



Российский
научный
фонд



СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Новосибирск | Академгородок

11-13 | 09 | 2023

Третья школа молодых ученых

**«Электрохимические устройства:
процессы, материалы, технологии»**

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»**

Третья школа молодых ученых

11-13 сентября 2023

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск 2023

УДК 444.6

ББК 24.57

Э45

При поддержке:

Российского научного фонда (проект № 21-79-30051),

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Ответственный редактор

канд. хим. наук *Е.В. Шубникова*

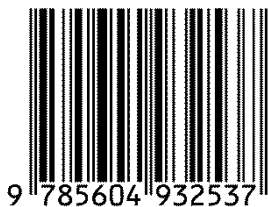
Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии:
[Электронный ресурс] : Третья школа молодых ученых : тезисы докладов (Новосибирск,
11-13 сентября 2023 г.) / Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского
отделения Российской академии наук ; отв. ред. Е.В. Шубникова. - Новосибирск, 2023. –
90 с. – Режим доступа: http://www.solid.nsc.ru/school2023/Book_of_Abstracts.pdf

ISBN 978-5-6049325-3-7

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.

ISBN 978-5-6049325-3-7



ISBN 978-5-6049325-3-7

© ИХТТМ СО РАН,
2023

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

Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» является 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, а также способы их получения;
- Теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока;
- Технологии изготовления химических источников тока.

Спонсоры конференции:



Российский
научный
фонд

Российский научный фонд

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Алексеенко^{1,2}, К.О. Паперж^{1,2}, Ю.А. Баян^{1,2}, Е.Л. Кожокар^{1,2},
Я.В. Астравух^{1,2}, Ю.А. Панкова¹

¹ФГАОУ ВО Южный федеральный университет,

ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: aalekseenko@sfedu.ru

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

Одним из основных компонентов топливных элементов с твердополимерной мембраной, который обеспечивает высокоэффективное протекание токообразующих реакций в анодном и катодном пространствах, является электрокатализатор катализатор, представляющий собой наночастицы платины или ее сплавов, распределённые по поверхности углеродного носителя. Наряду с высокой активностью в токообразующих реакциях, катализатор должен характеризоваться и повышенной стабильностью в процессе эксплуатации. Разработка новых и оптимизация существующих методов получения высокоэффективных платиносодержащих катализаторов является актуальной задачей в области альтернативной энергетики и нанотехнологий. Выделяют несколько подходов к повышению активности и стабильности электрокатализаторов, связанных с управлением их структурно-морфологических характеристик в процессе синтеза:

1) Получение электрокатализаторов с повышенной равномерностью пространственного распределения наночастиц на поверхности углеродного носителя и их узкой дисперсией по размеру. 2) Получение катализаторов на основе платины, легированной некоторыми d-металлами (Ni, Co, Cu). Атомы легирующего компонента способны увеличивать активность НЧ вследствие целого ряда эффектов: формирование новой электронной структуры металла; уменьшение межатомного расстояния в металлической решетке, облегчающее адсорбцию молекул кислорода; 3) Синтез платиносодержащих электрокатализаторов на основе допированного азотом углеродного носителя позволяет повысить ресурс работы электрокатализаторов.

Применение указанных подходов в процессе синтеза к управлению структурно-морфологическими параметрами электрокатализаторов дает возможность существенно улучшить их функциональные характеристики.

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

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄

И.Н. Багрянцева^{1,2}, В.Г. Пономарева¹, Ю.Е. Кунгурцев^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

²ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный

университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой M_xN_y(AO₄)_p (A=S, Se, As, P) являются перспективными протонными проводниками в области средних температур благодаря наличию структурно-разупорядоченных суперионных фаз. CsH₂PO₄ с электропроводностью $6 \cdot 10^{-2}$ См/см ($T \geq 230^\circ\text{C}$) обладает наиболее высокой проводимостью среди соединений данного семейства и может быть использован в качестве протон-проводящей мембраны в среднетемпературных топливных элементах. В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе полимерных добавок и CsH₂PO₄, сочетающих в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой проводимостью кислой соли. Введение полимерной добавки позволяет получить тонкие мембраны, что приводит к снижению омических потерь. Данная работа посвящена исследованию транспортных, структурных, механических свойств и морфологических характеристик композиционных мембран на основе CsH₂PO₄ и различных термически устойчивых полимерных добавок: фторполимеров (поливинилиденфторид (ВДФ), сополимеры ВДФ с гексафторпропиленом (СКФ-26), с тетрафторэтиленом (Ф-42), ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ)), а также поливинилбутираль марки Butvar В-98. В зависимости от свойств и состава полимерных добавок был разработан оптимальный метод синтеза композиционных мембран.

Исследованные полимеры являются химически инертной добавкой для CsH₂PO₄, по данным рентгенофазового анализа для всех составов мембран сохраняется фаза исходной соли. Протонная проводимость композиционных электролитов в высокотемпературной фазе снижается вследствие диэлектрической природы добавки и эффекта перколяции «проводник-изолятор». Несмотря на снижение протонной проводимости композитов (1-x)CsH₂PO₄-хполимер, значения проводимости остаются достаточно высокими ($\sim 10^{-3}$ См/см) и пригодными для использования исследованных систем в качестве мембран среднетемпературных электрохимических устройств. При

содержании полимерной добавки $x > 0.15$ возможно получение тонких прочных пленок толщиной 50 -100 мкм с помощью автоматического пленочного аппликатора. Были исследованы механические свойства мембран: определена микротвердость при малом содержании полимерной добавки ($x \leq 0.15$), а также проведено исследование прочности тонкопленочных мембран на разрыв при $x > 0.15$. Наиболее высокие значения прочности на разрыв ~ 7 МПа были получены для мембран с Ф-2М. Высокая концентрация фторполимера создает перспективу синтеза тонкопленочных мембран с помощью автоматического пленочного аппликатора, а также последовательного послойного нанесения компонентов мембранно-электродных блоков для более надежного их соединения. Даже небольшая концентрация фторполимера может улучшить механические свойства мембран CsH_2PO_4 , повысить их гидрофобность и стабильность во влажной среде, что является важным фактом для использования мембран в среднетемпературных топливных элементах и других электрохимических устройствах.

КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ (DRX) И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ (НЕО) ОКСИДЫ/ОКСИФТОРИДЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-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*

В последние годы повышенный интерес вызывают новые классы литий-избыточных катодных и анодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock salt, **DRX**). В DRX катодных материалах состава $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$ ионы Li и переходного металла (TM) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия Li происходит путем перехода от одного октаэдра к другому через промежуточный тетраэдр (o-t-o диффузия). Необходимым условием транспорта Li в DRX является превышение содержания Li над TM не менее чем на 10% (порог перколяции). Комбинирование ионов TM с высокозарядными d^0 ионами способствует обогащению DRX ионами Li^+ и, соответственно, повышению их удельной емкости до ~ 300 мАч/г, которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной $\text{TM}^{(n+1)+}/\text{TM}^{n+}$ (TM = Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} и др.) и анионной O^{2-}/O^- редокс пар. Ранее считалось, что соединения DRX с кубической плотнейшей упаковкой, в которой ионы Li^+ и переходных металлов произвольно занимают одни и те же октаэдрические позиции, не могут быть использованы в качестве электродных материалов из-за отсутствия каналов для диффузии ионов лития в структуре. Однако позже было установлено, что диффузия Li^+ в DRX происходит по прыжковому механизму путем перескока из одной октаэдрической позиции в другую через промежуточную тетраэдрическую пустоту. Наличие фтора в оксифторидах F-DRX ($\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где Me= Ti^{4+} , Nb^{5+}) влияет на локальное упорядочение ионов Mn, а также на стабильность окислительно-восстановительной пары O^{2-}/O^- и ее вклад в удельную емкость.

С другой стороны, в 2015 г. впервые путем смешения пяти оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO в эквимольном соотношении с последующей термической обработкой при 1000 °C были синтезированы высокоэнтропийные оксиды (**НЕО**) – однофазные оксидные системы, содержащие более пяти катионов. Стабилизация однофазного твердого раствора $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ с кристаллической структурой каменной

соли оказалась возможной за счет большого вклада энтропии смешения в свободную энергию Гиббса. НЕО являются многообещающими кандидатами в качестве анодных материалов для ЛИА. В данной работе однофазные твердые растворы состава $\text{Li}_x(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой каменной соли (*Fm-3m*) были получены с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Согласно данным РФА, однофазными твердыми растворами являются образцы с $x \leq 0.5$. Наилучшими электрохимическими характеристиками и стабильностью при циклировании обладает образец состава $\text{Li}_{0,5}(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{F}_{0,5}$.

Другой группой анодных материалов являются высокоэнтропийные оксиды со структурой шпинели TM_3O_4 , где ТМ - переходный металл. Поскольку взаимодействие НЕО с литием идет по механизму превращения, то для устойчивого циклирования требуются частицы в наноразмерном состоянии. Поэтому в данной работы были синтезированы и исследованы электрохимические свойства шпинелей (high-entropy spinels) с высокой удельной поверхностью состава $(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_3\text{O}_4$ и $(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})_3\text{O}_4$, полученные твердофазным синтезом при $T=500^\circ\text{C}$, 700°C и 1000°C на воздухе. Данные РФА подтверждают образование твердых растворов со структурой шпинели (пр. гр. *Fd-3m*) при всех температурах синтеза. По данным СЭМ наиболее мелкие частицы наблюдаются для образцов, полученных при 700°C , а улучшенными электрохимическими свойствами обладают наночастицы Ni-шпинели, полученной за счет участия пары Ni^+/Ni^0 в реакции превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-73-200064.

Список литературы

- [1] Косова Н.В., Мищенко К.В., Подгорнова О.А., Семькина Д.О., Шиндров А.А. // Электрохимия. – 2022. – N. 58. – С. 366-372.
- [2] Мищенко К.В., Подгорнова О.А., Косова Н.В. // Электрохимия. – 2023. – Т. 59. – С. 158-166.
- [3] Mishchenko K.V., Kirsanova M.A., Slobodyuk A.B., Krinitsyna A.A., Kosova N.V. // Chim. Techno Acta. – 2022. – V. 9. – P. 20229310.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н.В. Лысков

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432,
e-mail: lyskov@icp.ac.ru*

Создание высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), потенциометрические датчики кислорода, кислород-сепарирующие мембраны и др., было бы невозможно без исследования физико-химических свойств функциональных материалов, входящих в их состав. Среди основных требований, необходимых для практического использования материалов в области высоких температур, является наличие быстрого ионного и/или электронного транспорта. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость изучения высокотемпературных электротранспортных свойств: ионной и электронной проводимости, ионных чисел переноса, вольтамперных характеристик, а также величин поляризационного сопротивления границы электрод/электролит.

В рамках представленного доклада будут рассмотрены основные аспекты, связанные с изучением электротранспортных характеристик твердооксидных электрохимических систем в области высоких температур и включающие:

- конструкцию измерительных ячеек, основные схемы организации электродов на исследуемом образце и его подключение к измерительному оборудованию;
- особенности современного электрохимического оборудования для проведения электрохимических исследований зарубежного и отечественного производства;
- измерение проводимости твердых электролитов и расчет энергии активации;
- измерение вольтамперных характеристик ТОТЭ и определение омического и поляризационного вкладов в общее сопротивление электрохимической ячейки.

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

ФОРМИРОВАНИЕ НОВОГО ПОДХОДА К МЕТОДОЛИИ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ОКСИДАМИ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ И КИСЛОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

М.И. Гонгола^{1,2}, М.П. Попов¹, С.Ф. Бычков¹, С.А. Чижик¹, А.П. Немудрый¹

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

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

²*ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090*

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП оксиды) привлекают большое внимание благодаря их применению в качестве катодных материалов для топливных элементов, разделительных мембран для производства кислорода и кислородных датчиков. Поскольку область функционирования СИЭП оксидов лежит в высокотемпературной области при различных значениях парциального давления кислорода, то стехиометрия оксида может изменяться в широких пределах, оказывая влияние на кристаллическую и электронную структуру оксида [1], что, в свою очередь, влияет на каталитические и транспортные свойства оксида. В этой связи особый интерес представляет связь между электронной структурой, кристаллической структурой и термодинамическими характеристиками оксида.

В настоящей работе показаны этапы формирования нового подхода к получению непрерывных равновесных данных, позволяющих получать детальную информацию о термодинамике сложных оксидов с ярко-выраженной нестехиометрией.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-73-10200.

Список литературы

[1] Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V., Cherepanov V.A., Kofstad P. // Solid State Ionics. – 1995. – V. 80. – P. 189.

ДИЗАЙН ЭФФЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДЕТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ГЕТЕРООБМЕНА КИСЛОРОДА

В.А. Садыков¹, Н.Ф. Еремеев¹, Е.М. Садовская¹

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К.
Борескова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,
e-mail: sadykov@catalysis.ru

Создание эффективных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (катодов, анодов, электролитов) требует надежной оценки их транспортных свойств, в первую очередь подвижности кислорода. Наиболее эффективным методом является термопрограммированный обмен с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе, позволяющий выявить различные каналы диффузии кислорода при детальном анализе данных с использованием моделирования. Данным методом исследован широкий набор материалов ТОТЭ, включая электролиты (оксиды и твердые растворы со структурой флюорита - YSZ, ScCeSZ, GDC, $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5.5}WO_{11.25-\delta}$, апатита $La_{10-x}Si_{4.5}(Al,Fe)_{1.5}O_{26}$, пироклора $Ln_{1.9}Mg_{0.1}Zr_2O_{6.95}$, $Ln_{2-x}Ca_xSc(Nb,Ta)O_{7-\delta}$, биксбиита $Ln_{6-x}MoO_{12-\delta}$, шеелита $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$, перовскита $LaNb_3O_9$), катодные материалы (наноккомпозиты из допированного CeO_2 и перовскитов/оксидов со структурой Раддлсдена –Поппера (Р-П) $Ln_2(NiCo)O_4$ ($Ln=Pr, La, Nd$), не содержащих щелочноземельных катионов) и анодные материалы (наноккомпозиты NiO/YSZ с допированными Ru перовскитами $(LaPrMnCrO)$ или флюоритами $(PrSmCeZrO)$). Показано наличие быстрых каналов диффузии по межфазным границам в наноккомпозитах и кооперативного процесса быстрой миграции в сложных оксидных структурах (Р-П, апатита, биксбиита) с участием кислорода как в межузельных, так и регулярных позициях. Детальное изучение реальной структуры материалов с помощью современных физических методов показало, что микроволновое и радиационно-термическое спекание наноккомпозитов из полученных методом Пекини оксидов создает развитую межфазную границу с нужным взаимодействием между нанодоменами. Это обеспечивает высокую подвижность кислорода, большие удельные мощности ТОТЭ и стабильность их работы, в том числе в режиме внутренней конверсии топлив.

Исследования поддерживаются проектом РНФ № 23-73-00045

ГАЗОХИМИЯ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТА

П.В. Снытников¹, С.Д. Бадмаев^{1,2}, Д.И. Потемкин¹, В.А. Собянин^{1,2}

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

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

Последние несколько лет в научных публикациях, в дискуссиях на конференциях и форумах все чаще слышно о необходимости декарбонизации. Но в этом нет какой-либо необходимости. Развитие человеческой цивилизации с момента приручения огня несколько сотен тысяч лет назад и так сопряжено с движением в сторону декарбонизации: перейдя в энергетическом и транспортном секторе вначале на уголь, и освоив паровые машины, потом на продукты нефтепереработки, и внедрив повсеместно двигатели внутреннего сгорания, современный человек активно использует природный газ и приступил к освоению водорода как безуглеродного энергоносителя.

