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ См/см, $T=240^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ атм.). С помощью исследования микротвердости по методу Виккерса была оценена механическая прочность мембран. Было показано, что с увеличением массовой доли полимера способность противостоять пластической деформации увеличивается, что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ № 21-73-00298 и РФФИ № 18-08-01279.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ НИОБИЕМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО СОСТАВА КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ

М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: popov@solid.nsc.ru*

Нестехиометрические оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП оксиды) привлекают большое внимание благодаря их применимости в качестве катодных материалов для топливных элементов и разделительных мембран для производства кислорода. Одним из таких оксидов является нестехиометрический оксид $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, обладающий высокой ионной и электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакциях кислородного обмена. Так как оксиды используются в высокотемпературной области при различных значениях парциального давления кислорода, стехиометрия оксида может изменяться в широких пределах, оказывая влияние на кристаллическую и электронную структуру оксида [1], что влияет на транспортные свойства оксида. В этой связи особый интерес представляет связь между электронной структурой оксида и термодинамическими характеристиками оксида. Описание равновесных свойств кобальтсодержащих оксидов следует рассматривать с точки зрения металлоподобного строения электронной зоны, степень заполнения которой определяет уровень Ферми электронов [2].

В качестве объекта исследования был выбран ряд перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02$ и 0.05). Особенностью данной системы является обнаруженная впервые Т фаза в допированных ниобием образцах, что приводит к появлению особенностей в равновесных зависимостях $p\text{O}_2(\delta)$ и, следовательно, в хим. потенциале электронов.

Работа выполнена в рамках проекта ИХТТМ СО РАН № 121032500059-4.

Список литературы

1. Petrov A.N., et.al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ // Solid State Ionics. – 1995. – V. 80. – P. 189-193.
2. Lankhorst M.H.R. Bouwmeester H.J.M., Vervweij H. High-temperature coulometric titration of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – V. 133. – P. 555-560.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ ОЛОВО-УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.В. Зайковский¹, Д.В. Козлачков¹, А.А. Юрченкова², Е.О. Федоровская³

¹*ФГБУН Институт теплофизики СО РАН, Лаборатория разреженных газов,
пр. Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: zale@itp.nsc.ru*

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

³*Research Group of Electrochemical Energy Conversion and Storage,
Department of Chemistry, School of Chemical Technology, Aalto University,
Aalto, Finland, FI-00076*

Олово рассматривается как альтернативный материал графиту в качестве безопасных анодных материалов литий-ионных аккумуляторов. Однако большие объемные колебания оловянной структуры в процессах заряда-разряда аккумуляторов приводят к быстрому выходу из строя анодов из олова. Наномасштабирование оловянной структуры частично помогает нивелировать объемные колебания, однако по прошествии нескольких циклов оловянные наночастицы агломерируются, вследствие чего анод быстро выходит из строя. Для решения данной проблемы перспективными материалами являются композитные наноматериалы.

Методом электродугового распыления композитных электродов в разреженной среде гелия были синтезированы нанокомпозитные олово-углеродные материалы. Структура материалов представляет собой круглые оловянные наночастицы, окруженные углеродным слоем. Углеродная структура надежно удерживает наночастицы олова и предотвращает их контакт между собой, что в свою очередь, предотвращает их слияние и рост размера наночастиц.

Структура синтезируемых олово-углеродных наноматериалов зависит от условий электродугового синтеза, что в свою очередь сказывается на электрохимических свойствах материалов. Материалы, синтезированные при оптимальных условиях, показывают емкость более 500 мАч/г на протяжении более 150 циклов заряда-разряда литий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 20-79-0085).

ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ПРИНЦИП РАБОТЫ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Н.В. Лысков

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432,
e-mail: lyskov@icp.ac.ru*

Одна из глобальных стратегий устойчивого развития современного общества неразрывно связана с внедрением инновационных технологий генерации энергии, что необходимо для удовлетворения постоянно растущих потребностей в энергии. Вместе с тем важными критериями новых энергетических технологий являются экологическая чистота и экономическая привлекательность. Увеличивающийся спрос на недорогую, экологически чистую и безопасную энергию вызывает повышенный интерес к системам генерации энергии на основе топливных элементов. Сочетание в себе таких качеств как высокая энергоэффективность и толерантность к использованию различных видов топлива выгодно отличает твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) среди прочих типов топливных элементов. ТОТЭ представляют собой твердотельные электрохимические устройства, способные осуществлять прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую, минуя промежуточные (идущие с большими тепловыми потерями) стадии горения. К сожалению, на данный момент технология ТОТЭ требует дальнейшего технологического усовершенствования для того, чтобы стать экономически конкурентоспособной по сравнению с традиционными технологиями генерации энергии. В представленном докладе будет проведен обзор ряда вопросов, касающихся устройства и принципа работы ТОТЭ, рассмотрены физико-химические свойства основных функциональных материалов, применяемых для их создания, особенности их конструкции, а также ведущие зарубежные и отечественные производители.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00454).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА MoS₂/rGO В Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.А. Коцун, С.Г. Столярова, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: kotsun@niic.nsc.ru*

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной альтернативой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря распространенности в природе натрия и низкой стоимости его соединений. Однако, большой ионный радиус Na⁺ (1.02 Å) по сравнению с Li⁺ (0.76 Å) затрудняет его интеркаляцию в традиционные графитовые материалы, используемые в анодах ЛИА. В связи с этим актуальной задачей является разработка анодных материалов, способных стабильно работать и показывать высокую емкость в НИА.

В данной работе предложено использовать композит на основе MoS₂ и восстановленного оксида графита (rGO) в качестве анодного материала для НИА. Дисульфид молибдена обладает слоистой структурой и большим межслоевым расстоянием, что способствует накоплению натрия. Использование гибрида MoS₂/rGO позволяет увеличить проводимость и стабильность работы MoS₂ при циклировании. MoS₂/rGO и MoS₂ были синтезированы гидротермальным методом (200 °С, 24 часа) и протестированы в электрохимических ячейках CR2032 с металлическим натрием в качестве противоэлектрода. Процессы взаимодействия полученных материалов с натрием исследовались методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

Синтезированные MoS₂ и гибрид MoS₂/rGO продемонстрировали высокие значения удельной емкости 455 и 531 мАч·г⁻¹ при плотности тока 0.1 А·г⁻¹, соответственно. Лучшую стабильность работы при длительном циклировании электрохимической ячейки продемонстрировал образец MoS₂/rGO, который сохранил удельную емкость 300 мАч·г⁻¹ при плотности тока 0.5 А·г⁻¹ в течение 900 циклов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 21-53-12021.

ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

К.В. Мищенко¹, Д.О. Семькина¹, А.А. Шиндров¹, О.А. Подгорнова¹, А.Б. Слободюк^{1,2},
М.А. Кирсанова³, Н.В. Косова¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: mishenko.k@solid.nsc.ru

²ФГБУН Институт химии ДвО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022

³Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, 3, Москва, 121205

В последние годы повышенный интерес вызывает новый класс литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX), где ионы Li и переходного металла (TM) с одинаковой вероятностью занимают одну октаэдрическую позицию в решетке. Преимуществом DRX перед классическими упорядоченными катодными материалами является их высокая обратимая емкость (более 300 мАч/г), которая достигается за счет работы катионной ($\text{TM}^{(n+1)+} / \text{TM}^{n+}$) ($\text{TM} = \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mo}^{3+}$ и др.) и анионной (O^{2-}/O^-) редокс пар. Комбинирование TM с высокозарядными d^0 ионами ($\text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Mo}^{6+}$) способствует обогащению DRX ионами Li и, соответственно, повышению их удельной емкости.

В настоящей работе с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза получены однофазные DRX оксиды составов $\text{Li}_{1+0,5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1,5y}\text{O}_2$ ($0,40 \leq y \leq 0,53$) и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($0,20 \leq y \leq 0,30$). Температуру отжига варьировали от 850 до 950°C. Проведено их комплексное исследование с использованием методов химического анализа, РФА, ДТА, ^7Li ЯМР, ЭПР, электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса, гальваностатического циклирования и GITT. Установлено образование кластеров Mn, концентрация которых уменьшается с ростом температуры синтеза. Наблюдаемые методом ЭПР парамагнитные центры связаны с ассоциатами $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. На зарядно-разрядных кривых циклирования в области 1,5-4,8 В наблюдается два плато, соответствующие работе двух редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Установлено, что коэффициент диффузии Li в Ti-содержащих оксидах на два порядка выше, чем в Nb-содержащих и соответствует $10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20064.

СМЕШАННО-ОКСИАНИОННЫЕ ЖЕЛЕЗО-НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Шиндров, Н.В. Косова

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru*

До недавнего времени одним из способов увеличения энергетических характеристик полианионных катодных материалов являлась «катионная инженерия», т.е. подбор комбинации катионов переходных металлов в структуре катодного материала, которая позволяет улучшить электрохимические свойства. Однако на сегодняшний день реализуется новый подход – «анионная инженерия», позволяющая улучшать электрохимические свойства за счет комбинации различных анионов. Среди таких катодных материалов можно выделить смешанно-оксианионные натрийсодержащие соединения *d*-металлов, отличающиеся своей структурной устойчивостью, высоким рабочим напряжением и высокой теоретической ёмкостью за счет возможной реализации многоэлектронного процесса.