Однако трудности с длительным хранением водорода и его транспортировкой на дальние расстояния и при этом значительные достижения в развитии газотранспортной и потребительской инфраструктуры для природного газа, заставляют задаться вопросом: а нужно ли делать этот финальный шаг и переходить на водород, или более разумным вариантом стоит рассматривать использование природного газа, а также его синтетического аналога- метана, получаемого из водорода и улавливаемого углекислого газа, в совокупности с широким спектром продуктов газохимии, которые могут заменить продукты нефтепереработки и использоваться в энергетике, в электрифицированном транспорте, в домохозяйствах, задействуя широко развитую инфраструктуру, которую может оставить нефтехимическая отрасль в наследство будущим поколениям.

В докладе рассмотрены процессы синтеза и использования базовых продуктов C1-химии: метана, метанола, диметилового эфира, диметоксиметана, формальдегида и муравьиной кислоты в энергоустановках на основе топливных элементов, обеспечивающих получение «зеленого» водорода и электроэнергии без углеродного следа как фундамента для дальнейшего устойчивого развития человеческой цивилизации.

ВОЗМОЖНОСТИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

А.И. Титков¹

¹*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: a.titkov@solid.nsc.ru*

Аддитивные технологии рассматриваются как один из ключевых элементов цифровой экономики с огромным потенциалом роста и развития, особенно в областях, которым необходима высокая сложность и разнообразный дизайн изделий, необходимость индивидуальной модификации, упрощенная сборка, минимальные материальные потери и быстрое повторное проектирование. Работы по освоению аддитивных технологий активно развиваются организациями и предприятиями, подведомственными Минпромторгу России, Минобрнауки России, ГК «Роскосмос», Государственной корпорации «Ростех», Госкорпорации «Росатом» и другими.

В докладе представлен обзор современного состояния дел в области аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для электроники и водородной энергетики, в частности компонентов топливных элементов. Наряду с широко используемыми в настоящее время процессами аддитивного производства (АМ), в том числе разновидностями лазерной полимеризации в объеме, экструзией материала и спеканием/сплавлением порошкового слоя, различные варианты гибридной печати, объединяющие преимущества нескольких методов печати и лазерной обработки, активно исследуются и разрабатываются в настоящее время для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов. [1-4]. В обзоре представлены примеры использования аддитивных технологий для изготовления металл-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также топливных элементов различных типов. Также приведены примеры изготовления и исследования характеристик анод- и электролит-несущих ТОТЭ как «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, циркония и церия 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 № 0237-2019-0002).

Список литературы

- [1] Bourell D., et al. // CIRP Annals – Manuf. Technol. – 2017. V. 66. – P. 659–681.
- [2] Ligon S.C., et al. // Chem Rev. – 2017. – V. 117. – №. 15. – P. 10212-10290.
- [3] Wu W.//Nanoscale. – 2017. – V. 9. – № 22. – P. 7342–7372.
- [4] Anelli S., et al. // Addit. Manuf. – 2022. – V. 51. – P. 102636.

ЭФФЕКТ ПСЕВДОЕМКОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТРОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Н.Ф. Уваров

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

Известно, что зарядка конденсаторов является одним из надежных способов запасания электрической энергии. В электрохимических конденсаторах накопление заряда происходит в двойном электрическом слое, образуемом в объеме электролита, расположенном вблизи электродов. В суперконденсаторах используются электродные материалы с высокой удельной поверхностью, 1000 - 3000 м²/г что приводит к увеличению емкости материала за счет двойного слоя до значений $E = 100 - 300$ Ф/г (при зарядном напряжении 1 В). Эти величины соответствуют значениям удельной энергоемкости 14 - 42 Вт·ч/кг, что существенно ниже, чем у типичных электродных материалов для аккумуляторов (например, $E = 576$ Вт·ч/кг для катодного материала LiFePO₄). Для дальнейшего повышения удельной емкости суперконденсаторов простого увеличения поверхности недостаточно и необходимо либо увеличивать плотность поверхностных центров, на которых происходит накопление заряда (например, за счет допирования углеродных материалов азотом или серой), либо конвертировать часть накопленного заряда в химическую форму, т.е. в виде продуктов электрохимической реакции. Это процесс является фарадеевским (т.е. выход продукта изменяется пропорционально величине прошедшего заряда) и описывается известными уравнениями кинетики электродных процессов. Импеданс электрода, на котором протекают такие процессы, определяется как кинетикой электрохимической стадии переноса заряда, так и диффузионными ограничениями. При достаточно больших временах процессы зарядки лимитируются диффузией и импеданс электрода описывается диффузионным импедансом Варбурга, действительная часть которого называется диффузионным сопротивлением, а мнимая часть - псевдоемкостью. При исследовании суперконденсаторов методом циклической вольтамперометрии вклады обычной емкости и псевдоемкость определяются различными зависимостями от скорости изменения напряжения, что позволяет их разделить. В докладе приведены примеры проявления псевдоемкости в различных системах, обсуждаются возможности их использования в электрохимических устройствах.

СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $[N_{14}pip]BF_4-LiBF_4$

А.В. Измоденова^{1,2}, А.С. Улихин¹, А.В. Ухина¹, Н.Ф. Уваров¹,
К.Ш. Рабаданов³, М.М. Гафуров³

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

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

³Аналитический центр коллективного пользования ДФНЦ РАН,
ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367000

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. Сильная локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают ионный транспорт в органических солях. Введение солей лития в структуру пластических фаз органических солей приводит к резкому увеличению литий-ионной проводимости. Известно, что соли пиперидиния обладают высокой термической стабильностью. В частности, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-1-пропилпиперидиния стабилен до 300°C [1]. Также известно, что ионные жидкости на основе солей пиперидиния электрохимически стабильны в широком диапазоне напряжений [2].

В настоящей работе изучен эффект введения литиевой соли $LiBF_4$ в органическую соль замещенного пиперидиния, а именно тетрафторборат N-метил-N-бутилпиперидиния $[N_{14}pip]BF_4$. Исследованы тепловые свойства, кристаллическая структура и ионная проводимость фаз в бинарной системе $[N_{14}pip]BF_4-LiBF_4$, а также проведены электрохимические измерения для выяснения возможности использования исследуемых электролитов в твердотельных литиевых батареях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00556).

Список литературы

- [1] Götz M., Reimert R., Bajohr S., et al. // *Thermochim. Acta.* – 2015. – V. 600. – P.82-88.
[2] Xue Z., Qin L., Jiang J., Mu T., Gao G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – P.8382-8402.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА РЕАКЦИЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА Mg И Mg-Ni КОМПОЗИТОВ

А.Л. Габов

ФГАОУ ВО Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614000, e-mail: andrus-prm@mail.ru

Направленное воздействие на поверхностные и объемные свойства материала, концентрацию дефектов в его структуре, сорбционную емкость по водороду возможно улучшить с помощью метода интенсивной пластической деформации (ИПД) - ковка, равноканальное угловое прессование, прокатка [1]. В связи с этим было интересно изучить влияние ИПД на реакцию выделения электролитического водорода (РВВ). Для получения количественных параметров, характеризующих стадии проникновения и диффузии водорода и информации о каталитической активности использовали методы поляризационных кривых, электрохимической экстракции и импедансной спектроскопии.

Было показано, что материал послековки проявляет каталитическую активность к РВВ на порядок больше в сравнении с литым магнием.

Наличие Ni в составе Mg-Ni композиции приводит к существенному снижению перенапряжения (на 0,4—0,6 В) и повышению скорости катодного процесса на 2—3 порядка по сравнению с деформированным магниевым образцом. Кроме того, вид катодной поляризационной кривой с введением Ni в состав образца также изменяется — возникает перегиб на кривой, характерный для чистого никеля, что может служить основанием для предположения об идентичном механизме РВВ на Mg-Ni и Ni.

На годографах Ni и композиций Mg-Ni в низкочастотной области возникает индукционная петля (ниже оси абсцисс) начиная с потенциала вблизи точки перегиба на поляризационной кривой (около -1,06 В). На годографах магния таких петель не возникает, что позволяет сделать вывод, что индукционная петля у композиций Mg-Ni возникает при наличии никеля, вне зависимости от того, находится ли он в свободном состоянии или в виде интерметаллида.

Список литературы

[1] Габов А.Л., Хренова А.А., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е., Фрушар Д., Кузнецова Е.Ф. Влияние способов и условий интенсивной пластической деформации на электрохимическое наводороживание магния // Известия высших учебных заведений. Химия и хим.технология. – 2014. – Т.57. – №12. – С. 52-55.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ

Н.А. Федоров, Н.Ф. Уваров

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: f-nikita08@mail.ru*

В настоящее время литиевые батареи широко используются в портативных электронных устройствах, электромобилях, различных накопителях энергии и других областях благодаря высокой плотности энергии и длительному сроку службы. Однако вследствие образования и роста литиевых дендритов, приводящих к риску короткого замыкания при использовании жидких электролитов, существенно усложняют дальнейшую разработку и ограничивают их применение. Альтернативным решением может быть замена жидкого электролита твердым полимерным электролитом. В настоящей работе проведены синтез и исследование полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера и солей лития.

Полимерные твердые электролиты получали набуханием полиуретанового эластомера растворами соли лития LiBF_4 в диметилсульфоксиде при различной концентрации соли лития. Установлено, что эффект набухания уменьшается с увеличением концентрации соли. Растворы солей, включенные в поры полимера, имеют температуру плавления в диапазоне от -10 до 2 °С, а набухание происходит при низких температурах.

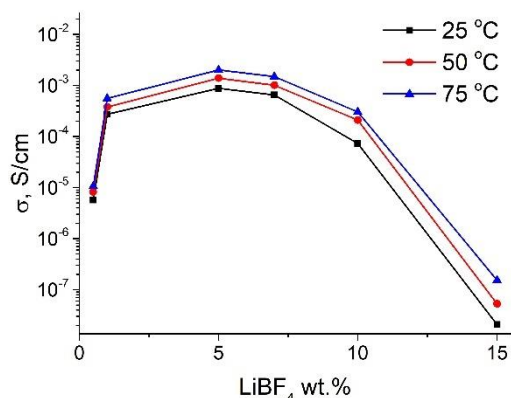
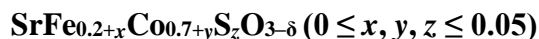


Рисунок 1. Зависимость проводимости от концентрации соли в пропиточном растворе

Показано, что ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума $6-8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 5 мас.% соли лития. (Рис. 1) Полученные полиуретановые эластомерные материалы обладают высокой электропроводностью и могут быть перспективны для использования в гибких литий-полимерных аккумуляторах.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА НА КИНЕТИКУ ОБМЕНА КИСЛОРОДА



А.В. Ходимчук¹, Д.М. Захаров¹, Н.М. Поротникова¹, А.Ж. Majewski², Э.Х. Курумчин¹

¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066, e-mail: A.Khodimchuk@ihte.uran.ru

²University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

Оксианионное допирование сульфат-ионами в структуру сложных оксидов со структурой перовскита приводит к улучшению ионной проводимости и стабильности электродных материалов на основе $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$. Целью работы является исследование влияния сульфат-иона на кинетику обмена кислорода оксидов $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.7}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом порошков оксидов исследовали методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогатенной смеси в интервале температур 300 – 700 °С при парциальном давлении кислорода 21.3 кПа в потоке смеси $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ со скоростями потока 3.6 и 4.0 л/ч.

Обработка экспериментальных данных в рамках теории трёх типов обмена кислорода показала, что скорость-определяющей стадией межфазного обмена кислорода для всех исследованных оксидов является реакция диссоциативной адсорбции кислорода. Температурные зависимости скоростей межфазного обмена кислорода (r_H) и диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) для всех исследуемых составов имеют неаррениусовский вид. Введение сульфат-иона в решетку оксидов приводит к снижению скорости диссоциативной адсорбции кислорода в интервале температур 450–500 °С. Для объяснения природы полученных температурных зависимостей была предложена модель, учитывающая температурную зависимость степени покрытия поверхности (θ) оксидов адсорбатом с использованием классической модели Лангмюра для случая диссоциативной адсорбции двухатомных молекул.

Обнаружено, что допирование оксидов сульфат-ионом приводит к увеличению степени покрытия поверхности кислородом, вследствие возрастания равновесной концентрации адсорбированных атомов кислорода (адатомов). Таким образом, уменьшение скорости межфазного обмена и диссоциативной адсорбции кислорода при введении сульфат-иона в решетку оксидов, может быть обусловлено снижением количества вакантных адсорбционных центров поверхности оксида.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА НА СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(1-x)(n-C_4H_9)_{(4-y)}(CH_3)_y-NbF_4-xC_{НА}$

И.А. Стебницкий^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

²ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru

Органические соли замещенного аммония представляют собой перспективный класс твёрдых электролитов для создания суперконденсаторов благодаря пластическим механическим свойствам, низкой воспламеняемости, высокой электрохимической стабильности. Относительно высокая ионная проводимость таких солей наблюдается в высокотемпературных фазах, однако она недостаточна высока для применения в устройствах.

Одним из способов улучшения транспортных свойств ионных соединений является гетерогенное допирование, для которого можно использовать наноразмерные алмазы (НА). Введение наноалмазов позволяет увеличить значения проводимости на несколько порядков: так, для композита $0,02(n-C_4H_9)_3CH_3NbF_4-0,98C_{НА}$ $\sigma = 8,3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 130 °С, что выше, чем для исходного соединения, в $2 \cdot 10^3$ раз.

Можно полагать, что изменение размера и формы катиона органической соли позволит повлиять на термические и транспортные свойства композиционных электролитов на их основе. Однако закономерности изменения физико-химических свойств композитов на основе наноалмазов и солей, в том числе органических, остаются неизученными.

В данной работе изучалось влияние строения катиона на физико-химические свойства твёрдых композиционных электролитов $(1-x)(n-C_4H_9)_{(4-y)}(CH_3)_yNbF_4-xC_{НА}$ ($0 \leq y \leq 4$, $0 \leq x < 1$) комплексом методов: рентгенофазовым анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией, импедансной спектроскопией. Результаты исследований обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Б.В. Волошин¹, В.С. Тумашев¹, В.А. Селезнев¹

¹ФГБУН Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, e-mail: voloshinbogdann@gmail.com

Разработка устройств хранения электроэнергии является важной проблемой современной энергетики. Перспективным направлением является создание суперконденсаторов, поскольку они обладают высокими показателями энергоемкости и скорости зарядки. В качестве материала для таких устройств хорошо подходит оксид ванадия (V), поскольку он обладает высокой теоретической емкостью (440 мА*ч/г) [1]. Для увеличения емкости конденсатора важно иметь развитую поверхность электродов. Этого можно достичь, нанося тонкие покрытия на подложки с наноструктурированной поверхностью. В данной работе предложен способ конформного нанесения пленок оксидов ванадия на высокоаспектные структуры из кремния.