В настоящей работе изучен состав-структура-свойства смешанно-оксианионных железо-натрийсодержащих соединений $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ ($P2_1/m$), $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($R-3m$) и $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ ($R-3c$). Соединения были получены с использованием гидротермального и реологического методов синтеза. Согласно данным гальваностатического циклирования в Na ячейке, значения их разрядных ёмкостей находятся в интервале от 70 до 100 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Изучены структурные изменения в процессе циклирования. Интеркаляция Na^+ в структуру $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ происходит по механизму твердых растворов. В ходе циклирования $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ происходит обратимое кристаллическое/аморфное превращение. Рассматриваемые соединения могут выступать как матрицы для обратимой интеркаляции ионов Li^+ . Наблюдается высокая степень Na^+/Li^+ обмена (60-90%). Исследовано влияние координации Fe, соединения полиэдров и индуктивного эффекта на потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в изучаемых соединениях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500072-3.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НИХ

О.А. Подгорнова, Д.О. Семькина, Н.В. Косова

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: podgornova.nsk@gmail.com*

Пористость электродных материалов оказывает значительное влияние на их электрохимические свойства. Существуют различные методы приготовления пористых материалов. Нами впервые для этих целей применен метод механической активации (МА). В данной работе исследовано влияния условий предварительной МА и исходных реагентов на пористость и электрохимические свойства катодных материалов на основе $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFMP/C) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ (NVPF/C) при циклировании в Li и Na электрохимических полужелатках, соответственно. Пористую структуру изучали методами эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии, а электрохимические свойства – методом гальваностатического циклирования.

Показано, что размер частиц, пористость, удельная поверхность и электрохимические характеристики LFMP/C и NVPF/C сильно зависят от исходных реагентов и интенсивности МА. Композиты с углеродом отличаются меньшим размером частиц и удельной емкостью, чем безуглеродные. Чем выше интенсивность измельчения, тем эффективнее внедрение углерода в поры, образующиеся в LFMP и NVPF, что приводит к улучшению проводимости и лучшему доступу электролита к их поверхности. В результате улучшаются циклируемость и мощностные характеристики LFMP/C и NVPF/C.

Проведено математическое моделирование с использованием уравнения Батлера-Фольмера разрядных кривых в системах LFMP/ LiPF_6/Li и NVPF/ NaPF_6/Na с учетом интеркаляции ионов щелочных металлов в твердую фазу, кинетики электродной реакции, кинетики диффузии электролита в порах электрода и сепаратора, а также переноса заряда в электролите и твердой фазе. Проведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00746.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И МИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ИЗБЫТОЧНЫХ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

Д.О. Семькина¹, А.А. Шиндров¹, О.А. Подгорнова¹, К.В. Мищенко¹, Е.А. Морхова^{1,2,3},
А.А. Кабанов^{1,2}, Н.В. Косова¹

¹ *ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128, Новосибирск, Кутателадзе, 18, e-mail: rezerova_do@yahoo.com*

² *Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244*

³ *Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,
443086, Самара, Московское шоссе, 34*

Современные катодные материалы обладают упорядоченной структурой с выраженными каналами для миграции Li^+ . Наличие антиструктурных дефектов зачастую приводит к блокированию этих каналов и ухудшению электрохимических свойств. Катион-разупорядоченные оксиды со структурой каменной соли обладают электрохимической активностью, однако диффузия Li^+ в них осуществляется за счёт прыжкового механизма только через тетрапустоты определённого типа, поэтому особое внимание при изучении таких материалов необходимо уделять их локальному строению.

Объектами настоящей работы стали оксиды составов $\text{Li}_{1+0.5x}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1-1.5x}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($0.40 \leq x \leq 0.53$, $0.20 \leq y \leq 0.30$). Материалы получали с использованием метода механической активации. Моделирование структур с частичной заселённостью проводили с помощью программы supercell с последующей оптимизацией методом ТФП. Анализ миграционных свойств материалов проводился методом сумм валентных усилий связей и квантово-химических расчётов. Установлено, что каналы для миграции Li^+ значительно уже, чем для известных Li-ионных проводников. Показано, что ионы Mn^{3+} (d^4), в отличие от ионов металлов d^0 , склонны к образованию локальных скоплений, что приводит к прерыванию миграционных путей в этих областях. Кластеризация Mn более выражена для Nb-содержащих оксидов, что согласуется с наблюдаемым уменьшением коэффициента диффузии, оцененным методом прерывистого гальваностатического титрования.

Работа была поддержана грантом РНФ № 21-73-20064.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИИ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСИФТОРИДОВ ЛИТИЯ СО СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

А.А. Криницына^{1,2}, Н.В. Косова¹

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: zaharova20082018@gmail.com*

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

В последнее время электродные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли и избыточным содержанием лития на основе смешанно-катионных оксидов и оксифторидов переходных металлов с общей формулой $\text{Li}_x\text{M}_1(\text{M}_2)_y\text{O}(\text{F})_z$ стали рассматривать как новый перспективный класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Благодаря включению в структуру переходных металлов M_2 (d^0) с высокой валентностью можно увеличить содержание лития в соединении и увеличить его удельную емкость. Было показано, что частичное замещение кислорода на фтор в системах $\text{Li}-\text{M}_1-\text{M}_2(d^0)-\text{O}$ приводит к увеличению рабочего напряжения и удельной емкости, и, как результат, к высокой плотности энергии.

В настоящей работе с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза при температуре отжига 950°C был получен однофазный оксифторид состава $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,625}\text{Nb}_{0,175}\text{O}_{1,95}\text{F}_{0,05}$. Проведено комплексное исследование полученного образца с использованием методов химического анализа, РФА, ДТА, ^7Li ЯМР, ЭПР, электронной микроскопии, гальваностатического циклирования и GITT. Обнаружено образование кластеров, состоящих из ионов Mn. Наблюдаемые методом ЭПР парамагнитные центры связаны с ассоциатами $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$. Методом гальваностатического циклирования показано, что при (де)интеркаляции Li^+ в(из) $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,625}\text{Nb}_{0,175}\text{O}_{1,95}\text{F}_{0,05}$ зарядовая компенсация реализуется за счет пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Методом GITT определен коэффициент диффузии Li^+ в ходе циклирования: $D_{\text{Li}^+} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ на заряде, $D_{\text{Li}^+} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ на разряде, что на 2-3 порядка превышает D_{Li^+} в структурно-упорядоченных катодных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20064.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiNb_2O_7 – НОВОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.З. Цыдыпылов^{1,2}, Н.В. Косова¹

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: tsydypylovdim@gmail.com*

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

В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. При циклировании графита ниже 1 В происходит его взаимодействие с электролитом с образованием интерфазы, которая приводит к ухудшению циклируемости анода. Для повышения мощностных характеристик анода было предложено использовать $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с рабочим потенциалом 1,5 В. Недостатком $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 году началось изучение TiNb_2O_7 в качестве замены $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который обладает рабочим потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г.

TiNb_2O_7 кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет пр.гр. C2/m . TiNb_2O_7 характеризуется структурой кристаллографического сдвига, состоящей из $(3 \times 3)_\infty$ блоков октаэдров MO_6 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$), соединенных вершинами и ребрами. В структуре реализуется преимущественно одномерная диффузия ионов лития по туннелям между октаэдрами. В TiNb_2O_7 возможна кросс-туннельная диффузия, ограниченная плоскостями кристаллографического сдвига.

Целью работы было исследование условий твердофазного синтеза с применением механической активации, кристаллической структуры и электрохимических свойств TiNb_2O_7 . Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом РФА с уточнением по Ритвельду. Морфологию изучали методом СЭМ. Электрохимические свойства образцов исследовали в полужайках с Li анодом в зависимости от номера цикла, скорости циклирования и интервала напряжения. Методом гальваностатического прерывистого титрования рассчитано изменение коэффициента диффузии лития в ходе циклирования.

ЗАПОЛНЕНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ФОСФОРОМ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.А. Ворфоломеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: vorfolomeeva@niic.nsc.ru*

Фосфор является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой теоретической емкости 2596 мАч/г и низкой стоимости. Однако плохая электропроводность и сильное объемное расширение фосфора при взаимодействии с литием приводят к быстрому снижению емкости во время циклирования. Создание фосфор-углеродных гибридных материалов может помочь в решении этой проблемы. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают проводимостью, химической и механической стабильностью и имеют внутреннюю полость для размещения фосфора.

В данной работе проведено заполнение ОУНТ фосфором методом испарения-конденсации с использованием Н-образной ампулы. Варьируя параметры синтеза (температура, длительность и соотношение реагентов), мы достигли заполнения ОУНТ фосфором в концентрации ~8 ат.% по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термогравиметрического анализа (ТГА). Предварительная обработка ОУНТ ультразвуком позволила увеличить заполнение до 15 ат.%. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения показала образование цепочечных структур фосфора внутри ОУНТ.