Упорядоченные массивы высокоаспектных кремниевых наностержней были сформированы методом металл-стимулированного каталитического травления. Пленки оксидов ванадия синтезировали методом атомно-слоевого осаждения. В качестве прекурсора ванадия использовали тетраакис(этилметиламино)ванадий, в качестве окислителя – плазму смеси аргона с кислородом. Найдены условия, при которых покрытия осаждаются конформно. Для этого потребовались высокие скорости потоков газа-носителя (300 ст. см³/мин.) и многократная подача прекурсора ванадия в каждом цикле осаждения (4 впрыска на 1 впрыск кислорода). На Рис.1 приведены изображения Si наностержней а) до и б) после осаждения. Видно, что пленка толщиной ~40 нм осаждена конформно. В работе показана возможность формирования поликристаллических покрытий из VO₂ (M) и V₂O₅ в зависимости от условий отжига наноструктурированных образцов.

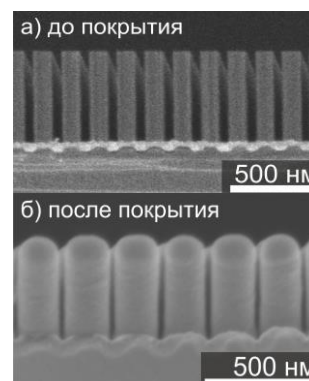


Рис. 1. СЭМ-изображения сколов образцов до и после

Список литературы

[1] Jain A., et al. Vanadium oxide nanorods as an electrode material for solid state supercapacitor // Sci. Rep. – 2022. – V. 12. – P. 21024.

ПРИМЕНЕНИЕ LSCF-SDC В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.О. Хохлова¹, Е.В. Шубникова¹, Е.С. Тропин¹, О.А. Брагина¹, А.П. Немудрый¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

Обратимые твердооксидные топливные элементы (RSOFC) привлекают все большее внимание благодаря своей высокой эффективности накопления энергии, экологичности и низкой стоимости разработки [1]. Такие элементы способны работать как в режиме твердооксидного электролизера (SOEC), так и в режиме твердооксидного топливного элемента (SOFC).

В данной работе композит LSCF-SDC был исследован в качестве воздушного электрода для обратимого топливного элемента. Микротрубчатая подложка NiO-YSZ была синтезирована с помощью метода фазовой инверсии [2]. Функциональные слои, включая электролитный и барьерный слои на основе оксида циркония и оксида церия, соответственно, а также электродный слой LSCF-SDC были последовательно нанесены методом погружения. Полученные образцы были исследованы методами высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Измерения вольтамперных характеристик, импеданса и поляризационных кривых были произведены с помощью потенциостата Р-45Х (Электрохимические приборы, Россия). Электрохимические эксперименты были осуществлены при различных температурах и скоростях газовых потоков.

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

Список литературы

- [1] Motylinski K., Kupecki J., Numan B., Hajimolana Y., Venkataraman V. Dynamic modelling of reversible solid oxide cells for grid stabilization applications // Energy Convers. Manag. – 2021. – V. 228. – P. 113674.
- [2] Shubnikova E.V., Popov M.P., Chizhik S.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes // Chem. Eng. J. – 2019 – V. 372. – P. 251-259.

РАЗРАБОТКА СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.И. Вепрева¹, Д.Ю. Дубовцев¹, Н.С. Саётова^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: a.vepreva98@mail.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В отличие от твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), топливные элементы на основе протонпроводящей керамики (ПКТЭ) имеют ряд преимуществ: более низкие рабочие температуры (600–700°C), возможность использования более широкого спектра материалов и меньшая скорость деградации ячеек. Главной проблемой установок как ТОТЭ, так и ПКТЭ является надежная коммутация блока, которая требует разработки специальных герметизирующих материалов. Было выявлено, что стекла являются наиболее подходящими материалами, но составы, разработанные для ТОТЭ, обладают высокими температурами герметизации (950–1100°C) и достаточно высоким термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), который составляет $9\text{--}12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что делает их непригодными для применения в ПКТЭ.

Основываясь на ранее полученных результатах исследований алюмосиликатного стекла [1], предназначенного преимущественно для ТОТЭ, было разработано несколько новых составов стеклогерметиков. Несмотря на то, что температура стеклования полученных составов лежит в интервале 545–660°C, а температура склейки составляет ~800°C и подходит для использования в ПКТЭ, значения ТКЛР стекол лежат в диапазоне $9,8\text{--}10,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что выше, чем для материалов ПКТЭ ($7\text{--}9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). По полученным результатам, можно сделать вывод, что синтезированные стекла требуют дальнейшей модификации состава для корректировки термических свойств и применения в герметизации ПКТЭ.

Список литературы

[1] Saetova N.S., Krainova D.A., Kuzmin A. V. Effect of rare-earth oxides on thermal behavior of alumina-silica glass sealants // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 1967, № 1. P. 012006.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ Ni/NiO ЭЛЕКТРОДОВ

Д.И. Артюхов¹

¹ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054, e-mail: art@labmet.ru

Использование низкопотенциальной энергии, вырабатываемой в результате работы промышленных объектов, является одним из актуальных направлений развития альтернативной энергетики. Термоэлектрохимические ячейки с электродами на основе Ni/NiO микросфер, синтезированных методом спрей-пиролиза, позволяют относительно эффективно преобразовывать энергию теплового градиента в электрическую энергию. Высокая эффективность преобразования энергии характеризуется высоким значением гипотетического коэффициента Зеебека, представляющим отношение изменения разности потенциала между электродами к единице изменения температуры между электродами. Система с Ni/NiO электродами в водном растворе КОН имеет нелинейный гипотетический коэффициент Зеебека, что объясняется возникновением побочной реакции перехода β -NiOOH в β -Ni(OH)₂.

В данной работе показано влияние концентрации электролита на гипотетический коэффициент Зеебека (рис. 1), методом импедансной спектроскопии установлены параметры эквивалентной схемы термоэлектрохимической ячейки и определены значения элементов. Продемонстрирована термоэлектрохимическая ячейка с плотностью мощности 1.72 Вт м⁻².

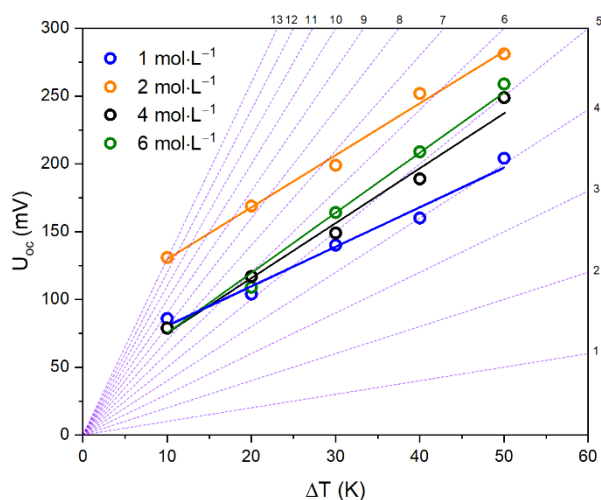


Рисунок 1. Зависимость напряжения открытой цепи термоэлектрохимической ячейки от разницы температур между электродами

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОАСПЕКТНЫХ МАССИВОВ Si – НАНОСТОЛБИКОВ НА БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ МЕТОДАМИ МЕТАЛ- СТИМУЛИРОВАННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В.С. Тумашев, В.А. Селезнев

*ФГБУН Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, e-mail: tumashev@isp.nsc.ru;*

Для устройств хранения электроэнергии необходимы микро- и наноструктуры с высоким показателем энергоёмкости, в частности суперконденсаторы, при этом важно иметь развитую поверхность с целью увеличения их ёмкости.

Метод металл-стимулированного каталитического травления (МСКТ) полупроводников позволяет создать высокоаспектные наноструктуры, без повреждения кристаллической структуры [1]. Суть метода МСКТ заключается в локальном растворении полупроводниковой подложки в жидкостном травителе (содержащим HF и H₂O₂) только под тонким слоем металла-катализатора (Au, Pt или Ag), который при этом опускается в полупроводник. Если металлический слой не сплошной, а в форме 2D рисунка, то им можно сформировать в полупроводнике 3D микро- и наноструктуры с высоким аспектным отношением, например массивы наностолбиков.

В данной работе мы демонстрируем формирование упорядоченных массивов Si наностолбиков на большой площади (> 25 см²) методами МСКТ и наностамповой литографии. Таким образом, были сформированы упорядоченные массивы Si наностолбиков с размерами 80нм×80нм×2мкм (рис.1).

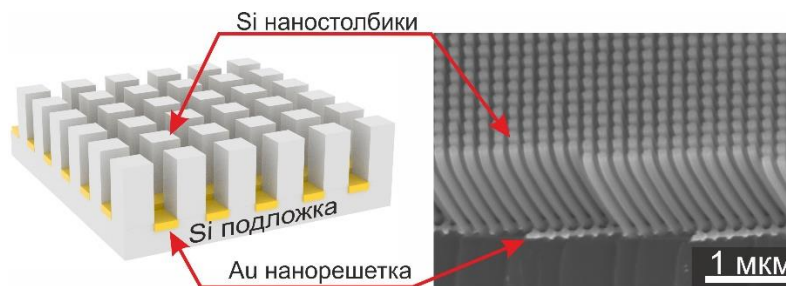


Рис.1. СЭМ изображение сформированных массивов Si наностолбиков

Список литературы

- [1] H. Li, et al. Fabrication of ultra-high aspect ratio (>160:1) silicon nanostructures by using Au metal assisted chemical etching // J. Micromech. Microeng. – 2017. – V. 27. – P. 124002.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ (ZSYO) НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ

Д.С. Русакова¹, Е.Г. Калинина¹, Е.В. Макаров¹, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН,

ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016, e-mail: rusakova@ier.uran.ru

²ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Перспективным коллоидным методом формирования покрытий электролита ZrO_2 , допированного Y_2O_3 и Sc_2O_3 (ZSYO), для твердооксидных топливных элементов является электрофоретическое осаждение (ЭФО). Важным параметром успешной реализации ЭФО является устойчивость суспензий порошков. Представляет интерес исследование влияния метода получения порошка ZSYO, выбора дисперсионной среды и дисперсанта (полиэтиленимин, ПЭИ)/зарядового агента (йод) на pH и электрокинетические свойства (ζ -потенциал) суспензий.

Порошок ZSYO был получен двумя разными методами: глицин-нитратным методом ($Zr_{0.8433}Sc_{0.0922}Y_{0.0645}O_{1.9216}$, ZSYO-gn, 11 м²/г) и химическим осаждением из раствора прекурсора ($Zr_{0.865}Sc_{0.065}Y_{0.070}O_{1.9325}$, ZSYO-disp, 15 м²/г). Приготовление суспензий (10 г/л) осуществляли в двух различных средах: изопропанол (iPrOH) с добавкой ПЭИ (0–0.3 г/л) и изопропанол/ацетилацетон (70/30 об.%) (iPr/HAcAc) с добавкой йода (0–0.8 г/л). Дзета-потенциал для суспензий ZSYO-gn и ZSYO-disp в iPrOH составил -10 мВ (pH = 6.7) и -27 мВ (pH = 2.4), соответственно. Величину ζ -потенциала можно связать с различным ионным составом суспензий, а также с различной дисперсностью применяемых порошков. Для суспензий ZSYO-gn и ZSYO-disp с 0.14 г/л ПЭИ ζ -потенциал составил +7 мВ (pH = 10.3) и +30 мВ (pH = 8.2), соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭИ не оказало влияние на ζ -потенциал. Для суспензий ZSYO-gn и ZSYO-disp в iPr/HAcAc ζ -потенциал составил -3 мВ (pH = 4.7) и -11 мВ (pH = 1.3), соответственно. Для суспензии ZSYO-disp с 0.8 г/л йода ζ -потенциал составил -7 мВ (pH = 1.2), тогда как для суспензии ZSYO-gn добавка йода не оказала значительного влияния на ζ -потенциал. Суспензия ZSYO-disp в iPrOH с ПЭИ характеризовалась высоким ζ -потенциалом, достаточным для проведения ЭФО.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда № 22-23-00066, <https://rscf.ru/project/22-23-00066/>.

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГОЛЛАНДИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Р. Цыганов¹, М.А. Викулова¹, Д.И. Железнов¹, И.В. Зотов¹, Н.В. Горшков¹

¹ФГБОУ ВО Саратовский государственных технический университет имени Гагарина

Ю.А. ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054, e-mail: tsyganov.a.93@mail.ru

Титанаты калия $K_xTi_{8-y}M_yO_{16}$ со структурой голландита имеют туннельную структуру, состоящую из двойных цепочек TiO_6 октаэдров, образующих (2×2) туннели. Большие туннели являются привилегированными путями диффузии ионов. Поэтому твердые растворы со структурой голландита могут быть использованы в качестве электродных материалов для и литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов.

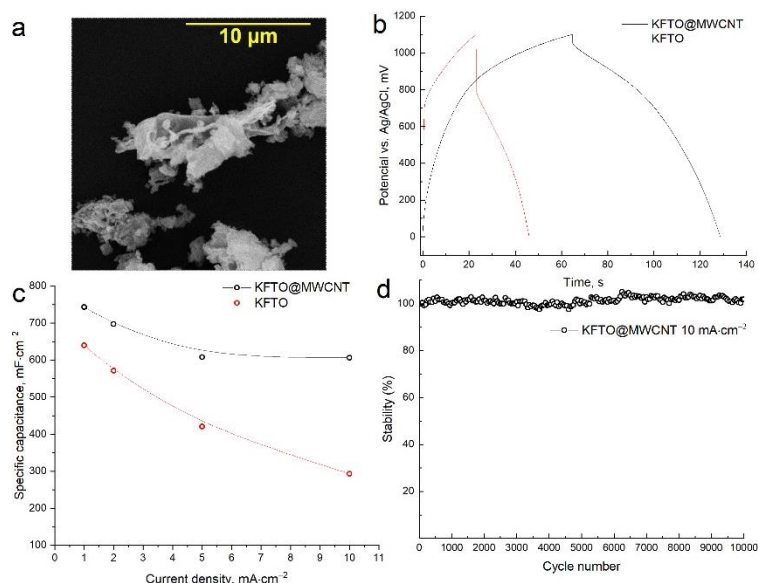


Рис. 1. Электрохимические свойства $K_{1.6}Ti_{6.4}Fe_{1.6}O_{16}$ (KFTO)

Как показано на рис. 1, KFTO демонстрирует высокую емкость в качестве электродов суперконденсатора с КОН электролитом. При этом электрохимические характеристики KFTO могут быть значительно улучшены при добавлении в электродную массу 1% углеродных нанотрубок (УНТ). Так при введении 1 % УНТ удельная ёмкость может быть увеличена с 300 мФ·см⁻² до 600 мФ·см⁻² при плотности тока 10 мА·см⁻². Стоит также отметить высокую стабильность электродов KFTO@УНТ с сохранением 100% емкости в течение 10000 циклов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ МУНТ-Si В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.В. Заворин¹, С.И. Мосеенков¹, В.Л. Кузнецов¹, А.В. Окотруб²

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

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

²ФГБУН Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН,

пр-т Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090

В современных Li-ion аккумуляторах в качестве анодного материала используются различные углеродные материалы: сажа, графит и др. Теоретическая удельная емкость анодов на основе углеродных материалов составляет ~370 мАч/г. В то же время для обеспечения длительной автономной работы электронных устройств перспективно использование аккумуляторов с альтернативными анодными материалами, которые обладают более высокой удельной емкостью. Наиболее перспективными материалами в этой области являются композиты на основе кремния и карбида кремния. Данные композиты обеспечивают наибольшую теоретическую удельную энергоемкость анода 4200 мАч/г и 2600 мАч/г, соответственно, что в несколько раз выше по сравнению с используемыми углеродными материалами. Вместе с тем, кремний и карбид кремния не обладают достаточной ионной и электронной проводимостью, что ограничивает ток разряда таких материалов и не позволяет получать достаточной мощности с использованием анодов на их основе. Одним из способов повышения тока разряда (мощности) таких анодных материалов, является модификация анодного материала путем добавления многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). МУНТ обладают уникальными структурными, механическими и электрическими свойствами и их использование вместе с кремнием или карбидом кремния позволит увеличить электропроводность анодного материала и улучшить его механическую прочность, что, в свою очередь, позволит создавать материал с большими допустимыми токами заряда-разряда и увеличить его срок службы, что является крайне актуальной задачей ввиду бурного развития носимой электроники и электротранспорта. Таким образом, целью работы было исследование возможности использования композитов на основе МУНТ, декорированных частицами Si (МУНТ-Si) и SiC (МУНТ-SiC) в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕСУЩИХ АНОДОВ ДЛЯ ТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.А. Чикишев¹, А.В. Иванов^{1,2*}, О.С. Безкревная¹, Е.А. Пинаева¹, В.А. Воротников^{1,2},

А.М. Фоминых¹, А.М. Дувакин¹, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: stud115420@vyatsu.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: alehaww@gmail.com*

На текущем этапе развития водородной энергетики наблюдается тенденция к увеличению спроса на портативные источники тока, что делает востребованными ТОТЭ трубчатой конструкции ввиду их устойчивости к термическим нагрузкам и их низкой металлоёмкости. Для трубчатых ТОТЭ чаще выбирают конструкцию с несущим анодом, поэтому от качества подложки сильно зависят механические и мощностные характеристики ячейки. На качество анодных подложек влияют физические и химические свойства материала, а также микроструктура самой подложки, которая свою очередь, зависит от методики изготовления. С целью получения качественных анодных подложек нами был предложен метод горячего шликерного литья, как наиболее технологичный и экономичный. Данный метод позволяет получать несущие аноды с высокой воспроизводимостью и точностью геометрических параметров – их среднее отклонение от заданных размеров не превышает 1%.