Полученные образцы показали улучшенные электрохимические характеристики в ЛИА по сравнению с исходными ОУНТ. Наилучшие результаты были получены для образца, содержащего 15 ат.% фосфора, его емкость составила 760 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г, что в три раза больше, чем емкость исходных ОУНТ (245 мАч/г). Данный эффект связан с обратимыми реакциями взаимодействия ионов лития с фосфором с образованием различных интермедиатов Li_xP и интеркаляцией ионов лития между пучками нанотрубок.

ВКЛАДЫ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА ОТ ФТОРИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ И ВНЕДРЁННЫХ МОЛЕКУЛ БРОМА

М.А. Гребёнкина^{1,2}, А.В. Гусельников¹, Г.Н. Чехова¹, Д.В. Пинаков¹, Л.Г. Булушева¹,
А.В. Окотруб¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

²*Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, e-mail: grmariya@mail.ru*

Интеркалированные соединения фторированного графита (ИСФГ) представляют собой слоистую структуру, состоящую из фторированных графеновых слоёв с внедрёнными в межплоскостное пространство посторонними молекулами-гостями. В данной работе были исследованы три образца ИСФГ разной степени фторирования с внедрёнными молекулами брома ($C_2F_{1,05} \cdot 0,115Br_2$, $C_2F_{0,85} \cdot 0,116Br_2$ и $C_2F_{0,60} \cdot 0,084Br_2$). Исследуемые материалы были получены фторированием при комнатной температуре. Измерения диэлектрических характеристик были проведены с помощью импедансной спектроскопии в частотном диапазоне 1 Гц – 7 МГц при температурах -180°C до 25°C. Температурные измерения были выполнены на частоте 1 кГц с 2-4 циклами последовательных охлаждения и нагрева. Для проведения качественных оценок была использована модель Максвелла-Гарнетта. В результате было установлено, что диэлектрический отклик ИСФГ с бромом включает в себя два вклада от фторированной матрицы и внедрённых молекул брома. Вклад фторированной матрицы не зависит от температуры и определяется степенью фторирования. Внедрённые молекулы брома оказывают влияние на значение диэлектрической проницаемости при повышении температуры. Согласно проведённой оценке было показано, что атомы углерода, не связанные с фтором, образуют сопряжённые структуры, размер которых увеличивается при уменьшении степени фторирования. При большом размере нефторированных областей возможно образование ионов Br_2^- и Br_3^- , которые вносят существенный вклад в диэлектрическую проницаемость ИСФГ с малой степенью фторирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-19073.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ Са-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОХЛОРОВ $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

В.А. Воротников^{1,2}, Ю.В. Новикова³, Р.Г. Софронов¹, А.Ю. Строева^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,

ул. Московская, 36, Киров, 610000

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

³ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990,

e-mail: vorotnikov130@mail.ru

Соединения на основе цирконата самария со структурой пироксена привлекают благодаря химической и термической стабильностям, низкому вкладу дырочной проводимости, а также высокой радиационной стойкости. Данные характеристики позволяют эффективно применять замещенные цирконаты самария, например, в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (SOFCs), газовых датчиков, а также в качестве материалов термозащитных покрытий.

Методом СВС получен ряд твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.12, 0.15$ ат.%). Аттестация керамики выполнена при помощи рентгенофазового анализа, методом растровой электронной микроскопии исследована структура. Электропроводность материалов в зависимости от температуры, концентрации акцепторной примеси и состава газовой фазы изучена четырехзондовым методом на постоянном токе. Показано, что энергия активации материалов в увлажненном воздухе ниже, чем в сухом воздухе, что характерно для протонпроводящих оксидов; указан оптимальный для протонной проводимости диапазон добавки кальция ($0.05 < x < 0.1$ ат.%).

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

Д.В. Новожилов^{1,2}, А.С. Улихин¹, В.Р. Хуснутдинов¹, Т.А. Васильева¹, Н.Ф. Уваров^{1,2,3}

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

²*Новосибирский государственный университет,*

ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: d.novozhilov@g.nsu.ru

³*Новосибирский государственный технический университет,*

пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073

Объемная ионная проводимость $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) достигает 10^{-3} См/см при комнатной температуре [1]. Несмотря на высокие значения объемной проводимости, сопротивление границ зерен вносит большой вклад в общую проводимость керамики LTP. В результате общая проводимость на несколько порядков ниже объемной. Было показано [1], что допирование LTP ионной жидкостью [BMIM][BF₄] приводит к увеличению ионной проводимости LTP на 4 порядка и к значительному снижению энергии активации проводимости по сравнению с нелегированный LTP. Легированная керамика может рассматриваться как композитный твердый электролит, в котором неоднородная добавка распределена по границам зерен второй матрицы. В настоящей работе изучен эффект добавления перхлората лития в керамику LTP.

Композиционные твердые электролиты LTP-LiClO₄ были синтезированы с использованием различных методик и охарактеризованы методами РФА, ДСК и импедансной спектроскопии. Исследование ионной проводимости показало, что добавление LiClO₄ приводит к увеличению общей проводимости LTP при комнатной температуре на 3-4 порядка по сравнению с исходным LTP.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500065-5).

Список литературы

1. Kwatek K., Nowiński J.L. Electrical properties of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes containing ionic liquid // Solid State Ionics. – 2017. – V. 302. – P. 54–60.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

А.В. Козлова^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: kozlova.an.vl@gmail.com

²Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630092

Литий-титановые аккумуляторы (ЛТА) широко используются в качестве источников питания во многих электронных устройствах. В качестве анода в ЛТА используется титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Недавно было обнаружено, что введение гетерогенных добавок может привести не только к улучшению зарядно-разрядных характеристик, но и к увеличению удельной емкости материала. В настоящей работе качестве гетерогенных добавок к LTO использовали: Li_2TiO_3 и TiO_2 .

Показано, что емкость композита $(1-x)\text{LTO}-x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ при содержании электрохимически инертной добавки Li_2TiO_3 , равной $x=0.12$, не уменьшается, как можно было бы ожидать. Вместо этого, емкость этого композита составляет 170 мАч/г, что превышает экспериментальное значение для чистого LTO, полученное в тех же условиях, и близко к теоретическому пределу для LTO (175 мАч/г).

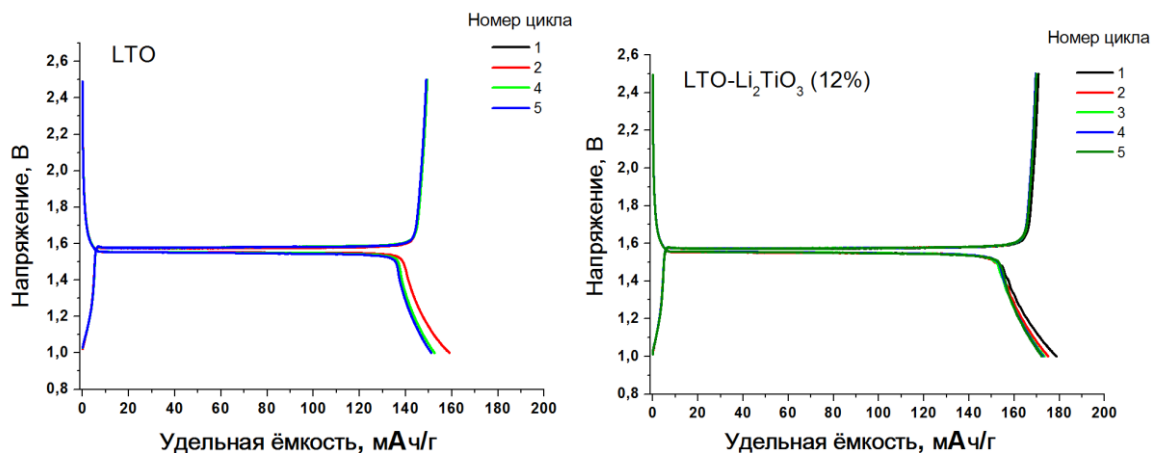


Рисунок 1 - Графики заряда-разряда для LTO (слева) и композита $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ (справа), измеренные при скорости 0,1 С.

Обнаруженный эффект может быть объяснен резким увеличением парциальной емкости Li_2TiO_3 в композите, которое вызвано взаимодействием между этой фазой и LTO на границе раздела фаз.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МИКРОТРУБЧАТЫЕ МЕМБРАНЫ С НАНЕСЕННЫМ НИКЕЛЕВЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

И.А. Мальбахова, Е.В. Шубникова, А.С. Багишев

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Во всем мире продолжают поиски альтернативных источников энергии, и водородная энергетика является перспективным направлением в данной области. Независимо от того, какой метод синтеза используется для получения водорода, существует потребность в экономически эффективных способах его отделения от нежелательных примесей. В настоящее время разрабатывается подход к применению водородселективных мембран, непосредственно внедряемых в риформер. Таким образом, разработка дешевых и эффективных мембран для очистки водорода является актуальной темой [1].

Одним из способов достижения высоких водородных потоков является изготовление мембраны в форме полых волокон для обеспечения высокой удельной площади поверхности мембраны в сочетании с малой толщиной [2]. В данной работе были разработаны микротрубчатые водород-селективные мембраны, состоящие из керметной пористой подложки с нанесенным на внешнюю поверхность газоплотным слоем никеля. В данной работе никелевые водородселективные мембраны были получены методом обратной фазовой инверсии с последующим программируемым восстановлением, газоплотный слой был нанесен методом dip-coating с последующим программируемым спеканием. Данные мембраны были протестированы комплексом физико-химических методов: СЭМ, РФА, тест на газоплотность.

Список литературы

1. Phair J.W., Donelson R. Developments // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – № 16. – P. 5657-5674.
2. Wanga M., Zhou Y., Tana X., Gaob J., Liuc S. // Journal of Membrane Science. – 2019. – V. 575. – P. 89-97.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ВОДОРОД-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

Е.В. Шубникова, И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, Е.Ю. Лапушкина, А.П. Немудрый

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

e-mail: artimonovalena@yandex.ru

Одной из глобальных проблем современности является экология; загрязнение окружающей среды, вызванное растущим с каждым годом количеством выбросов от сжигания углеводородного топлива [1]. Одним из перспективных направлений в этом отношении является использование топливных элементов с протон-обменной мембраной, однако для их внедрения необходимо использование ультрачистого водорода. Таким образом, одной из проблем, сдерживающих внедрение экологических технологий на транспорте, является эффективный и экономичный способ очистки водорода от примесей. Решением может стать производство ультрачистого водорода с использованием водород-селективных мембран [2].

В данной работе были разработаны микротрубчатые (МТ) водород-селективные мембраны, состоящие из керметной пористой подложки на основе $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; Ni-ZrO_2 ; Ni-YSZ с нанесенным на внешнюю поверхность газоплотным слоем никеля. МТ мембраны были изготовлены с помощью метода фазовой инверсии и метода dip-coating; определены оптимальные технологические параметры процессов. Микроструктура и морфология МТ мембран были исследованы с помощью СЭМ. На основе полученных данных были определены оптимальные составы МТ водород-селективных мембран, обладающих достаточной пористостью, механической прочностью и газоплотным никелевым слоем на поверхности.

Список литературы

1. Cheng H., et al. Dual-layer $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ / $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Ni hollow fiber membranes for H_2 separation // Journal of Membrane Science. – 2020. – V. 601. – P. 117801.
2. Wang M., et al. Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformatе gases and water gas shift reactions operated at high temperatures // Journal of Membrane Science. – 2019. – V. 575. – P. 89–97.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ

Е.С. Тропин, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: popov@solid.nsc.ru*

Ключевой особенностью оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП оксиды) является их способность существовать в широком диапазоне кислородной нестехиометрии δ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость оксидов в различных условиях, в то же время усложняет понимание их свойств [1]. В химии существует понятие гомологов — ряда сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Мы предлагаем расширить понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по δ . Наши исследования сосредоточены на поиске корреляции между тремя характеристиками, которые изменяются вместе с δ : равновесным химическим потенциалом кислорода в оксиде μ_{O_2} , равновесной реакцией кислородного обмена R_0 и электронной структурой (полупроводниковой или металлоподобной, плотность состояний - DoS на уровне Ферми). Разработаны новые экспериментальные методики изучения непрерывных зависимостей термодинамических и кинетических [2] свойств СИЭП оксидов от δ .

В настоящей работе обобщены результаты, полученные по системам $SrFe_{0.98}Mo_{0.02}O_{3-\delta}$ (SFM2), которые являются перспективными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках проекта ИХТТМ СО РАН № FWUS-2021-0001.

Список литературы

1. Yoo J., et al. Jacobson Isothermal relaxation kinetics for the reduction and oxidation of $SrFeO_3$ based perovskites // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – P. 2690-2699.
2. Starkov I., et al. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - pO_2 -T” diagrams for MIEC oxides // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

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

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090,

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

На сегодняшний день кислород-проницаемые мембраны, изготовленные из нестехиометрических оксидных материалов со смешанной электрон-ионной проводимостью, применяются во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1,2].

Для проведения исследований материал мембраны синтезировали твердофазным методом, путем смешения прекурсоров в шаровой мельнице. С помощью полученного порошка были изготовлены пористые микротрубчатые мембраны методом фазовой инверсии, которые в дальнейшем спекали на воздухе в муфельной печи, контролируя скорость термообработки.

Изучение кислородной проницаемости проводили в оригинальном трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью.

По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

Список литературы

1. Pei S., et al. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas // Catalysis Letters. – 1994. – V. 30. – № 1. – P. 201-212.
2. Ten Elshof J.E., Van Hassel B.A., Bouwmeester H.J.M. Activation of methane using solid oxide membranes // Catalysis Today. – 1995. – V. 25. – № 3-4. – P. 397-402.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ/ SDC НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯЧЕЙКИ ТОТЭ

А.В. Иванов^{1,2}, М.С. Плеханов^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ *ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,*

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: alehaww@gmail.com

² *ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) на сегодняшний день являются перспективными источниками энергии для создания энергетики будущего с низким углеродным следом. Среди всех материалов, используемых в качестве электролитов в ТОТЭ, наиболее популярными являются оксиды на основе стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) или оксидом скандия (SSZ) диоксида циркония. В качестве катодов часто используются оксиды со структурой перовскита, такие как манганиты, кобальтиты, ферриты, никелаты лантана-стронция. Основная проблема применения вышеперечисленных материалов катода в контакте с YSZ или SSZ - это химическое взаимодействие, которое приводит к образованию плохо проводящего слоя на границе катод/электролит и деградации ячейки. Обычно эта проблема решается применением двухслойного электролита, где вторым барьерным слоем является оксид церия, допированный самарием (SDC), или оксид церия, допированный гадолинием (GDC), который не взаимодействует с материалом электролита / катода. При этом, как правило, толщина барьерного слоя сопоставима с основным слоем электролита.

В данной работе рассмотрены особенности формирования двухслойных электролитов SSZ/SDC, изготовленных как классическим способом послойного нанесения слоев сравнимой величины, так и с получением тонкопленочного барьерного слоя осаждением из растворов. Было определено влияние факторов, таких как режимы осаждения двухслойного электролита, состава, режимов предварительной подготовки порошков, промежуточных и окончательных температур спекания слоев ТОТЭ и др. на качество формируемой двухслойной мембраны.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

Ru-СОДЕРЖАЩИЙ СТРУКТУРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂ И ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Н.В. Рубан^{1,2}, Д.И. Потемкин^{1,2}, В.А. Емельянов^{2,3}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

²*Новосибирский государственный университет,*

ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*

пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: natavruban@gmail.com

В 2019 году на международном саммите «Climat Action Summit» было объявлено, что 77 стран достигнут нулевого уровня выбросов углерода к 2050 году. Цель нулевых выбросов углерода и прогнозы в области энергетики создать запрос на новые эффективные технологии улавливания, утилизации и хранения углекислого газа.

Одним из перспективных способов утилизации CO₂ является каталитическое метанирование. Такой подход делает возможным использование углекислого газа и производство возобновляемого топлива - синтетического природного газа. Реакция между CO₂ и H₂ сопровождается выделением тепла. Тепловое воздействие может привести к локальному перегреву катализатора. Катализаторы, нанесенные на структурированные носители (блоки FeCrAlloy), обеспечивают контролируемые условия реакции, например температурный профиль [1], во всем объеме реактора.

Настоящая работа посвящена исследованию активности катализатора 0,5 мас. % Ru/Zr_{0,25}Ce_{0,75}O₂-δ-η-Al₂O₃/FeCrAl, в двух процессах - метанировании CO₂ и паровой конверсии природного газа. Катализаторы были получены из предшественника Ru нового типа – комплексного соединения RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃. Активность полученного катализатора была исследована в реакции метанирования CO₂ в разбавленной реакционной смеси (80% N₂, 16% H₂, 4% CO₂) и при стехиометрических (80% H₂, 20% CO₂) соотношениях реагентов при различных температурах. Исследование паровой конверсии метана производилось при мольном соотношении H₂O/CH₄ = 3. Было показано, что катализатор обеспечивает высокую эффективность метанирования CO₂ и достаточно хорошую активность в процессе паровой конверсии природного газа.

СТРУКТУРИРОВАННЫЙ Rh-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Шилов^{1,2,3}, В.Н. Рогожников¹, Д.И. Потемкин^{1,3}, П.В. Снытников¹

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: sva@catalysis.ru

Каталитический автотермический риформинг считается одним из наиболее эффективных методов получения водорода из углеводородного топлива для питания твердооксидных топливных элементов. Дизельное топливо является перспективным сырьем для получения синтез-газа из-за хорошо развитой инфраструктуры и широкой области применения.