Готовые трубчатые топливные элементы были испытаны в диапазоне температур от 600 до 900°C. Ввиду высоких диффузионных затруднений, вызванных низкой пористостью анода, изделие показало неудовлетворительные мощностные характеристики – 50 мВт/см². Для улучшения электрохимических характеристик в качестве анодного материала использовали Ni_{1-x}Co_x/SSZ, благодаря этому удалось добиться мощности в 400 мВт/см², однако по результатам измерений, больше половины поляризационного сопротивления составляют диффузионные затруднения, устранив которые можно существенно повысить мощностные характеристики, что будет следующим этапом нашей работы.

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и проекта РНФ № 21-79-30051.

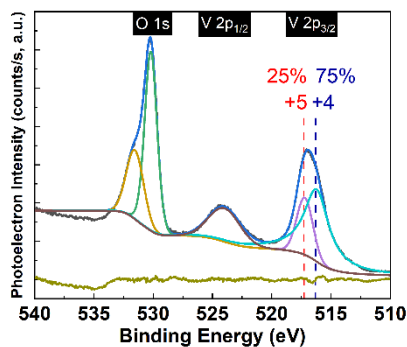
АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ НАНОПЛЕНОК СМЕШАННОГО ОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Б.В. Волошин¹, В.А. Голяшов¹, В.А. Селезнев¹

¹ФГБУН Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, e-mail: voloshinbogdann@gmail.com

Решение проблем хранения электроэнергии является одной из ключевых задач современной энергетики. Среди известных устройств суперконденсаторы выгодно отличаются от остальных высокой энергоемкостью и быстрой зарядки. В качестве материала электродов перспективным является оксид ванадия (V), поскольку он обладает высокой удельной емкостью (2020 Ф/г) и широким диапазоном рабочих напряжений (вплоть до 2,8 В). Однако, низкая электропроводность V_2O_5 ($10^{-3} - 10^{-2}$ См/см) ограничивает электронный перенос в окислительно-восстановительной реакции, что приводит к ухудшению емкостных характеристик, а растворимость в воде со временем приводит к деградации материала [1]. Для решения этой проблемы в данной работе предложен способ получения смешанного оксида ванадия, обладающего высокой электропроводностью и плохой растворимостью в воде.

Тонкие пленки VO_x получены методом атомно-слоевого осаждения в реакции тетраакис-(этилметиламино)ванадия с кислородом при температуре 400°C и давлении 30 Па. Для характеристики пленок использовали метод РФЭС. Из спектра РФЭС (Рис.1) следует, что в пленке присутствует



ванадий в степенях окисления +4 и +5 в соотношении 75/25. Электропроводность полученной пленки составляет 450 См/см, что превышает проводимость чистого V_2O_5 . Кроме того, полученная пленка плохо растворяется в воде, а значит, менее подвержена деградации в рабочей атмосфере. Таким образом, в ходе работы найден способ получения тонких пленок смешанного оксида ванадия, обладающих высокой электропроводностью и низкой водорастворимостью и являющихся перспективным материалом для суперконденсаторов.

Список литературы

[1] Bi W., et al. Interface Engineering V_2O_5 Nanofibers for High-Energy and Durable Supercapacitors // Small. – 2019. – V. 15. – №31. – P. 1–8.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СПОСОБНОСТИ К ГИДРАТАЦИИ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ СКАНДАТОВ ЛАНТАНА

С.А. Беляков¹, А.С. Лесничёва^{1,3}, М.С. Плеханов², N. Prinz², M. Zobel²,
А.С. Вохминцев³, И.А. Вайнштейн³

¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 630090, e-mail: bca2@mail.ru

²Institute of Crystallography, RWTH Aachen University,

Jägerstraße 17-19, Aachen, 52066, e-mail: plexanovmaxim@gmail.com

³ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

Благодаря высокой подвижности протона оксиды с протонной проводимостью активно исследуют для применения в качестве электролитов среднетемпературных (500–700 °С) электрохимических устройств. Вторым важным составляющим высокой проводимости является концентрация протонов в рабочих условиях. Установление влияния химического состава и строения материалов на их способность к гидратации имеет решающее значение для разработки высокоэффективных протон-проводящих электролитов.

Несмотря на известный рост основности в ряду простых оксидов CaO–SrO–BaO, при акцепторном допировании в $\text{La}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (Ca, Sr, Ba) обнаружена обратная тенденция. Дефекты, такие как атом допанта или кислородная вакансия, создают локальные искажения как в кристаллической, так и в электронной структуре материала, поэтому данная закономерность была объяснена с использованием парной функции распределения (PDF) и фотолюминесценции. Бóльшая глубина связанных с дефектами локальных уровней в запрещенной зоне материалов отражает бóльшую энергию образования дефектов, а кратчайшие межатомные расстояния O–O определяют наиболее стабильные позиции протонов. В указанном ряду Sr является оптимальным допантом, приводя к сочетанию высокой стабильности и подвижности протонов. Вышеизложенное подчеркивает критическую важность ионного радиуса допанта и локальных искажений структуры для электролитических свойств материалов.

ИСПЫТАНИЕ ЕДИНИЧНОГО МИКРОТРУБЧАТОГО ТОТЭ С РАЗДЕЛЬНЫМ ДВУХСЛОЙНЫМ КАТОДОМ

В.П. Сивцев, Е.Ю. Лапушкина, 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*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) имеют высокую эффективность преобразования водородной энергии в электрическую, благодаря принципу их действия. Основными преимуществами такого типа топливного элемента (ТЭ) являются возможность использования различного топлива, высокая плотность тока и комбинированная теплоэнергетическая эффективность.

Конструктивно ТОТЭ можно разделить на две основные категории: планарные и микротрубчатые. В качестве объектов исследования были выбраны микротрубчатые (МТ) мембраны, преимуществами которых являются улучшенная термическая и механическая стабильность, простота герметизации [1].

Исходя из литературы в качестве катодных материалов для ТОТЭ привлекли значительное внимание $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) и $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), благодаря их отличным характеристикам электронной и кислородной проводимостей. Но все еще остаются проблемы стабильности и долговечности этих материалов. В литературе известно, что использование композита LSCF-BSCF в качестве катода для ТОТЭ позволяет увеличить мощностные характеристики и стабильность такого элемента по сравнению с исходными перовскитами [2].

В данной работе проводились измерения вольтамперных характеристик МТ ТОТЭ с отдельным катодом BSCFM5-LSCF с помощью прибора потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP-240. Морфологическая структура отдельных МТ ТОТЭ изучалась с помощью СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-30051)

Список литературы

- [1] Timurkutluk B., et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016. – V. 56. – P. 1101-1121.
[2] Clematis D., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 6212-6222.

ОПТИМИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ МТ ТОТЭ

Е.Ю. Лапушкина, В.П. Сивцев, М.П. Попов, А.П. Немудрый

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

Глобальное изменение климата является серьезной проблемой на сегодняшний день. Наибольшее значение в формировании парникового эффекта вносит сжигание ископаемых видов топлива, таких как уголь, газ и нефть. Решением проблемы может быть переход на альтернативные источники энергии, в том числе МТ ТОТЭ.

Цель работы заключается в оптимизации микроструктуры единичных МТ ТОТЭ для нахождения максимальных мощностных и прочностных характеристик. В данной работе рассматриваются 2 метода получения анодных заготовок: экструзия через фильеру и заливка в ячейки с заморозкой и последующим методом фазовой инверсии.

Продолговатые поры, получаемые при фазовой инверсии за счет выхода растворителя, имеют больший размер и длину в случае заливки в ячейки с заморозкой, Рисунок 1а. При экструзии паста касается воды одновременно с внешней и внутренней стороны, что формирует симметричный выход растворителя и наиболее плотную часть в центре, Рисунок 1б. Прочностные характеристики метода заливки в ячейки выше за счет более толстой стенки получаемой заготовки.

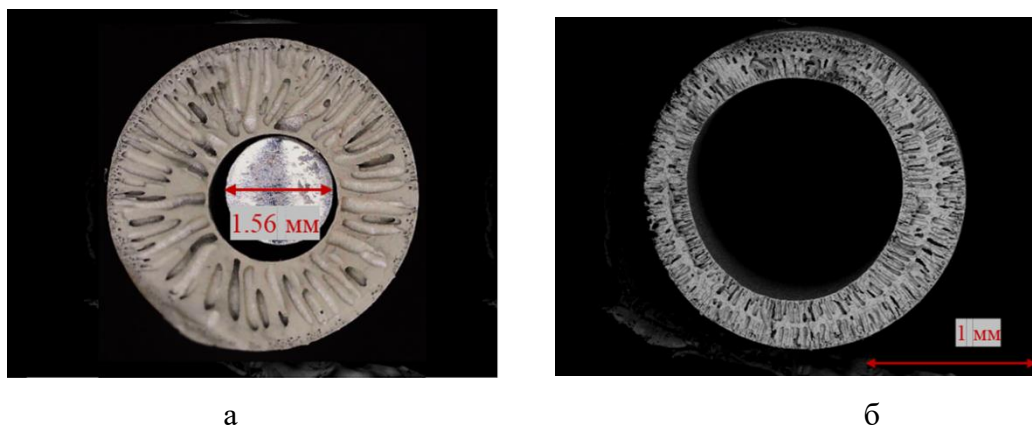


Рисунок 1 – Микроструктура анодной заготовки а) Заливка в ячейки с заморозкой, б) Экструзия через фильеру

Работа выполнена в рамках проекта РФФ №21-79-30051202.

Список литературы

Nemudry A., Uvarov N. Nano structuring in composites and grossly nonstoichiometric or heavily doped oxides // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2491.

AN AIR ELECTRODE MATERIAL FOR SOLID OXIDE ELECTROLYZER: THE NEODYMIUM NICKELATE OXIDE ($\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$)

M.G. Fouad¹, E.S. Tropin¹, R.D. Guskov¹, M.P. Popov¹, A.P. Nemudry¹

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

Developing environmentally friendly fuels and processes has attracted interest from all over to address global warming and other environmental issues. Clean fuel based on hydrogen (H_2) is one of the most promising energy sources currently in use. Hydrogen production by water electrolysis is the cleanest alternative to wind, tidal, and solar power. The solid oxide electrolysis cell (SOEC) is a promising technique for producing hydrogen using high-temperature water electrolysis [1].

The state-of-the-art materials used for SOECs, based on lanthanum-strontium cobaltite-ferrites, have limitations in terms of performance, durability and cost. In order to address these issues, alternative and innovative materials are being researched to improve the efficiency of SOECs. Nickelates of rare-earth elements are currently being considered as materials for «next generation» of SOEC air electrodes [2].

The use of these materials can increase the stability, durability, and conductivity of SOECs, leading to more efficient hydrogen production. Additionally, these materials also have potential applications in other areas such as fuel cells and batteries.

Neodymium nickelate ($\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) was synthesized by the citrate-nitrate technique. Characterizations were performed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was found that the sample is single phase. The quasi-equilibrium oxygen release mode was achieved on an $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sample using the volume gas flow $J = 20$ sccm. As a result of the analysis of $p\text{O}_2(t)$ curves, obtained at the selected temperatures in the range 600–850 °C when switching the composition of the gas flow from a mixture of 20% O_2 / 80% He to 100% He, the equilibrium isothermal diagrams ‘ $\lg p\text{O}_2 - 4 + \delta - T$ ’ were obtained, which are shown in Fig. 1.

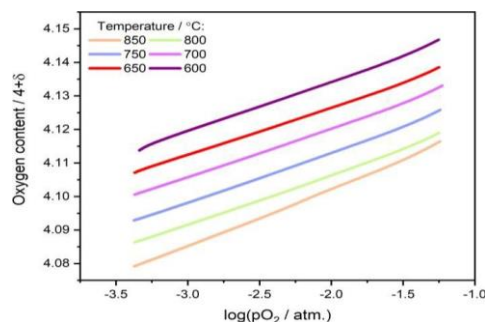


Fig. 1 Equilibrium ‘ $\lg p\text{O}_2 - 4 + \delta - T$ ’ diagram for $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

The work was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS, «Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy» (project no. 075-03-2022-424/3).

References

- [1] Liu W., et al. // Energy Environ. Sci. – 2016. – V. 9. – № 2. – P. 467–472.
- [2] Nechache A., et al. // J Power Sources. – 2014. – V. 258. – P. 164–81.

АНИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ ПИРОХЛОРЫ КАК НОВЫЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М.Ю. Ташланов¹, С.С. Федотов¹

¹*АНОО ВО Сколковский институт науки и технологий,*

Большой бульвар, д.30, стр.1, Москва, 121205, e-mail: mikhail.tashlanov@skoltech.ru

Несмотря на текущее преобладание литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) как систем запасаения энергии для коммерческих приложений, развитие альтернативных технологий на основе более дешевых и распространенных прекурсоров – натрий- (НИА) и калий-ионных аккумуляторов (КИА) – является перспективным направлением энергетической науки, особенно для потенциальных крупногабаритных применений. Следовательно, поиск новых материалов на роль электродов и электролитов в НИА и КИА представляется необходимым шагом для развития указанных безлитиевых систем.

Анион-дефицитные пирохлоры (АДП) состава $KM_xW_{2-x}O_6$ (M – Ta, Nb, Ti, Cr, Al) известны в литературе своими фотокаталитическими свойствами, а также способностью к извлечению ионов тяжелых металлов из растворов [1]. Кроме того, например, для соединения $KNbWO_6$ подтверждена возможность химической интеркаляции иона K^+ [2], однако ранее в литературе не было описано попыток внедрения ионов в структуру АДП электрохимическим путем. Учитывая наличие переходных элементов в составе исследуемых АДП, было сделано предположение о наличии редокс процессов в ходе де/интеркаляции иона калия и проведены соответствующие испытания.

Впервые было показано, что соединения $KM_xW_{2-x}O_6$ обладают окислительно-восстановительной активностью в области низких потенциалов (~1 В против K^+/K), а также демонстрируют высокое значение кулоновской эффективности и обратимой ёмкости (~99.99% и ~93.2%, соответственно, при скорости 1С после 1000 циклов), что подтверждает их потенциальное применение в качестве анодных материалов для КИА.

Работа поддержана РФФИ (грант № 21-53-12039).

Список литературы

- [1] Jitta R.R., et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2015. – V. 90. – P. 1937-1948.
- [2] Murphy D.W., et al. // Solid State Ionics. – 1986. – V. 18–19. – P. 799-801.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ОСНОВАЯМИ ШИФФА ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫХ БАТАРЕЯХ

М.В. Новожилова¹, Ю.А. Положенцева¹

¹ФГБУН Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, e-mail: marya20154@mail.ru

Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике обуславливает необходимость разработки новых источников энергии. Литий – воздушные аккумуляторы могут составить конкуренцию традиционно используемым литий-ионным источникам тока, поскольку обладают рядом преимуществ: большей теоретической удельной емкостью, способны запасать в несколько раз больше энергии в сравнении с существующими аналогами, относительно низкой стоимостью составляющих компонентов. Однако дальнейшему развитию Li-O₂ аккумуляторов препятствует ряд проблем: паразитные реакции, низкая энергоэффективность, короткий срок службы и потенциальные угрозы безопасности, которые в основном возникают из-за высокого перенапряжения при заряде. Таким образом, очень важно разработать высокоэффективные катализаторы для катода, чтобы решить эти проблемы и стимулировать коммерциализацию Li-O₂ аккумуляторов.

В данной работе представлена разработка катализатора, который позволит эффективно провести реакцию электровосстановления кислорода и повысить удельные характеристики системы. Для достижения поставленной цели предложен метод создания катализаторов на основе полимеров кобальта с основаниями Шиффа саленового типа путем электрохимической полимеризации, что позволяет создать равномерные наноструктурированные катализаторы заданного состава по достаточно простой методике. Детальное изучение катализа реакции ЭВК на полученных катализаторах позволило выбрать оптимальный катализатор для потенциального применения в литий-воздушных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента РФ № СП-3405.2021.1, М.В. Новожилова)

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

З.Н. Ичетовкин¹, А.Ю. Строева¹, В.А. Борисов², А.В. Кузьмин¹

¹ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: zakhar1030@mail.ru

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа

им. Г. К. Борескова СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040

В последние годы разработка электрохимических устройств является актуальной темой в сфере альтернативной энергетики, что связано с преимуществами их использования по сравнению с традиционными источниками энергии, такими как: высокая производительность, низкий уровень вредных выбросов в окружающую среду, отсутствие зависимости от сетевой электроэнергии. Протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ), работающие при температурах 400 – 700 °С демонстрируют эффективное потребление подаваемого топлива и высокие мощностные характеристики. Использование аммиака в качестве перспективного энергоносителя и источника водорода, влечет за собой задачи по совершенствованию функциональных материалов, отвечающих за процесс разложения аммиака и последующего окисления водорода в устройстве ПКТЭ.

В данной работе были получены и исследованы физико-химические свойства композитных материалов - $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC10) / $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), перспективных для применения в качестве электродных материалов и прямого разложения аммиака в ПКТЭ с протонпроводящими электролитами на основе допированного скандата лантана.

Композитные материалы были получены твердофазным смешением индивидуальных материалов в разных процентных соотношениях фаз, прессованием и спеканием при 1200°C. Индивидуальные и композитные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, дилатометрии, четырехзондовым методом измерения электропроводности. Проведены каталитические испытания и исследования устойчивости композитных материалов в атмосфере аммиака. Установлена высокая активность полученных материалов к процессам разложения аммиака, сравнимая с известными катализаторами данного типа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК НОВЫХ ПОЛИАНИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.В. Антонюк¹, Е.А. Морхова¹, А.А. Кабанов¹

¹ ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100, e-mail: al.antonyk.2001@mail.ru

В данном исследовании были использованы геометрико-топологический (ГТ) анализ [1] и метод валентных усилий связи (ВУС) [2] для анализа ионной проводимости соединений, удовлетворяющих составу $M(X_1)(Y_1)$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}$; X_1, Y_1 – анионные группировки) из базы ICSD (версия 2022/2). Всего в базе данных содержалось 295 соединений с указанным составом, из которых 101 соединение обладало достаточно широкими каналами для диффузии катионов согласно ГТ анализу. Из них 97 соединений ранее не были исследованы как ионные проводники согласно анализу литературы.

В результате моделирования методом ВУС, проведенного в программе softBV [2], установлено, что из 97 соединений 28 структур имеют относительно низкую энергию миграции катионов $E_m(Me^{2+}) < 1.3$ эВ, что позволяет идентифицировать их как возможные катионные проводники. Наиболее перспективные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ВУС расчетов для катионных проводников состава $M(X_1)(Y_1)$ ($M = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}$; X_1, Y_1 – анионные группировки).

Рабочий ион	Распределение материалов по размерности карты миграции			Наиболее перспективные материалы (код из базы ICSD)
	1D	2D	3D	
Mg^{2+}	3	2	2	$Mg_7(Si_8O_{22})F_2$ (#34360)
Zn^{2+}	3	6	2	$Zn_2(SeO_3)Cl_2$ (#172981)
Ca^{2+}	1	6	-	$Ca(BiO)(CO_3)F_2$ (#87759)
Al^{3+}	1	2	-	$Al_6(BO_3)_5F_3$ (#409714)

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-73-10026 П

(https://grant.rscf.ru/prjcard_int?19-73-10026).

Список литературы

[1] Blatov V. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // Crystallogr. Rev. – 2004. – V. 10. – P.249–318.

[2] Adams S. SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors // Acta Crystallogr. – 2019. – V. 75. – P.18-33.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОИСК ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАТРИЙ-ПРОВОДЯЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Е.А. Морхова¹, А.А. Антонюк¹, А.А. Кабанов

¹*Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению в СамГТУ, ул. Ново-Садовая, 12, Самара, 443100,
e-mail: eliztimofeeva@mail.ru*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) наиболее распространены, однако их производство сталкивается с истощением литиевых ресурсов. Возможной альтернативой ЛИА считаются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые благодаря использованию более дешевых материалов могут применяться для крупномасштабных систем хранения энергии и электротранспорта [1].

В данной работе проведен поиск новых перспективных натрий-проводящих материалов НИА среди халькогенидов при помощи высокопроизводительного теоретического скрининга. Халькоген-содержащие соединения должны иметь большую ионную проводимость чем изоструктурные оксиды из-за меньшей степени ионности связи Na–X (X=S, Se, Te) и потому являются интересным объектом для исследований. Из базы данных ICSD (2023/1) были отобраны все тернарные и кватернарные натрий-содержащие халькогениды за исключением структур, в которых рабочий ион и/или анионы частично замещены другими (703 соединения). При помощи геометрико-топологического анализа в пакете программ ToposPro [2] определены структуры, в которых имелись доступные каналы проводимости Na⁺-ионов (231 структура). После литературного анализа, а также удаления дублирующихся структур обнаружено 167 новых потенциальных ионных проводников. Далее для каждой структуры проведены расчёты энергии миграции (E_m , эВ) ионов натрия методом валентных усилий связи в пакете softBV [3]. В результате выявлены перспективные структуры с $E_m \leq 0.5$ эВ (например: Na₅InTe₄ - 0.42 эВ для 2D миграции; Na₄SSe - 0.27 эВ, Na₄SeTe - 0.28 эВ для 3D). Для всех таких структур рассчитана ионная проводимость при 298 К методом кинетического Монте-Карло в программе softBV [3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-73-01067 (<https://rscf.ru/project/23-73-01067/>).

Список литературы

- [1] Gilankar A., et al. // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 851. – P. 156813.
- [2] Blatov V.A., et al. // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14(7). – P. 3576-3586.
- [3] Chen H., et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 2019. – V. 75(1). – P. 18-33.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Г.В. Голубцов¹, М.А. Казакова¹, А.Г. Селютин¹, D.M. Morales², W. Schuhmann²

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

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

²Ruhr University Bochum, Universitätsstr. 150, 44780 Bochum, Germany

Разработка высокоактивных и стабильных бифункциональных электрокатализаторов, не содержащих драгоценных металлов, способных управлять как реакцией выделения кислорода, так и восстановления кислорода (РОВ и РВК), остается одной из ключевых задач при создании кислородных электродов для металл-воздушных батарей и обратимых топливных элементов.

В данной работе для решения этой задачи был предложен новый подход, основанный на синергетическом взаимодействии оксидных наночастиц активных в РОВ или РВК, объединенных в единую композицию с окисленными многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Для этого методом пропитки по влагоемкости МУНТ были синтезированы моно-, би- и триметаллические оксидные катализаторы с различным соотношением металлов Fe/Co/Ni/Mn [1, 2]. Показано, что состав оксидных наночастиц оказывает влияние, как на структурные, так и электрокаталитические свойства образцов. Так, наиболее активный триметаллический катализатор $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ$ продемонстрировал существенно более низкую разность перенапряжений РВК/РОВ ($\Delta E = 0.73$ В) и лучшую селективность в отношении восстановления O_2 до OH^- через путь переноса 4 электронов с выходом пероксидных частиц менее 10% [2]. Кроме того, оптимальная триметаллическая система показала высокую стабильность, что в совокупности с улучшенными характеристиками бифункциональной активности делает данный катализатор перспективным для кислородных электродов с потенциалом применения в металл-воздушных батареях и обратимых топливных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Список литературы

[1] Kazakova M.A., Morales D.M., et al. // Catal. Today. – 2020. – V. 357. – P. 259-268.

[2] Morales D.M., Kazakova M.A., et al, Adv. Funct. Mater. – 2020. – V. 30(6). – P. 1905992.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (n-C₄H₉)₄NZ-СНАНОАЛМАЗЫ (Z = [BF₄]⁻, [ClO₄]⁻)

И.А. Стебницкий^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

²ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru

Многообещающий класс жидких электролитов - ионные жидкости за счёт широкого окна электрохимической стабильности. Их твёрдотельным аналогом являются органические соли замещенного аммония, которые отличаются пластическими механическими свойствами, негорючестью и электрохимической стабильностью. Применение подобных электролитов в электрохимических устройствах затруднено из-за недостаточно высоких значений ионной проводимости ($\sigma \approx 10^{-6}$ - 10^{-5} См/см вблизи температуры плавления).

Повысить значения удельной электропроводности можно путём введения наноразмерных алмазов. Например, благодаря такому подходу удалось улучшить проводимость соли (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ от $1,8 \cdot 10^{-5}$ См/см до $1,7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °С [1].

Считается, что в соединениях вида (n-C₄H₉)₄NZ носителем заряда является анион. Можно полагать, что путём изменения размера аниона удастся управлять транспортными свойствами композитов на основе органических солей и наномалмазов.

В данной работе исследовались физико-химические свойства систем (1-x)(n-C₄H₉)₄NZ-xC_{нааноалмазы} в широком диапазоне концентраций в зависимости от размера аниона (Z = [BF₄]⁻, [ClO₄]⁻, $0 \leq x < 1$, x – мольная доля) методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии. Результаты исследований обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

Список литературы

[1] Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Uvarov N.F. // R. J. Electrochem. – 2022. – V. 58. – №7. – P. 594–599.

МАКСИМИЗАЦИЯ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

А.С. Лесничёва^{1,2}, С.А. Беляков², С.А. Петрова³, А.Ю. Строева⁴, А.В. Кузьмин⁴

¹ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

²ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 630090, e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

³ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016, e-mail: danaus@mail.ru

⁴ФГБОУ ВПО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Оксидные материалы с высокотемпературной протонной проводимостью вызывают большой интерес. Транспорт протонов в них имеет высокую подвижность и низкие энергии активации, поэтому такие материалы могут быть успешно использованы в качестве твердых электролитов среднетемпературных (500-700 °С) протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ). Акцепторное допирование таких оксидов позволяет достичь высоких концентраций кислородных вакансий, которые после взаимодействия с водяным паром образуют протонные носители заряда. Однако при высоких концентрациях допанта возникают проблемы с фазовой стабильностью материала или взаимодействием дефектов в нём, поэтому поиск материалов с максимальной протонной проводимостью в рабочих условиях ПКТЭ является актуальной задачей.

В данной работе исследовано влияние ионных дефектов на кристаллическую структуру и протонную проводимость твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$). Изменение концентрации кислородных вакансий и/или протонов, температуры и влажности атмосферы влияет на локальную кристаллическую структуру материалов, тогда как пространственная группа не изменяется. Во влажной атмосфере в области температур выше 600 °С для составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.15$ и 0.20) происходит резкое уменьшение концентрации протонов и протонной проводимости, что может быть вызвано кластеризацией кислородных вакансий. Понижение температуры до 500 °С приводит к полному заполнению кислородных вакансий протонными дефектами для всех составов, в результате чего максимальную протонную проводимость демонстрирует состав $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.20}\text{ScO}_{3-\delta}$.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА (MoS_2) АТОМАМИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.А. Алексеев¹, Л.Г. Булушева¹

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: v.alekseev@g.nsu.ru

Дисульфид молибдена (MoS_2) является перспективным анодным материалом благодаря слоистой структуре и большой теоретической емкости в $670 \text{ мАм} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Однако, из-за низкой электропроводности и плохой обратимости реакции конверсии чистый MoS_2 требует модификации, простейшей из которых является допирование.

Атом N может выступать в качестве примесного атома из доступных прекурсоров, подходит для допирования MoS_2 по существующим методикам [1,2]. Было показано увеличение емкости MoS_2 за счет введения примесного азота [2]. Наблюдаемое увеличение может быть связано как с увеличением проводимости, так и с созданием дополнительных высокоэнергетических положений связывания атомов лития. В данной работе было проведено более глубокое исследование роли азота в наблюдаемом увеличении ёмкости с помощью квантово-химических расчетов, проведения симуляций методом молекулярной-динамики из первых принципов.

В работе показано, что допирование MoS_2 атомами азота приводит к большей химической активности и более раннему разрушению MoS_2 в ходе литиирования по сравнению с чистым MoS_2 . Наличие атомов азота в структуре не приводит к существенному уплотнению возможных центров связывания атомов лития, однако способствует увеличению проводимости. В связи с этим увеличение емкости экспериментальных азот-допированных образцов MoS_2 связано с повышенной электронной проводимостью.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 23-73-00048

Список литературы

- [1] Azcatl A., et al. Covalent Nitrogen Doping and Compressive Strain in MoS_2 by Remote N_2 Plasma Exposure // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – №. 9. – P. 5437–5443.
- [2] Liu Q., et al. The origin of the enhanced performance of nitrogen-doped MoS_2 in lithium ion batteries // Nanotechnology. – 2016. – V. 27. – № 17. – P. 175402

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Д.Ю. Олейников, В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв, В.В. Сохорева

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050, e-mail: dyoz@tpu.ru*

Развитию и повсеместному распространению ТЭ мешает их большая стоимость. Стоимость каталитических покрытий может составлять 45 % от общей стоимости ТЭ [1] и более, что обусловлено использованием драгоценных металлов, в частности Pt. Разработка каталитических покрытий с уменьшенным содержанием Pt и повышенным ресурсом - актуальное направление исследований [2]. Ключ к решению данного вопроса лежит в разработке новой структуры катализатора. В данной работе для создания каталитических слоев использовался метод магнетронного распыления. Для оценки каталитически активной площади использовался метод циклической вольтамперометрии.