В данной работе проводилось исследование автотермического риформинга дизельного топлива в синтез-газ с использованием структурированного 0.24 вес.% Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl катализатора. Методом ПЭМ было показано, что размер частиц Rh находится в диапазоне 1-3 нм. В качестве веществ, моделирующих состав дизеля, использовались н-гексадекан (C₁₆H₃₄), о-ксилол и нафталина. В данной работе было проведено исследование влияние ароматических соединений в автотермическом риформинге дизельного топлива.

Было показано, что присутствие ароматических соединений приводит к снижению степени конверсии н-гексадекана. Наибольший эффект проявляется в присутствии диароматических соединений, которые практически не вступают в реакцию паровой конверсии. Присутствие ароматики приводит к увеличению концентрации нежелательных побочных продуктов в газовой фазе, что является результатом увеличения вклада газофазных реакций и замедления гетерогенных реакций из-за блокировки активных центров катализатора. Низкая скорость реакции паровой конверсии диароматических соединений способствует образованию полиароматических соединений.

ПАРОВОЙ РЕФОРМИНГ C_{3+} -УГЛЕВОДОРОДОВ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.С. Урлуков, Д.И. Потемкин

ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: aurlukov@mail.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – смесь углеводородов, выделяющихся из нефти в процессе ее добычи и переработки. В состав ПНГ входят как легкие углеводороды (метан, этан, пропан), так и более тяжелые предельные C_{3+} углеводороды, из-за которых в свою очередь становится невозможным прямое использование ПНГ в качестве топлива или его транспортировка на газоперерабатывающие заводы. В связи с этим ПНГ такого состава подвергается сжиганию на факелах, что отрицательно сказывается на экологической обстановке в районе добычи нефти.

На данный момент один из наиболее перспективных путей полезной утилизации ПНГ является его использование непосредственно на месторождении для выработки электричества и тепла на электростанциях малой мощности. Для реализации этого направления предлагается использовать паровую конверсии (ПК) «жирных» углеводородов, входящих в состав ПНГ, с преимущественным образованием метана или метано-водородных смесей.

Методом сорбционно-гидролитического осаждения была приготовлена серия $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ катализаторов. Основная идея этого метода состоит в том, чтобы образовать раствор «соль благородного металла + щелочной агент», который является метастабильным при заданных условиях (температуре, концентрациях) по отношению к осаждению гомогенного гидроксида металла. Это связано с кинетической инертностью комплексов металлов к гидролизу при комнатной температуре. Поскольку поверхность носителя ускоряет гетерогенное зарождение и рост частиц гидроксида металла, добавление носителя к смеси реагентов инициирует гидролиз, который приводит к равномерному осаждению металлов на поверхности носителя.

Свойства приготовленных катализаторов были исследованы в ПК модельных смесей ПНГ при температурах 250-350 °С. Эксперименты проводились в кварцевом U-образном реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем. Объемная скорость подачи реакционной смеси задавалась равной 1500 ч⁻¹, что соответствует времени контакта 2,4 с. Катализаторы были активны и стабильны и обеспечивали полную

конверсию C_{2+} -углеводородов в CH_4 , CO_2 и H_2 при $T = 320-350$ °C и мольном отношении $H_2O:C \geq 0,33$. Оказалось, что при температуре 334 °C образуется смесь, пригодная для использования в качестве топлива для выработки электричества.

Кроме того, при конверсии пропана и более тяжелых алканов на $Rh/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ катализаторах в диапазоне низких температур (до 300 °C) увеличивается концентрация этана в реакционной смеси, что не наблюдается в присутствии других катализаторов паровой конверсии углеводородов. Этан обладает большей теплотворной способностью, по сравнению с метаном, и может компенсировать отрицательный эффект образующегося углекислого газа на характеристики топливной смеси. Это уникальное свойство Rh-катализаторов позволяет получать в реакциях паровой конверсии газообразные смеси, содержащие некоторое количество этана, что в свою очередь полезно для варьирования свойств получаемых топливных смесей.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ И АНОДНЫХ ГАЗОВ

В.Н. Рогожников^{1,2}, П.В. Снытников², Д.И. Потемкин², А.П. Глотов¹

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Ленинский проспект, 65, Москва, 119991, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Проспект академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

Современные тенденции в электроэнергетике, направлены на повышение КПД энергоустановок, что является причиной разработок электрогенераторов на основе топливных элементов, топливом для которых, в зависимости от типа элемента, может выступать водород или синтез-газ. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют особый интерес из-за высокого КПД и возможности использования в качестве топлива водорода или синтез-газа, получаемого из различных углеводородов, таких как природный газ или пропан-бутановые смеси путем паровой или воздушной конверсии (парциальное окисление). Практический интерес представляет парциальное окисление, т.к. реакция протекает с выделением тепла и нет необходимости подвода тепла извне. При этом возникает необходимость применения горелок, которые утилизируют анодные газы, образующиеся из-за не полной утилизации водородсодержащего газа в ТОТЭ (обычно не более) 80 %. Для этого используют пламенные горелки, обладающие существенными недостатками: формирование NO_x из-за высоких температур, а также выбросы CO и C_xH_y в окружающую среду. Для решения этих проблем подходят катализаторы на основе теплопроводящих металлических подложек с нанесенными металлами платиновой группы.

В данной работе проведено исследование структурированных катализаторов $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-x}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ и $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-x}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ в процессах парциального окисления природного газа, пропан-бутановой смеси и полного окисления анодных газов. Исследованные катализаторы парциального окисления обеспечивают высокую производительность по синтез-газу, платиновый катализатор окисления анодных газов обеспечивает полную утилизацию анодных газов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60057.

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ СО НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА

Г.И. Мальцев^{1,2}, А.М. Горлова^{1,2}

¹*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: g.maltsev@g.nsu.ru*

²*ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: gorlova@catalysis.ru*

Водородная энергетика на данный момент является одним из ведущих направлений в области альтернативной энергетики. Помимо двигателей внутреннего сгорания, водород также может использоваться для питания низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной. Однако для этого требуется водород высокой чистоты: в частности, концентрация примеси СО не может превышать 10 ppm. Поскольку содержание СО в водородсодержащем газе, получаемом паровой конверсией природного газа, может достигать 20%, разработка высокоэффективных способов его удаления является актуальной задачей.

Существующая на данный момент схема очистки водорода от СО состоит из двух основных стадий: паровая конверсия СО (ПК СО), за которой следует избирательное окисление/метанирование оставшегося СО. Однако, процесс ПК СО, позволяющий добиться необходимой чистоты водорода, на данный момент является двухстадийным. Кроме того, используемые катализаторы требуют длительной активации, которая делает их пирофорными. Таким образом, необходимо разработать эффективные катализаторы, которые позволяли бы проводить ПК СО в одну стадию при относительно низких температурах.

В рамках данной работы изучено влияние типа носителя (на примере SiO_2 , углеродного материала Сибунита и $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) в Pt-содержащих катализаторах на их активность в низкотемпературной ПК СО в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии природного газа (10 об.% СО, 15 об.% CO_2 , 30 об.% H_2O , 45 об.% H_2). Показано, что наибольшей активностью обладают катализаторы на основе $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Изучено влияние содержания Pt в катализаторе на его активность. Обнаружено, что в смеси, имитирующей реальную, равновесное значение конверсии СО достигается при $\sim 300^\circ\text{C}$ в случае катализатора 5 мас.% Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДИМЕТОКСИМЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

А.А. Печенкин^{1,2}, С.Д. Бадмаев², Д.И. Потемкин², П.В. Снытников²

¹ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,

Ленинский проспект, 65, Москва, 119991, e-mail: pechenkin@catalysis.ru

²ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

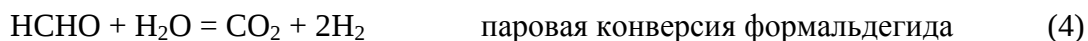
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

Диметоксиметан (ДММ), также как метанол и диметиловый эфир (ДМЭ), относится к легко синтезируемым кислородсодержащим соединениям химии C₁. Он является коррозионно инертным, нетоксичным соединением, которое легко хранится и находит много различных применений. В частности, ДММ считается перспективным сырьем для получения водородсодержащего газа для питания высокотемпературных топливных элементов с полимерной протон-обменной мембраной (ПОМ ТЭ).

Наиболее эффективным способом получения водородсодержащего газа из ДММ является его паровая конверсия:



В литературе данную реакцию исследовали на механической смеси твердых кислот и катализаторов с медными центрами. Это обусловлено тем, что данная реакция протекает по последовательной кинетической схеме, включающей гидратацию ДММ в метанол и формальдегид на кислотных центрах и паровую конверсию образовавшихся продуктов в водородсодержащий газ на медных центрах:



В данной работе обсуждаются результаты о каталитической активности бифункциональных CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ катализаторов в отношении реакции ПК ДММ. Показано, что:

1) Реакция гидратации ДММ в метанол и формальдегид протекает на Бренстедовских кислотных центрах;

2) Эти катализаторы при атмосферном давлении, температуре ~300 °С обеспечивают полную конверсию ДММ и производительность по H₂ ~15.5-16.5 л H₂/(г_{кат}*ч).

КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

Д.И. Потемкин¹, В.Н. Рогожников¹, В.А. Шилов^{1,2}, Н.В. Рубан¹,
А.А. Печенкин^{1,2}, В.Д. Беляев^{1,2}, П.В. Снытников¹, В.А. Собянин^{1,2}

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: potema@catalysis.ru

Углеводородные (УВ) топлива, особенно жидкие, обладают высокой энергетической плотностью. Поэтому разработка катализаторов и реакторов конверсии УВ топлив в водородсодержащие смеси является весьма актуальной задачей. Процессы получения водорода из различных УВ топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость.

В работе изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов получения водорода, которая заключается в использовании композитных катализаторов типа “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка”. Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ (BUTVAR)

Р.Д. Гуськов, В.Г. Пономарева

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru*

Впервые синтезированы гибридные полимерные соединения $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ - $x\text{Butvar}$ (поливинилбутираль марки Butvar® B98), в средах этанола и изопропанола в качестве растворителей. Определен более оптимальный метод синтеза и показана принципиальная возможность создания новых высокопроводящих тонких полимерных электролитов на основе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$. Кристаллическая структура соли $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (P21/c) остается неизменной в полимерной гибридной системе, но во время синтеза наблюдались диспергирование и частичная аморфизация соли. Было обнаружено, что для достижения наивысшей протонной проводимости $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ - $x\text{Butvar}$ наиболее предпочтительным методом синтеза является осаждение соли из исходных компонентов в присутствии растворителя с полимером с дальнейшим нанесением пленок из суспензии по методу tape casting. Толщина полимерных электролитов не более 50-100 мкм. Протонная проводимость увеличивается на 2 порядка относительно исходной соли и зависит от состава, равномерности распределения соли в объеме полимера и наличия остаточной влажности при синтезе электролита. Наибольшая протонная проводимость составляла порядка 10^{-2} См/см при 130 °С в условиях низкой влажности. Изменения электротранспортных характеристик системы вызваны диспергированием и частичной аморфизацией соли, а также наличием незначительных количеств остаточных молекул воды на поверхности соли в условиях синтеза полимерных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-08-01279.

Список литературы

1. Ponomareva V.G., et.al. Proton conducting hybrid compounds based on $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ metal-organic coordination frameworks // Solid State Ionics. – 2019. – V. 343. – P. 115084.
2. Lavrova G.V., Ponomareva V.G. Intermediate-temperature composite proton electrolyte $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$: transport properties versus oxide characteristic // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1170–1173.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ - НАНОАЛМАЗЫ

Д.В. Алексеев^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2,3}

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: root@solid.nsc.ru*

²*Новосибирский государственный университет,
Пирогова, 2, Новосибирск, 630090*

³*Новосибирский государственный технический университет,
пр-т. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073*

В настоящее время наноалмазы находят широкое применение в медицине, в качестве полировальных композиций, для изготовления покрытий. Идея использования наноалмазов как инертного компонента твердых композиционных электролитов для электрохимических устройств нова. Ранее для таких типов электролитов использовались высокодисперсные оксидные добавки (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и др.) и различные ионные соли. Замена на наноалмазы позволит увеличить транспортные свойства за счет их большей удельной поверхности, а варьирование функционального поверхностного слоя на поверхности наноалмазов будет способствовать лучшей адгезии с ионной солью [1].

В настоящее время в литературе есть данные транспортных свойств как чистых органических солей [2], так и композитов с оксидом алюминия. Показано, что в составе композитов проводимость увеличивается на три порядка. В настоящей работе в качестве ионной соли выступает органическая соль замещенного аммония $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$, поскольку подобные соли имеют высокотемпературные пластические фазы, характеризующиеся высокой диффузионной подвижностью ионов.

Список литературы

1. Mateyshina Yu.G., Alekseev D.V., Uvarov N.F. Ionic transport in $CsNO_2$ -based nanocomposites with inclusions of surface functionalized nanodiamonds // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – P. 1-10.
2. Iskakova A.A., et al. Phase transitions and transport properties in tetra-n-butylammonium iodide // Solid State Ionics. – 2019. – V. 336. – P. 26-30.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.С. Багишев, А.И. Титков, Т.А. Борисенко, И.А. Мальбахова,
А.М. Воробьев, А.П. Немудрый
*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: artembagishev15@gmail.com*

Одним из направлений развития альтернативной энергетики являются высокотемпературные электрохимические устройства (ВЭУ). Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой многослойные электрические элементы на керамической основе. Современное состояние материалов для ТОТЭ - это стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ) для электролита, в сочетании с композитами на основе YSZ в качестве электродов, а именно: манганит лантана-стронция (LSM-YSZ) для катода и Ni – YSZ для анода.

Технологии производства объектов произвольной формы, такие как 3D-печать, только совсем недавно продемонстрировали свою пригодность для изготовления очень сложных плотных керамических деталей с хорошими механическими свойствами. Таким образом, использование 3D-печати для объектов, используемых в энергетике, свидетельствует об интересе к печати для разработки анодных/катодных материалов для высокоэффективных ТОТЭ.

В рамках данной работе нами были разработаны и исследованы составы паст для 3D-печати. Подобраны оптимальные параметры анодных и электролитных паст различных вязкостей и составов для печати на 3D-принтере. Проведены эксперименты печати двумерных и трехмерных объектов на 3D-принтере с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля и циркония, исследованы режимы печати для получения объектов заданной формы и размеров. Проведены работы по лазерной постобработке полученных керамических образцов.

Работа с анодными материалами выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А19-119062490038-7).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОЩНОСТЬ МИКРОТРУБЧАТОГО ТОТЭ

В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090,

e-mail: sivcev@solid.nsc.ru

Перспективным направлением для решения проблемы электроснабжения потребителей является использование твердооксидных топливных элементов в качестве источников энергии. Они имеют ряд преимуществ перед другими источниками энергии: высокий КПД (могут достигать 70%), использование различных видов топлива, отсутствие подвижности и, соответственно, износа, низкий уровень шума и др. [1]

В качестве объектов исследования были выбраны микротрубчатые (МТ) мембраны [1], преимуществами которых являются улучшенная термическая и механическая стабильность, простота герметизации.

В данной работе МТ ТОТЭ были получены из традиционных материалов (Ni/GDC/LSCFM5). Внутренняя микроструктура анодной подложки была получена методом фазовой инверсии. Функциональные слои наносились методом dip-coating.

Мощность ТОТЭ МП измерялась с использованием вольтамперных характеристик. Исследована зависимость мощности ячейки от катодного материала. Морфологические особенности ТОТЭ МТ были изучены с помощью СЭМ.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации № МК-550.2020.3.

Список литературы

1. Steele B.C., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. – 2001. – V. 414. – P. 345.
2. Popov M.P., et al. Compact solid oxide fuel cells and catalytic reformers based on microtubular membranes // Catalysis Today. – 2019. – V. 329. – P. 167–170.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Ю.Е. Синельникова^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru*

²*ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073*

Исследования электрохимических накопителей энергии с высокой плотностью энергии получили широкое распространение благодаря растущим потребностям в энергии и бурным ростом производства электромобилей [1]. Среди таких накопителей энергии особое место занимают суперконденсаторы. Одним из важных компонентов суперконденсаторов является электродный материал, который должен обладать большой удельной поверхностью, высокой электропроводностью, химической стабильностью в кислой и основной среде, хорошей термической стабильностью в широком диапазоне температур. Данным требованиям удовлетворяют углеродные материалы с развитой удельной поверхностью.

Данная работа посвящена синтезу пористых углеродных материалов, обладающих высокой удельной поверхностью и возможностью использования их в качестве электродных материалов в суперконденсаторах.

Пористые углеродные материалы были получены с помощью темплатного метода. В качестве прекурсора углерода была использована фенолформальдегидная смола резольного типа, а в качестве темплата был выбран оксид магния, образующийся в процессе термического разложения цитрата магния. Конечный продукт был исследован различными физико-химическими методами. Результаты исследований показали, что полученный углеродный материал имеет удельную поверхность свыше 2000 м²/г и удельную емкость более 100 Ф/г.

Список литературы

1. Liu C.F., Liu Y.C., Yi T.Y., Hu C.C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors // Carbon. – 2019. – V. 145. – P. 529-548.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

И.А. Мальбахова¹, В.Р. Хуснутдинов¹, Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²*ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет», 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Для решения современных задач кардиографии и энцефалографии необходимо иметь высокочувствительные и надежные электроды, обладающие высоким быстродействием, низким шумом, устойчивостью сигнала и отсутствием электродной поляризации, искажающей форму биоэлектрического сигнала. В настоящее время для этих целей используются хлорсеребряные электроды, которые в наибольшей мере удовлетворяют этим условиям. Недостатком этих систем является относительно высокое внутреннее сопротивление. Для его снижения нами предложено использовать электроды на основе солей серебра, обладающих более высокой ионной проводимостью по сравнению с хлоридом серебра.