Показана возможность создания каталитических слоев методом магнетронного распыления. Оценено влияние параметров распыления на активность и ресурс каталитических слоев.

Сравнение каталитических слоев с коммерческим катализатором Pt/C показало, что каталитические слои полученные методом магнетронного распыления имеют более высокую каталитическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет-2030-НИИ/ЭБ-051-375-2023.

Список литературы

[1] Banham D., Ye S. // Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective // ACS Energy Lett. – 2017. – V. 2 – P. 629–638.

[2] Ostroverkh A., Johánek V., Dubau M., Kúš P., Khalakhan I., Šmíd B., Fiala R., Václavů M., Ostroverkh Y., Matolín V. // Optimization of Ionomer-Free Ultra-Low Loading Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019 – V. 44 – P. 19344–19356.

ЛИТИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ГИБКИХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

Е.Д. Васильева, А.Н. Иванов, П.В. Винокуров

*ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,
ул. Беллинского, 58, Якутск, 677000, e-mail: vasilyeva_edm@mail.ru*

Ключевым компонентом гибких аккумуляторных батарей являются гибкие полимерные сепараторы, используемые для предотвращения контакта электродов, обеспечения достаточной ионной проводимости и безопасности в целом. Использование полимерных гелевых сепараторов обусловлено возможностью насыщения такого сепаратора жидким электролитом [1]. Мировому ученому сообществу известны и ранее изучены многие полимерные гелевые сепараторы на основе полиэтиленоксида (PEO), полиакрилонитрила (PAN), полиметилметакрилата (PMMA), поливинилденфторида (PVdF-HFP) и др. Среди упомянутых полимерных материалов особо выделяются полимерные сепараторы на основе PVdF за счет высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 8,4$), которая обратно пропорциональна силе притяжения между катионом и анионом солей лития, что приводит к увеличению ионной проводимости в литий полимерных электролитах.

В данной работе исследована возможность получения литий полимерного электролита, приготовленного методом полива смесей раствора PVdF-HFP в диметилсульфоксид/ацетон/изопропиловый спирт и раствора полигидроксисилоксана в 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората в 1М растворе LiBF_4 . Получены и протестированы опытные образцы гибких аккумуляторов на алюминий-графитовых электродах. Получены показатели зарядки (<10 сек), емкости и влияние внешних условий (температура, сгибание).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSRG-2022-0011.

Список литературы

[1] Kim I., et al. Cross-Linked Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-co-HFP) Gel Polymer Electrolyte for Flexible Li-Ion Battery Integrated with Organic Light Emitting Diode (OLED) // Materials. – 2018. – V. 11(4). – P.:543.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА КАТОДНОГО И АНОДНОГО МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.С. Андрюхова

ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, e-mail: e.andryukhova@g.nsu.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) находят широкое применение в различных областях, и для их производства необходимо постоянно разрабатывать новые методы синтеза активных материалов. Модификации активных материалов в основном направлены на повышение удельных энергетических и мощностных характеристик при сохранении или, если возможно, повышении уровня безопасности аккумулятора. Важное влияние на функционирование электродных композиций в ЛИА оказывает морфология (форма, размер частиц) катодных/анодных материалов. Морфологию получаемых материалов можно задавать в том числе на этапе подготовки реакционной смеси (измельчение и гомогенизация исходных реагентов) до термической обработки. В работе предложено использовать обработку реагентов в бисерной мельнице в жидкой среде. Также проводилось исследование влияния на характеристики электродных материалов режимов температурной обработки, наличия или отсутствия подачи воздуха.

В качестве катодного материала было выбрано соединение со слоистой структурой, обогащенное литием и марганцем $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}$ и Mn) (LMN), обладающее высоким значением удельной энергии (≈ 900 Вт/ч кг^{-1}), а также отсутствию в составе кобальта. Анодный материал $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) выбран благодаря практически нулевому изменению объема в процессе заряда/разряда и отличной циклируемости.

В ходе анализа установлено, что при твердофазном синтезе в атмосфере воздуха LMN в муфельной печи, была получена необходимая структура шпинели $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$. Кроме того, в состав катодного материала входила слоистая структура Li_2MnO_3 , состоящая из чередующихся ионов Li^+ и Mn^{4+} . Ион Mn^{4+} позволяет упростить механизм интеркаляции, обеспечить структурную стабильность материала во время данного процесса. Синтез LTO проводился в муфельной печи без подачи воздуха. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, гранулометрического анализа, сканирующей микроскопии, а также проведены электрохимические тесты. Показана связь морфологических свойств реакционной смеси и полученного после термообработки материала.

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРФЕЙСА ВЫСОКОЭНЕРГОЁМКИЙ КАТОД-ЭЛЕКТРОЛИТ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ НА ОСНОВЕ LLZO

Н.Б. Тимушева¹, А.В. Морозов¹, А.А. Савина¹, А.М. Абакумов¹

¹*АНОО ВО Сколковский институт науки и технологии,*

Большой б-р, 30 стр.1, Москва, 121205, e-mail: Natalia.Timusheva@skoltech.ru

Твердотельные аккумуляторы (ТА) рассматриваются как многообещающая альтернатива современным литий-ионным аккумуляторам с жидкими органическими электролитами благодаря их потенциально высокой удельной энергоёмкости и повышенной безопасности эксплуатации. Однако их успешной коммерциализации препятствует ряд проблем, одна из которых заключается в повышенном сопротивлении интерфейса катод/твёрдый электролит, что пагубно сказывается на мощности и циклическом ресурсе изделий. Данная работа направлена на изучение интерфейса между $\text{Li}_{6.4}(\text{Al}/\text{Ga})_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al/Ga-LLZO) твёрдым электролитом, выбранного ввиду высокого значения литий-ионной проводимости ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} См/см) и широкому окну электрохимической стабильности (0.05-5 В отн. Li/Li^+), и высокоэнергетическим катодом на основе Li-обогащенного слоистого оксида $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$.

Мембраны твёрдого электролита высокой плотности (>90 об.%) были получены твердофазным методом. Симметричные ячейки катод/твёрдый электролит/катод были изготовлены путём нанесения порошка катодного материала различной морфологии (полученного методом соосаждения, гидротермальным или гидротермально-микроволновым синтезом) методом трафаретной печати и последующей высокотемпературной обработкой. Было обнаружено, что оптимальная температура спекания составляет 800 °С, т.к. при более низкой температуре не удается достичь плотного контакта между слоями, а при более высокой температуре образуется дополнительный изолирующий слой, обогащенный Ni и La, вследствие взаимной диффузии материалов. Также в ходе работы было показано, что морфология катодного материала определяющим образом влияет на электрохимические свойства межфазной границы. Так, в случае катодного материала с меньшим размером частиц, удалось на порядок снизить значение поляризационного сопротивления межфазной границы за счет увеличенного числа точечных контактов между катодом и твёрдым электролитом.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект #23-73-30003)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С НАНОАЛМАЗНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ ДОБАВКОЙ

Д.В. Алексеев, Ю.Г. Матейшина

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: d.alekseev1@list.ru*

Последнее время научное мировое сообщество активно занимается развитием электрохимических источников тока. Важным компонентом в таких устройствах является электролит, от которого напрямую зависят как их области применения, так и электрохимические характеристики. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области твердых электролитов в связи с их широким окном термической и электрохимической стабильности. Основными проблемами таких систем является низкая ионная проводимость и плохая смачиваемость электродами. Часть этих проблем можно решить переходом к композиционным твердым электролитам типа MX-A, полученным гетерогенным допированием ионной соли (MX) дисперсной инертной добавкой (A). [1] Они представляют собой систему, имеющую несколько компонентов, среди которых один выполняет роль матрицы, а другой – наполнителя. В данной работе исследуются физико-химические свойства композиционных твердых электролитов типа MX-A, где в качестве ионных солей выбраны представители с различным типом носителей заряда: перхлорат лития, йодид серебра и нитрит цезия. Выбор инертной добавки является ключевым моментом, основанным на поиске материала с высокой площадью удельной поверхности, химической инертностью по отношению к соли, термической стабильностью в исследуемом диапазоне температур. Наноалмазы удовлетворяют всем этим требованиям, причем взаимодействие высокой поверхности наноалмазов ($S_{уд} \approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$) с солью играет немаловажную роль и определяют свойства композиционного материала. Таким образом, в данной работе исследуются физико-химические характеристики композитов $\text{MX} - C_{\text{наноалмаз}}$ ($\text{MX} = \text{CsNO}_2, \text{LiClO}_4, \text{AgI}$)

Список литературы

[1] Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты // Новосибирск.: Изд-во Сибирского отд-ния РАН. 2008. С. 254.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zn- И Ni-СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

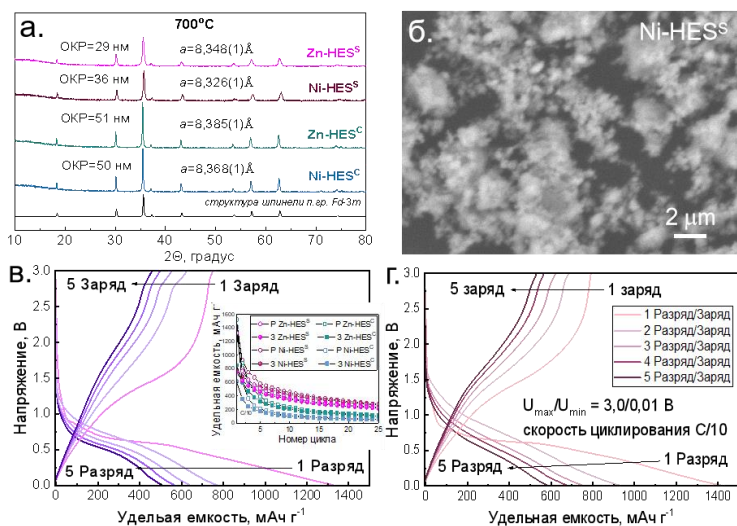
К.В. Мищенко, О.А. Подгорнова, А.А. Шиндров, Н.В. Косова

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

Сравнительно недавно была исследована новая группа оксидных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой энтропией (high-entropy oxide - НЕО) и со структурой шпинели M_3O_4 , где M - переходный металл. Переменная валентность катионов позволяет внедрять больше Li^+ в структуру шпинели. А поскольку взаимодействие НЕО с Li^+ идет по механизму превращения, то для хорошей кинетики требуются частицы в наноразмерном состоянии. Поэтому целью данной работы было проведение исследования электрохимических свойств НЕО шпинелей (НЕС) состава $(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$ (Zn-НЕС) и $(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ (Ni-НЕС), полученных методом со-осаждения (HES^C) и твердофазным методом (HES^S) с последующим отжигом прекурсоров при $T=500^\circ C$, $700^\circ C$ и $1000^\circ C$ на воздухе.

Исходя из данных РФА, в случае использования метода со-осаждения,



дифрактограммы образцов Zn-НЕС^C и Ni-НЕС^C подтверждают образование твердых растворов со структурой шпинели и пр. гр. $Fd-3m$ при всех T синтеза (Рис. 1). По данным СЭМ наиболее мелкие частицы наблюдаются у образцов HES^S ($700^\circ C$).

Согласно гальваностатическому циклированию, улучшенными свойствами

Рис. 1. Дифрактограммы образцов НЕС (а); изображение СЭМ образца Ni-НЕС^S (б); зарядно-разрядные кривые образцов Zn-НЕС^S (в) и Ni-НЕС^S (г) после отжига при $700^\circ C$; во вставке рисунка (в) - ресурсные испытания.

обладают наночастицы Ni-НЕС^S ($700^\circ C$) за счет участия редокс пары Ni^+/Ni^0 в реакции превращения.

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

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА PEO-
NaClO₄:Na₃Zr₂Si₂PO₁₂**

А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, К.В. Мищенко, Н.В. Косова
*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru*

Использование полиэтиленоксида (PEO) и Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NZSP) в качестве полимерной матрицы и наполнителя позволяет изготавливать композиционные твердые электролиты, которые могут быть применены в натрий-ионных аккумуляторах. Однако из-за разницы в выборе весового соотношения полимер/наполнитель и размера частиц наполнителя не совсем ясно, какой состав является наиболее оптимальным. В данной работе проведено сравнительное исследование проводящих свойств композиционного полимерного электролита PEO-NaClO₄:NZSP с различным содержанием и размером частиц наполнителя NZSP. Для варьирования размера частиц, NZSP был механически обработан в течение 5, 10 и 20 мин в планетарной мельнице АГО-2. Предварительно установлен оптимальный состав полимерной пленки PEO-NaClO₄ с наименьшим значением кристалличности (12,2%) и наибольшим значением ионной проводимости, равным $1,7 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹. Установлено, что введение наполнителя позволяет снизить кристалличность пленки до 4,5%. Оптимальное содержание наполнителя в полимерной матрице составляет 25 масс.%. Значение ионной проводимости данного композиционного электролита равно $3,56 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹. Использование наполнителей, полученных при различном времени измельчения, показало, что композиционный полимерный электролит PEO-NaClO₄:NZSP (время измельчения NZSP 20 мин) может достигать значения ионной проводимости, равного $1,9 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-02028).

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

$\text{Li}_x(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

О.А. Подгорнова, Н.В. Косова

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: podgornova.nsk@gmail.com

Высокоэнтропийные оксиды (НЕО) - однофазные оксидные системы, содержащие более пяти катионов с долей каждого в диапазоне 5-35 ат.%. Впервые они были синтезированы в 2015 году путем смешения пяти оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO в эквимольном соотношении с последующей термической обработкой при 1000 °С. Стабилизация однофазного твердого раствора $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ с кристаллической структурой каменной соли оказалась возможна за счет большого вклада энтропии смешения в свободную энергию Гиббса. Именно благодаря энтропийной стабилизации, а также синергетическому эффекту от различных катионов, НЕО являются многообещающими кандидатами в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Дополнительное введение ионов лития с получением $(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ позволяет значительно повысить электронную проводимость НЕО за счет образования кислородных вакансий.

В данной работе исследована возможность получения однофазных твердых растворов состава $\text{Li}_x(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) ($\text{Li}_x\text{НЕО}_{2-x}\text{F}_x$) со структурой каменной соли (*Fm-3m*) с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза и метода соосаждения. Согласно данным РФА, однофазными твердыми растворами являются образцы с $x \leq 0,5$. Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_x\text{НЕО}_{2-x}\text{F}_x$, рассчитанные методом Ритвельда, прямолинейно уменьшаются с увеличением x вследствие меньшего радиуса ионов Li^+ и F^- по сравнению с радиусами других ионов. Для образцов с $x > 0,5$ характерно наличие непрореагировавшей фазы LiF, массовое содержание которой увеличивается с увеличением x . Согласно данным гальваностатического циклирования, наилучшими электрохимическими характеристиками и стабильностью при циклировании обладает образец состава $\text{Li}_{0,5}(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{F}_{0,5}$, полученный твердофазным методом синтеза.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект № 21-73-20064.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ V⁵⁺ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiNb₂O₇ – АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова

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

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 слоя интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая приводит к ухудшению циклируемости анода. Чтобы избежать образования SEI и повысить мощностные характеристики, было предложено использовать Li₄Ti₅O₁₂ с рабочим потенциалом 1,55 В. Недостатком Li₄Ti₅O₁₂ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 году началось изучение TiNb₂O₇ в качестве замены Li₄Ti₅O₁₂, который обладает потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г. Однако TiNb₂O₇ обладает низкой электронной проводимостью. Допирование катионными добавками является одним из способов увеличить электронную проводимость.

Цель данной работы исследовать влияние допирования ионами V⁵⁺ на кристаллическую структуру и электрохимические свойства TiNb₂O₇. Были рассмотрены два случая: допирование подрешеток Ti и Nb. Соединения составов Ti_{1-x}V_xNb₂O₇ и TiNb_{2-x}V_xO₇ (0,00 ≤ x ≤ 0,05) были получены с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза. По данным рентгенофазового анализа установлено, что соединения состава Ti_{1-x}V_xNb₂O₇ имеют больший объем элементарной ячейки по сравнению с TiNb_{2-x}V_xO₇. Увеличение объема элементарной ячейки связано с частичным восстановлением ионов Ti⁴⁺ и Nb⁵⁺ за счет компенсации заряда гетеровалентной примеси. Согласно данным гальваностатического циклирования, в полуячейках с литиевым анодом значение удельной зарядной емкости для Ti_{0,99}V_{0,01}Nb₂O₇ составило 193 мАч г⁻¹ при скорости циклирования 5С по сравнению со 110 мАч г⁻¹ для TiNb_{1,99}V_{0,01}O₇, что связано с увеличением электронной проводимости за счет гетеровалентной примеси.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.А. Могучих¹, А.С. Павлец¹, К.О. Паперж¹, А.А. Алексеенко¹

¹ФГАОУ ВО Южный федеральный университет,

ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: liza.moguchix@mail.ru

Увеличение срока службы платиносодержащих катализаторов при работе низкотемпературных топливных элементов является актуальной проблемой. Модификация углеродной подложки, на которую нанесены наночастицы (НЧ) платины, является одним из способов повышения коррозионно-морфологической устойчивости таких систем. Из-за сильных ковалентных взаимодействий N-C структура углерода, легированного азотом, более стабильна. Повышение активности и стабильности электрокатализаторов на основе платины можно достичь легированием НЧ некоторыми d-металлами (Ni, Co, Cu).

В данном исследовании показано, что комбинирование двух подходов (модификация углеродного носителя и легирование платины медью) позволяет получить высокостабильные электрокатализаторы с высокими функциональными характеристиками. Для синтеза платинового и биметаллического электрокатализаторов использовался носитель Ketjenblack EC600jD + CAN (C-N). Полученные PtCN и PtCuCN материалы показали массовую активность в РВК значительно выше, чем коммерческий аналог Hispec 3000: 244 А/г(Pt), 395 А/г(Pt) и 184 А/г(Pt) соответственно. Оценка стабильности проводилась методом многократного наложения прямоугольных импульсов потенциалов 0.4 и 1.0В на протяжении 10 000 циклов в атмосфере кислорода. PtCuCN продемонстрировал высокую относительную стабильность 52% и высокие остаточные значения масс- и удельной активности в РВК, превышающие значения коммерческого аналога в 5 раз. Сочетание двух подходов повышения стабильности: легирования платины атомами меди и модификации носителя, позволило получить электрокатализатор PtCuCN с высокими функциональными характеристиками и высокой стабильностью.

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

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.С. Павлец^{1,2}, К.О. Паперж^{1,2}, Я.В. Астравух^{1,2}, А.А. Алексеенко^{1,2}

¹ФГАОУ ВО Южный федеральный университет,

ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: angelina.pavlez@mail.ru

²ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»,

ул. Жмайлова, 4г, к. 3б, Ростов-на-Дону, 344090

Платиносодержащие наноструктурные материалы применяются в качестве основы каталитического слоя в водородо-воздушных топливных элементах (ТЭ). Электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц (PtCu, PtNi, PtCo) представляют существенный интерес, с точки зрения возможности снижения содержания драгоценного металла и повышения основных функциональных характеристик. Известно, что в условиях работы ТЭ биметаллические катализаторы подвергаются селективному растворению легирующего компонента вследствие его термодинамической нестабильности. Это в свою очередь негативно сказывается на свойствах мембраны и характеристиках устройства в целом.

В связи с этим перед использованием катализаторов в топливных элементах необходимо предварительно удалять слабосвязанный с платиной d-металл, который находится на поверхности наночастиц в виде собственной фазы или оксида. Данный процесс называется активацией катализатора, которую можно проводить электрохимически путем вольтамперометрического циклирования. В ходе активации наночастицы подвергаются реорганизации, что в свою очередь влияет на каталитическую активность материала. Для понимания происходящих процессов и установления их влияния на характеристики катализатора необходимо проводить всесторонние исследования материалов до и после стадии активации различными физико-химическими методами: просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, электрохимические методы.

В работе исследуется влияние условий вольтамперометрической активации на структурные и электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов с малым размером наночастицами, представляющих интерес как объект фундаментальных исследований, так и практического применения в водородо-воздушных топливных элементах.

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

ПРОИЗВОДСТВО РОССИЙСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ

Д.В. Алексеенко¹, С.В. Беленов¹, А.А. Алексеенко¹

¹ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»,

ул. Жмайлова, 4г, к. 36, Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com

Малое инновационное предприятие ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» выполняет коммерческое производство платиноуглеродных электрокатализаторов для электролизеров и низкотемпературных топливных элементов с полимерной мембраной – важных компонентов бурно развивающейся водородной энергетики. В при сотрудничестве с учеными Южного федерального университета реализуется производство линейки Pt/C катализаторов с массовой долей платины от 10 до 70%. Все производимые катализаторы характеризуются малым размером наночастиц и равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя (Рис. 1). Мы полагаем, что позитивные особенности структуры катализаторов серии РМ обусловлены использованием методов коллоидной химии в технологии их синтеза, разработанной в ООО «Прометей РД».

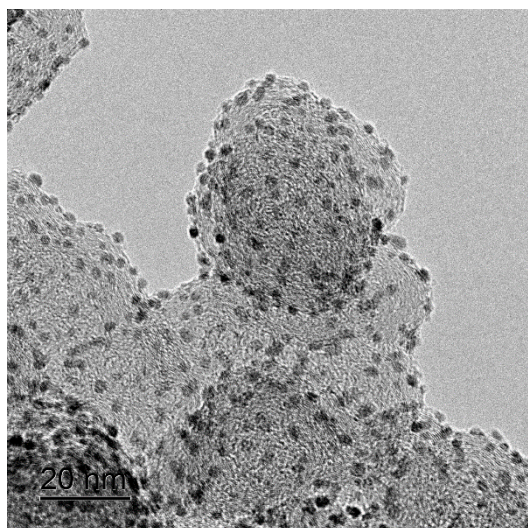


Рисунок 1. ПЭМ-изображение Pt/C электрокатализатора с содержанием платины 20% (PM20).

Высокие значения функциональных характеристик производимых электрокатализаторов обусловлены не столько малым размером наночастиц платины, сколько равномерностью их пространственного распределения (слабой агрегацией) и высокой доступностью по отношению к реагентам в токообразующих реакциях.

ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ ИНТЕРКОННЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

А.В. Пугачева¹, И.В. Толстобров¹, А.Ю. Строева¹, Н.С. Саева^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

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

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В настоящее время выбор интерконнекторов для использования в твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ) ограничен высокохромистыми сталями и сплавами и хромитом лантана (LaCrO_3), так как они наиболее полно удовлетворяют требованиям по электропроводности и газоплотности, предъявляемым к интерконнекторам. Однако и они не лишены недостатков: хром в составе сталей улетучивается в ходе работы ТОТЭ, отравляя катодные материалы, а хромит лантана сложен в получении. В качестве альтернативы могут быть рассмотрены керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели (MgAl_2O_4), которая стабильна в условиях работы ТОТЭ. Несмотря на то, что такие материалы не обладают электронной проводимостью, проблема токовой коммутации может быть решена нанесением схемы токоподводов на поверхность керамики.

Для формирования образцов были применены методы прессования, 3D-печати, и шликерного литья. Полученные прессованием образцы хорошо спекались (плотность после спекания более 98%), но дальнейшее использование этого метода затруднено из-за сложности формы интерконнектора. Образцы, полученные методом FDM-печати (содержание наполнителя в филаменте – 80 мас. %) деформировались после спекания в процессе выгорания полимерной составляющей. В качестве связующих добавок для шликерного литья были использованы ПВС (поливиниловый спирт), ПВБ (поливинилбутираль) и ТПС (термопластическое связующее). С ПВС не удалось получить жидкую суспензию. Суспензия с ПВБ показала высокую адгезию к силикону, поэтому не удалось извлечь образец без разрушения. Образец с ТПС удалось извлечь без разрушения, но после спекания при 1600°C его плотность составляла ~60%. Для увеличения плотности получаемых образцов будут введены спекающие добавки.

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

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТА $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

И.В. Ковалев, М.П. Попов, Р.Д. Гуськов, С.А. Чижик, 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 перовскитоподобные оксиды со смешанной электрон-ионной проводимостью могут быть использованы во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-3] Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса (93 ± 6 кДж/моль). На основании макрокинетической модели рассчитана скорость поверхностной реакции кислородного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).

Список литературы

- [1] Marques F.M.B., et al. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments //Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – №. 19-25. – P. 1697-1703.
- [2] Pei S., et al. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas //Catalysis Letters. – 1994. – V. 30. – P. 201-212.
- [3] Mahato N., et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // Prog. Mater Sci. – 2015. – V. 72. – P. 141-337.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ И РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Р.Д. Гуськов¹, М.П. Попов¹, И.В. Ковалев¹, А.П. Немудрый¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) обладают особенностью существования как в широком диапазоне нестехиометрии и парциальных давлений кислорода, так и в широком диапазоне температур [1]. Такие изменения стехиометрии сопровождаются значительным изменением их физико-химических свойств, в том числе кинетических и равновесных параметров кислородного обмена, а широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость таких оксидов в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [2].

Данная работа посвящена изучению реакций кислородного обмена СИЭП оксидов. В качестве объектов исследования и сравнения были выбраны феррит лантана стронция $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) и его модификация $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

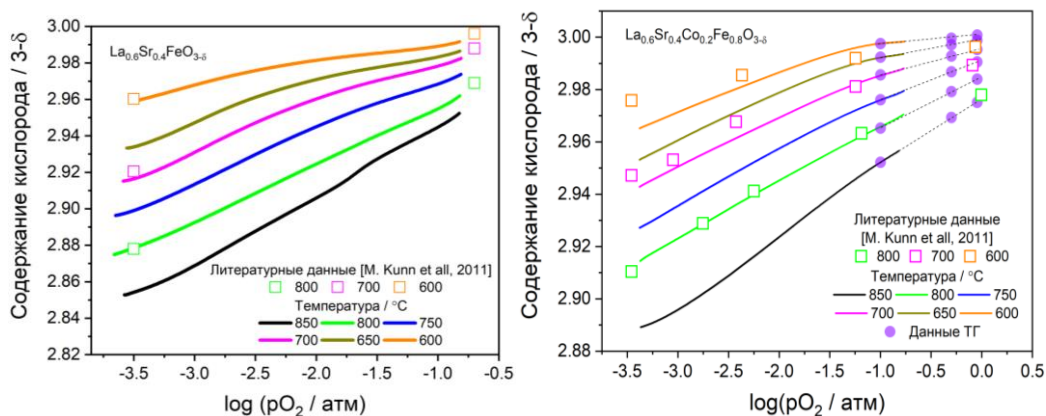


Рисунок 1. Изотермические зависимости нестехиометрии оксидов LSF и LSCF от парциального давления кислорода

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант № 22-73-10200).

Список литературы

[1] Rui Z., Ding J., Li Y., Lin Y. S. // Fuel. – 2010. – V. 89. – P. 1429-1434.

[2] Starkov I.A., et. al. // Phys. Chem. Chem. Phys. J. – 2014. – V. 16. – P. 5527–5535.

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄

Д.О. Дормидонова¹, И.Н. Багрянцева¹, В.Г. Пономарева¹

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

Исследования в области создания водород-воздушных топливных элементов (ТЭ) являются одним из приоритетных направлений, способствующих развитию водородной энергетики. Диапазон температур 130-300°C является оптимальным для ТЭ с точки зрения энергетических затрат. В данном температурном диапазоне высокой протонной проводимостью обладает кислая соль CsH₂PO₄, претерпевающая обратимый фазовый переход, сопровождающийся увеличением протонной проводимости на несколько порядков величины ($6 \cdot 10^{-2}$ См/см, T=235°C). ТЭ с мембранами на основе CsH₂PO₄ обладают рядом преимуществ, таких как устойчивость к отравлению Pt-катализатора сопутствующими газами (CO, H₂S, NH₃), высокие скорости электродных реакций. Несмотря на новизну данной темы, в области электрохимических характеристик среднетемпературных ТЭ достигнут значительный прогресс. В то же время, улучшение механических и гидрофобных свойств мембраны, снижение ее толщины, поиск оптимальных составов электродов и способов, создания эффективного интерфейса с электролитом остаются важными вопросами для данного типа ТЭ.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений является синтез наночастиц Pt контролируемого размера для эффективного использования драгоценного металла. Получение частиц Pt с помощью химического восстановления ее солей в присутствии различных стабилизаторов агрегации, а также ПАВ, позволяет получить частицы оптимального размера и формы.

В данной работе был проведен синтез электродных материалов на основе высокодисперсных частиц платины, нанесенных на одностенные углеродные нанотрубки. Были исследованы фазовый состав и морфологические характеристики электродных композиций, оценен размер ОКР частиц платины. Методом циклической вольтамперометрии была определена площадь электрохимически активной поверхности. При выдержке полученных образцов при рабочей температуре ТЭ (T~245°C) показана стабильность размера частиц Pt.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00619.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СОХРАНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ КАТОДА МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ Pr_6O_{11}

И.Н. Бузмаков¹

¹ООО ««Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ»,

2-ой Котляковский пер-к, 18, Москва, 115201, e-mail: i.buzmakov@inenergy.ru

В предыдущих работах [1] [2] показано, что при инфильтрации катода нитратом празеодима и дальнейшем термолизом снижается поляризационное сопротивление и увеличивается удельная мощность катодного материала $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) для ТОТЭ. В продолжение этих работ были проведены ресурсные испытания модифицированных образцов при 750 °С на 50% водородном топливе (рисунок 1).