В данной работе для синтеза электродных материалов были использованы высокопористые керамические носители с относительной пористостью выше 80%. Носители получены методом пропитки нетканых углеродных материалов суспензией на основе оксида алюминия с частицами микронного размера с последующим выжиганием основы и спеканием материала при 1500 °С в течение 5 часов. На полученные пористые носители осаждали слой углерода методом вакуумного пиролиза полимерного покрытия для обеспечения электронного переноса через пористую матрицу. На слой углеродного материала наносили наночастицы серебра методом пропитки коллоидом серебра, полученным полиольным синтезом. Полученный носитель обладал относительно низким сопротивлением порядка 1 Ом. В поры полученной таким образом модифицированной керамики вводили суперионный твердый электролит $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$. В докладе представлены результаты испытаний полученных электродных материалов.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054мк.

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В НЕРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ В ОКСИДЕ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Е.Ю. Лапушкина, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: elapushkina@solid.nsc.ru

Изучение оксидов со смешанной проводимостью обычно подразумевает, что они являются веществами, имеющими определенную кислородную стехиометрию [1]. Такой подход является традиционным для случая слабой нестехиометрии у веществ с почти стехиометрическим составом. В химии широко используется понятие гомологов — ряд сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Определяемые таким образом гомологичные ряды, очевидно, дискретны по составу. Мы предлагаем расширить традиционное понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по δ (δ -гомологи). Как и в случае с традиционными гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными δ могут быть изучены для выявления возможных линейных соотношений свободной энергии (LFER), хорошо известные для классических гомологичных рядов [2].

Таким образом, в настоящей работе обобщены результаты, полученные по системе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5), которые являются перспективными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

Список литературы

1. Bulfin B., et al. Isothermal relaxation kinetics for the reduction and oxidation of SrFeO_3 based perovskites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. – P. 2466-2474.
2. Ikeda H., et al. Oxygen sorption/desorption behavior and crystal structural change for $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ // Chemical Engineering Science. – 2016. – V. 147. – P. 166-172.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ LaScO_3

А.С. Лесничёва¹, С.А. Беляков¹, А.Ю. Строева², А.В. Кузьмин²

¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

²ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

Создание протонно-керамических топливных элементов, работающих в области средних температур (600-800 °C), требует поиск материала электролитной мембраны с высокой протонной проводимостью, а также термически и химически стабильного в условиях окислительной и восстановительной атмосфер. В качестве подходящих оксидов для данного применения могут быть рассмотрены акцепторно-допированные щелочноземельными элементами материалы на основе LaScO_3 со структурой типа перовскита.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и выявлению влияния природы и концентрации допанта на протонную проводимость. Получено, что в ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ увеличивается растворимость допанта в кристаллической решетке LaScO_3 , но в тоже время уменьшается спекаемость (плотность керамики, средний размер зерен). Для изучения транспортных свойств выбраны плотные керамические образцы $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ в диапазоне температур 800-600 °C уменьшается концентрация протонов и, наоборот, увеличивается их подвижность. Наибольшая протонная проводимость реализуется при использовании Sr в качестве допанта

Повышение концентрации стронция до 20 ат.% в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ привело к росту протонной проводимости в области пониженных температур (400-600 °C). В то же время, в области температур 600-800 °C установлено нелинейное поведение протонной проводимости с максимумом при $x=0.10$. Также, наибольшее значение подвижности протонов с наименьшей энергией активации получено для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$, который может быть рекомендован, как оптимальный состав для применения в качестве электролитной мембраны протонно-керамических топливных элементов.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

В.А. Черепанова, И.С. Краева, А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров, О.В. Елькин,
Д.А. Козулин

ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: usr21806@vyatsu.ru

Фторированные ионообменные мембраны применяются для электролиза раствора хлорида натрия, а также в создании топливных элементов, окислительно-восстановительных проточных батарей, сенсорных устройств, систем водоочистки и др.

Наиболее перспективным для придания полимерам ионообменных свойств представляется использование контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP), а именно прививка стирола к сополимеру винилиденфторид-трифторхлорэтилен (P(VDF-co-CTFE)), с дальнейшим его сульфированием. Проведение полимеризации проводится по схеме, представленной на рисунке 1.

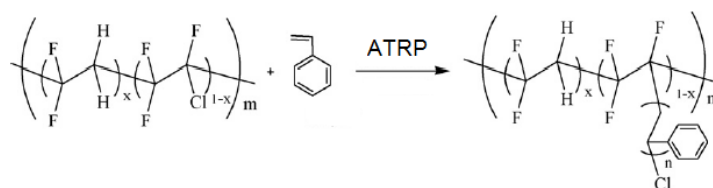


Рисунок 1 – Схема проведения пришивки стирола к сополимеру P(VDF-co-CTFE).

В качестве растворителей для ATRP были использованы диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диметилформамид. При радикальной полимеризации с переносом атома катализатор образуется при взаимодействии лиганда с солью переходного металла. В нашей работе качестве лигандов применялись 2,2'-бипиридин и PMDTA (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine).

Полимеризацию проводили в интервале температур 70–120 °С в течение 2,0–6,0 часов. Для идентификации полученных образцов была проведена ИК-спектроскопия.

Наибольший выход продукта, полученного методом ATRP-полимеризации, наблюдается при 90 °С в течение 4,0 часов с использованием 0,26 г лиганда 2,2'-бипиридина и 0,28 г хлорида меди (I) в присутствии медной стружки для регенерации одновалентной меди по реакции диспропорционирования.

ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СВЕТА: РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ И ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА

Д.В. Марковская, А.В. Журенко, Е.А. Козлова

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: madiva@catalysis.ru

Одной из важнейших задач современной альтернативной энергетики является разработка полупроводниковых материалов, способных к эффективному преобразованию энергии видимого излучения в электричество. Ранее было показано [1], что твердые растворы на основе сульфидов кадмия и цинка являются активными фотокатализаторами и потенциально могут быть использованы в качестве фотоэлектродов. Целью работы является изучение влияния химического состава фотоэлектродов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, природы и количества сокатализаторов и природы электролита на эффективность преобразования энергии света в электричество. Критерием оценивания эффективности выступали значения плотности фототока короткого замыкания.

На первом этапе работы был определен химический состав наиболее активных фотоэлектродов ($\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SnO}_2\cdot\text{F}$) и получены зависимости между содержанием цинка в образце, плотностями фототока короткого замыкания и временем жизни фотогенерированных зарядов [1]. Чтобы повысить количество генерируемого тока в фотоэлектрохимической системе, на поверхность фотоэлектродов наносили различные модификаторы: NiS, CuS, CoS, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$. Наибольшие значения фотоэлектрохимических характеристик были получены для образца с нанесенным сульфидом меди. На третьем этапе работы были исследованы изменения плотностей токов короткого замыкания при варьировании природы и концентрации электролита. Наибольшее значение плотности фототока ($8.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$) было получено для образца 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, исследованного в растворе 0.5 М Na_2S , 2 М S, 0.25 М NaCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента Российской Федерации СП-1019.2019.1.

Список литературы

1. Markovskaya D.V., et al. // Appl. Surf. Sci. Adv. - 2021. - V. 4. - P. 100076.

СОДЕРЖАНИЕ

А.П. Немудрый	МИКРОТРУБЧАТЫЕ ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	4
В.А. Собянин, С.Д. Бадмаев	ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОТЭ ИЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	5
А.В. Кузьмин	ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ	6
П.В. Снытников	КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	7
М.В. Ананьев	ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	8
Е.В. Антипов	ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Na- И K-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	9
Н.В. Косова	МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	10
М.В. Патракеев, С.С. Никитин, А.А. Марков, О.В. Меркулов, И.А. Леонидов	СМЕШАННЫЕ ПРОВОДНИКИ КАК МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	11
В.Г. Пономарева	СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ПРОТОННОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ СОЛЕЙ	12
В.А. Садыков, Н.Ф. Еремеев	ДИЗАЙН НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТОДНЫХ И АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДЕТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ	13
А.И. Титков	МЕТОДЫ ЦИФРОВОЙ 2D- И 3D-ПЕЧАТИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	14
А.Н. Загоруйко, С.В. Зажигалов	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	16
И.Л. Зильберберг	ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ:	17

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

С.А. Чижик КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ С КИСЛОРОДОМ	18
С.И. Бредихин ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ И ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАНАРНОЙ ГЕОМЕТРИИ	20
А.В. Сивак, Е.А. Левченко, И.А. Гвоздков, Р.С. Тимербулатов, В.В. Синицын, Н.В. Лысков МОБИЛЬНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭХГ С МИКРОТРУБЧАТЫМИ ТОТЭ	21
А.А. Матвиенко МЕТАЛЛ-ПОДДЕРЖИВАЕМЫЕ ТВЁРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	23
С.Г. Столярова, Ю.В. Федосеева, Е.В. Шляхова, А.А. Ворфоломеева, М.А. Гребенкина, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева БРОМИРОВАННЫЕ ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	24
Н.Ф. Уваров КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	25
Д.В. Смовж, А.В. Зайковский, С.А. Новопашин, С.З. Сахапов ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА	26
И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева, Д.О. Дормидонова ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH_2PO_4	27
М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ НИОБИЕМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО СОСТАВА КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ	28
А.В. Зайковский, Д.В. Козлачков, А.А. Юрченкова, Е.О. Федоровская ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ ОЛОВО-УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	29
Н.В. Лысков ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ПРИНЦИП РАБОТЫ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ	30
А.А. Коцун, С.Г. Столярова, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева	31

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ	СВОЙСТВА	НАНО-
СТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА MoS₂/rGO В Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ		
К.В. Мищенко, Д.О. Семькина, А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, А.Б. Слободюк, М.А. Кирсанова, Н.В. Косова	ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ	32
А.А. Шиндров, Н.В. Косова	СМЕШАННО-ОКСИАНИОННЫЕ ЖЕЛЕЗО-НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	33
О.А. Подгорнова, Д.О. Семькина, Н.В. Косова	ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НИХ	34
Д.О. Семькина, А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, К.В. Мищенко, Е.А. Морхова, А.А. Кабанов, Н.В. Косова	МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И МИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ИЗБЫТОЧНЫХ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ	35
А.А. Криницына, Н.В. Косова	СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИИ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСИФТОРИДОВ ЛИТИЯ СО СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ	36
Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова	СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiNb₂O₇ – НОВОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	37
А.А. Ворфоломеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	ЗАПОЛНЕНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ФОСФОРОМ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	38
М.А. Гребёнкина, А.В. Гусельников, Г.Н. Чехова, Д.В. Пинаков, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб	ВКЛАДЫ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК	39

ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА ОТ ФТОРИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ И ВНЕДРЁННЫХ МОЛЕКУЛ БРОМА	
В.А. Воротников, Ю.В. Новикова, Р.Г. Софронов, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин	40
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ Са-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОХЛОРОВ $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	
Д.В. Новожилов, А.С. Улихин, В.Р. Хуснутдинов, Т.А. Васильева, Н.Ф. Уваров	41
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ	
А.В. Козлова, Н.Ф. Уваров	42
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	
И.А. Мальбахова, Е.В. Шубникова, А.С. Багишев	43
КЕРАМИЧЕСКИЕ МИКРОТРУБЧАТЫЕ МЕМБРАНЫ С НАНЕСЕННЫМ НИКЕЛЕВЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА	
Е.В. Шубникова, И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, Е.Ю. Лапушкина, А.П. Немудрый	44
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ВОДОРОД-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН	
Е.С. Тропин, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый	45
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ	
И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, А.П. Немудрый	46
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ	
А.В. Иванов, М.С. Плеханов, А.В. Кузьмин	47
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХСЛОЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ/ SDC НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯЧЕЙКИ ТОТЭ	
Н.В. Рубан, Д.И. Потемкин, В.А. Емельянов	48
Ru-СОДЕРЖАЩИЙ СТРУКТУРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ МЕТАНИРОВАНИЯ CO_2 И ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА	
В.А. Шилов, В.Н. Рогожников, Д.И. Потемкин, П.В. Снытников	49
СТРУКТУРИРОВАННЫЙ Rh-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	

А.С. Урлуков, Д.И. Потемкин	ПАРОВОЙ РЕФОРМИНГ C_{3+}-УГЛЕВОДОРОДОВ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ	50
В.Н. Рогожников, П.В. Снытников, Д.И. Потемкин, А.П. Глотов	СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ И АНОДНЫХ ГАЗОВ	52
Г.И. Мальцев, А.М. Горлова	ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ СО НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА	53
А.А. Печенкин, С.Д. Бадмаев, Д.И. Потемкин, П.В. Снытников	БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ДИМЕТОКСИМЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ	54
Д.И. Потемкин, В.Н. Рогожников, В.А. Шилов, Н.В. Рубан, А.А. Печенкин, В.Д. Беляев, П.В. Снытников, В.А. Собянин	КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ	55
Р.Д. Гуськов, В.Г. Пономарева	ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $C_8H_5(PO_4)_2$ И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ (BUTVAR)	56
Д.В. Алексеев, Ю.Г. Матейшина	ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ - НАНОАЛМАЗЫ	57
А.С. Багишев, А.И. Титков, Т.А. Борисенко, И.А. Мальбахова, А.М. Воробьев, А.П. Немудрый	РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	58
В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый	ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОЩНОСТЬ МИКРОТРУБЧАТОГО ТОТЭ	59
Ю.Е. Синельникова, Н.Ф. Уваров	ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА	60
И.А. Мальбахова, В.Р. Хуснутдинов, Н.Ф. Уваров	ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ	61

БИОСЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

- Е.Ю. Лапушкина, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый **ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В НЕРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ В ОКСИДЕ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ** 62
- А.С. Лесничёва, С.А. Беляков, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ LaScO_3** 63
- В.А. Черепанова, И.С. Краева, А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров, О.В. Елькин, Д.А. Козулин **ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ** 64
- Д.В. Марковская, А.В. Журенок, Е.А. Козлова **ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СВЕТА: РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ И ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА** 65

Авторский указатель

А		Ж		Марков А.А.	11
Алексеев Д.В.	57	Журенок А.В.	65	Марковская Д.В.	65
Ананьев М.В.	8	З		Матвиенко А.А.	23
Антипов Е.В.	9	Загоруйко А.Н.	16	Матейшина Ю.Г.	57
Б		Зажигалов С.В.	16	Меркулов О.В.	11
Багишев А.С.	43, 44, 58	Зайковский А.В.	26, 29	Мищенко К.В.	32, 35
Багрянцева И.Н.	27	Зильберберг И.Л.	17	Морхова Е.А.	35
Бадмаев С.Д.	5, 54	И		Н	
Беляев В.Д.	55	Иванов А.В.	47	Немудрый А.П.	4, 28, 44, 45, 46, 58, 59, 62
Беляков С.А.	63	К		Никитин С.С.	11
Борисенко Т.А.	58	Кабанов А.А.	35	Новикова Ю.В.	40
Бредихин С.И.	20	Кирсанова М.А.	32	Новожилов Д.В.	41
Булушева Л.Г.	24, 31, 38, 39	Ковалев И.В.	46, 59	Новопашин С.А.	26
Бушуев А.Н.	64	Козлачков Д.В.	29	О	
В		Козлова А.В.	42	Окотруб А.В.	24, 31, 38, 39
Васильева Т.А.	41	Козлова Е.А.	65	П	
Воробьев А.М.	58	Козулин Д.А.	64	Патракеев М.В.	11
Воротников В.А.	40	Косова Н.В.	10, 32, 33, 34, 35, 36, 37	Печенкин А.А.	54, 55
Ворфоломеева А.А.	24, 38	Коцун А.А.	31	Пинаков Д.В.	39
Г		Краева И.С.	64	Плеханов М.С.	47
Гвоздков И.А.	21	Криницына А.А.	36	Подгорнова О.А.	32, 34, 35
Глотов А.П.	52	Кузьмин А.В.	6, 40, 47, 63	Пономарева В.Г.	12, 27, 56
Горлова А.М.	53	Л		Попов М.П.	28, 45, 46, 59, 62
Гребёнкина М.А.	24, 39	Лапушкина Е.Ю.	44, 62	Потемкин Д.И.	48, 49, 50, 52, 54, 55
Гусельников А.В.	39	Левченко Е.А.	21	Р	
Гуськов Р.Д.	46, 56	Леонидов И.А.	11	Рогожников В.Н.	49, 52, 55
Д		Лесничёва А.С.	63	Рубан Н. В.	48, 55
Дормидонова Д.О.	27	Лысков Н.В.	21, 30		
Е		М			
Елькин О.В.	64	Мальбахова И.А.	43, 44, 58, 61		
Емельянов В.А.	48	Мальцев Г.И.	53		
Еремеев Н.Ф.	13				

С		Т		Ц	
Садыков В.А.	13	Тимербулатов Р.С.	21	Цыдыпылов Д.З.	37
Сахапов С.З.	26	Титков А.И.	14, 58	Ч	
Семыкина Д.О.	32, 34, 35	Толстобров И.В.	64	Черепанова В.А.	64
Сивак А.В.	21	Тропин Е.С.	45	Чехова Г.Н.	39
Сивцев В.П.	59	У		Чирик С.А.	18, 28, 45, 62
Синельникова Ю.Е.	60	Уваров Н.Ф.	25, 41, 42, 60, 61	Ш	
Синицын В.В.	21	Улихин А.С.	41	Шилов В.А.	49, 55
Слободюк А.Б.	32	Урлуков А.С.	50	Шиндров А.А.	32, 33, 35
Смовж Д.В.	26	Ф		Шляхова Е.В.	24
Снытников П.В.	7, 49, 52, 54, 55	Федоровская Е.О.	29	Шубникова Е.В.	43, 44
Собянин В.А.	5, 55	Федосеева Ю.В.	24	Ю	
Софронов Р.Г.	40	Х		Юрченкова А.А.	29
Столярова С.Г.	24, 31	Хуснутдинов В.Р.	41, 61		
Строева А.Ю.	40, 63				