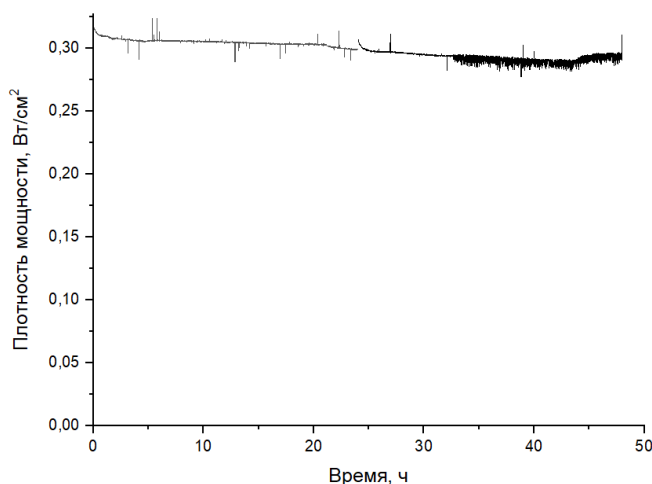


Рисунок 1. Зависимость удельной мощности модифицированного образца микротрубчатого ТОТЭ от времени при работе в нагрузочном режиме при 0.7 В

В результате ресурсных испытаний деградация удельной мощности за 50 часов составила: $\eta = (p_{\text{нач}} - p_{\text{кон}})/p_{\text{нач}} = 0.044$ или 4.4%.

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

Список литературы

[1] Бузмаков И.Н. и др., Труды 16-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» – 2022. – С-2-2 С. 213. С-2-2.

[2] Бузмаков И.Н. и др., Сборник трудов конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – 2022. – С. 201-203.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО – ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

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

ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

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

На сегодняшний день исследования катодов с тройной проводимостью являются развивающимся направлением повышения производительности ПКТЭ. Оксид состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$ (LSS) рассматривается как перспективный протонпроводящий электролит, поскольку обладает высокой протонной проводимостью как в восстановительных, так и в окислительных средах, а также обладает хорошей химической устойчивостью. Электродные материалы для данного электролита должны обладать смешанной кислород-ионной, протонной и электронной проводимостью могут быть произведены допированием В-подрешетки LSS катионами переходных металлов. В работе рассмотрено влияние уровня допирования В- подрешетки LSS катионами Mn на физико-химические, микроструктурные и электротранспортные свойства полученных материалов.

Методом цитрат-нитратного синтеза были синтезированы твердые растворы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (LSSMnx) материалов, где $x = 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Данные материалы были исследованы методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, а также электронной микроскопии. Измерение электропроводности материалов проводили четырехзондовым методом при постоянном токе в зависимости от температуры и состава газовой фазы.

Электропроводность всех составов увеличивается с ростом температуры, а влажность воздуха практически не влияет на значения электропроводности. В восстановительных условиях показано снижение электропроводности всех составов по сравнению со значениями электропроводности в окислительной среде, а образец LSSMn0.1 проявляет металлический тип проводимости. Значения энергии активации LSSMn0.1 выбиваются из общей тенденции во всех газовых фазах. С ростом уровня допирования LSS энергия активации закономерно уменьшается в осушенном и увлажненном воздухе, а во влажном водороде меняется нелинейно. Для оценки вклада ионной, протонной и электронной проводимости в общую электропроводность необходимы дополнительные исследования.

ОСОБЕННОСТИ РЕДОКС ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТИЛЗАМЕЩЕННОГО НИКЕЛЬ-САЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Е.А. Смирнова, И.А. Чепурная

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, e-mail: esmirnova@mail.ioffe.ru

Редокс-активные проводящие металл-саленовые полимеры предложены в качестве функциональных материалов-модификаторов электродов для широкого круга электрохимических устройств (химических источников тока, электрохромных и электрокаталитических систем, электрохимических транзисторов). Одной из приоритетных задач является определение круга полимерных металлокомплексов, характеризующихся эффективным сопряженным электронно-ионным транспортом, высокой энергоемкостью и устойчивостью при высоких анодных потенциалах.

В данной работе исследованы окислительно-восстановительные превращения полимера на основе комплекса никеля (II) с лигандом N,N'-бис(3-метилсалицилиден)этилендиамин в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0,1M (C₂H₅)₄NBF₄) при развертке потенциала в интервале 0 – 1,6 В относительно х.с.э. Ag/AgCl, NaCl (насыщ.) со скоростью 10 мВ/с. С помощью комбинации методов циклической хроновольтамперометрии, *in situ* электрохимической кварцевой микрогравиметрии и *in situ* измерения проводимости на гребенчатых микроэлектродах установлено, что зарядение-разрядение полимера в данных условиях осуществляется с кулоновской эффективностью >90% путем серии переходов пленки между редокс состояниями, характеризующимися различными условиями массопереноса противоионов и растворителя. Ширина области потенциалов образования проводящих (>1 мСм) форм полимера равна 1 В, максимальное значение электропроводности (15±2 мСм) достигается в полуокисленном состоянии. Разрядная емкость материала составляет 137±15 мАч/г на пятом цикле и уменьшается на 15% к 25-му циклу. Высокий уровень электрохимических характеристик метил-замещенного никель-саленового полимера по сравнению с аналогами может быть связан с особенностями его электронной структуры и механических свойств и определяет более широкие перспективы его применения, в первую очередь, в энергозапасающих устройствах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ $[N_{xy}pip]ClO_4$ ($x, y = 1, 2, 3$)

Д.А. Кызласова^{1,2}, А.С. Улихин¹, Н.Ф. Уваров¹

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

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

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. Сильная локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают ионный транспорт в органических солях. Носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы. Известно, что соли пиперидиния обладают высокой термической стабильностью. В частности, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-1-пропилпиперидиния стабилен до 300°C [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования термических и транспортных свойств солей $[N_{xy}pip]ClO_4$ ($x, y = 1, 2, 3$). Проведен сравнительный анализ полученных результатов с целью определения влияния длины заместителя на термические свойства, ионную проводимость и электрохимическую стабильность исследуемых соединений. Исследования термических свойств проводилось, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Ионная проводимость исследовалась методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0.5Hz - 1MHz в широкой области температур. Электрохимическая стабильность исследовалась методами линейной и циклической вольтамперометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00302).

Список литературы

[2] Götz M., Reimert R., Bajohr S., et al. // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 600. – P.82-88.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ

Ю.Е. Кунгурцев^{1,2}, И.Н. Багрянцева¹, В.Г. Пономарёва¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: k.e88@mail.ru

²ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

Среднетемпературные топливные элементы – перспективные электрохимические источники энергии в диапазоне температур 200–400°C. В качестве электролита для протон-проводящей мембраны могут быть использованы кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(AO_4)_p$ ($M = Cs, Rb, NH_4^+$, $A = P, As, S, Se$, m, n, p – целые числа). Данные соединения имеют высокую протонную проводимость ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-2} См/см), обусловленную наличием суперионного фазового перехода с перестройкой сетки водородных связей и ее разупорядочением. Дигидрофосфат цезия имеет высокие значения протонной проводимости, что делает его перспективным твёрдым электролитом для мембран среднетемпературных топливных элементов. При температуре $\sim 230^\circ\text{C}$ CsH_2PO_4 претерпевает фазовый суперионный переход, и его проводимость увеличивается на 4-5 порядков в сравнении с моноклинной фазой и достигает значений $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако кислая соль в суперионном состоянии является пластичной, растворима в воде. Добавление фтор-полимеров позволяет улучшить недостаточные механические свойства мембран и уменьшить растворимость соли. В данной работе исследовалось влияние фторопласта-42 (Ф-42) и фторопласта-2М на протонную проводимость и механические свойства CsH_2PO_4 . Ф-2М и Ф-42 имеют высокую термическую и химическую устойчивость ($T_{\text{разл}} > 300^\circ\text{C}$), высокие значения прочности на разрыв (до 45 МПа), растворимы в ацетоне и ДМФА, изоляторы. Были получены композиты различного состава $(1-x)CsH_2PO_4 - x\text{Ф-42}$, $(1-x)CsH_2PO_4 - x\text{Ф-2М}$ где $x = 0.05$ - 0.25 (x -массовая доля) и исследованы их микротвёрдость по Виккерсу, прочность на разрыв, протонная проводимость, морфология и фазовый состав. Композиты с $x = 0.05 - 0.15$ были получены в виде спрессованной таблетки с нанесением серебряных электродов. Системы с $x = 0.2; 0.25$ были получены в виде плёнок с использованием автоматического аппликатора методом *tape-casting*. Проводимость композитов $(1-x)CsH_2PO_4 - x\text{Ф-42}$ в высокотемпературной фазе уменьшается в пределах порядка по сравнению с проводимостью чистой соли CsH_2PO_4 . Для электролитов $(1-x)CsH_2PO_4 - x\text{Ф-2М}$ фазовый переход при охлаждении смещается в область более низких температур (на 15 - 20°C), в сравнении с чистой солью. Механические свойства мембран $(1-x)CsH_2PO_4 - x\text{Ф-2М}$ имеют высокие значения прочности на разрыв.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00619.

СЛАБОСВЯЗАННЫЙ КИСЛОРОД В ПЕРОВСКИТЕ SrFeO_{3-d} ПО ДАННЫМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Н.А. Афимченко, И.Л. Зильберберг

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

Перовскит SrFeO_{3-d} обладает высокой кислородной проводимостью, механизм которой до сих пор до конца не ясен. Наиболее информативной в этой области представляется рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), позволяющая практически напрямую исследовать электронные состояния кислородных центров. Для обсуждаемого перовскита в спектрах РФЭС было обнаружено характерное $1s(\text{O})$ состояние с энергией около 531-532 эВ, что примерно на 2 эВ выше энергии $1s(\text{O})$ для «обычного» O^{2-} кислорода решетки [1].

На данных спектрах выделяют три основных пика, соответствующие трем формам кислорода в перовските: поверхностные формы, решеточный кислород, и "слабосвязанная" форма. "Слабосвязанная" форма приписывается некоторому O^{\cdot} состоянию решеточного кислорода, с уменьшенной электронной плотностью. Однако до сих пор остается открытым вопрос о том, в какой структурной форме такой кислород присутствует в перовските.

В данной работе предложена модель "слабосвязанного" кислорода в виде ассоциативной (пероксообразной) формы O_2^{2-} (АФ). Данная идея была подтверждена в теоретических расчетах электронных состояний кислородных центров в объеме и на поверхности SrFeO_3 , содержащего кислородные вакансии и АФ. Исследование проводилось в рамках DFT в базисе плоских волн в пакете VASP. Для соотнесения расчетов с РФЭС было предложено использовать парциальную плотность состояний (ППС) кислорода s-типа в изучаемых моделях. Поскольку перовскит SrFeO_{3-d} обладает кислородной нестехиометрией, изначально предполагалось, что около кислородных вакансий могут возникать особые кислородные состояния. Однако в ППС для кислорода около вакансии в объеме и на поверхности существенного смещения s-уровня не наблюдалось. При этом на ППС для АФ наблюдается смещение вниз по энергии s-уровня на ~5 эВ по сравнению с решеточным. Полученные данные доказывают, что наблюдаемая в РФЭС-спектрах "слабосвязанная" форма кислорода представляет собой АФ пероксо- или (скорее) супероксо-типа.

Список литературы

[1] Исупова, Просвирина - Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, № 7

ТЕРМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-ЭТИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ

Д.А. Кызласова^{1,2}, А.С. Улихин¹, Н.Ф. Уваров¹, А.В. Ухина¹,

К.Ш. Рабаданов³, М.М. Гафуров³

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

²ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный

университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

³Аналитический центр коллективного пользования ДФНЦ РАН,

ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367000

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. Сильная локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают ионный транспорт в органических солях. Носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы. Известно, что соли пиперидиния обладают высокой термической стабильностью. В частности, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-1-пропилпиперидиния стабилен до 300°C [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования термических и структурных свойств и ионная проводимость перхлората н-метил-н-этил пиперидиния [N₁₂pip]ClO₄, а также проведены электрохимические и импедансные измерения в широкой области температур для определения области электрохимической стабильности. Проведена качественная и количественная оценка исследуемых параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00302).

Список литературы

[1] Götz M., Reimert R., Bajohr S., et al. // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 600. – P.82-88.

ПЛАТИНОКОБАЛЬТОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Е.Р. Бескопыльный, С.В. Беленов, В.С. Меньщиков

ФГАОУ ВО Южный федеральный университет,

ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: gosha200225@yandex.ru

Одним из важнейших компонентов развивающейся водородной энергетики является низкотемпературный топливный элемент (ТЭ) с протонообменной мембраной, преобразующий с высокой эффективностью химическую энергию различного топлива (водорода, метанола, этанола и др.) в электричество. На аноде ТЭ происходит окисление топлива, а на катоде протекает реакция восстановления кислорода (РВК). Для достижения высоких эксплуатационных характеристик ТЭ необходимо повысить удельную активность используемых платиносодержащих катализаторов в РВК. В последнее время активно разрабатываются катализаторы, содержащие наночастицы со структурой твердого раствора Pt с различными d-металлами.

В работе исследовались различные подходы к синтезу PtCo/C катализаторов:

1) Восстановление прекурсоров металлов из раствора на углеродную подложку раствором NaBH₄ (боргидридный синтез). 2) Восстановление платины из раствора прекурсора на композитный носитель Co_xO_y/C раствором NaBH₄. 3) Восстановление прекурсоров металлов из раствора в этиленгликоле на углеродную подложку при повышенной температуре (полиольный синтез), в т. ч. с добавлением раствора NaBH₄.

Структурные характеристики полученных катализаторов исследовались с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Активность в РВК была измерена в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде.

Состав твердого раствора наночастиц в каждом случае имел отклонение от расчетного. Вероятно, это связано с неполным вхождением легирующего компонента в состав твердого раствора. Боргидридный метод синтеза не позволил получить материалы одновременно с высокой долей кобальта в составе наночастиц и низким уровнем потерь. При полиольном синтезе восстановление кобальта значительно лучше прошло в щелочной среде, а добавление боргидрида натрия помогло снизить потери металлов. Использование композитного носителя позволило получить различные по составу материалы с низким уровнем потерь. Наибольшую масс-активность в РВК продемонстрировал материал, полученный с использованием композитного носителя.

МЕТОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК LLZO ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.А. Голубничий¹, А.М. Абакумов¹

¹*АНОО ВО Сколковский институт науки и технологии,*

Большой б-р, 30 стр.1, Москва, 121205, e-mail: Alexander.Golubnichiy@skoltech.ru

Полностью твердотельные литий-ионные аккумуляторы привлекают внимание ввиду потенциально высокой энергоёмкости и безопасности. Особый интерес вызывает $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) со структурой кубического граната в качестве твердого электролита, благодаря высокой ионной проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см) и широкому окну электрохимической стабильности (0.05 – ~ 5 В отн. Li/Li^+).

Стандартным метод получения твердых электролитов на основе LLZO обычно включается в себя отжиг при высоких (~ 1200 °С) температурах, необходимых для стабилизации кубической фазы, с последующим уменьшением толщины керамической таблетки путём механического шлифования (до ~ 100 мкм). Такой путь затруднителен для масштабирования, а также характеризуется потерями около 90% материала при утонении.

В данной работе рассмотрено применение метода последовательного осаждения для получения тонких пленок LLZO на катодном материале, формируемого путём распыления раствора нитратов прекурсоров на подогретую подложку с последующим отжигом в атмосфере кислорода [1]. В качестве подложки в виде катодного материала с высокой плотностью энергии были использованы Ni-обогащенный $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) и Li-обогащенный $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ слоистые оксиды. Метод последовательного осаждения позволяет значительно снизить температуру синтеза (с 1200 до 750 °С), а также получить пленки толщиной порядка 10 мкм. Исследовано влияние параметров синтеза и состава катодного материала на микроструктуру тонкой пленки LLZO и межфазной границы катод/твердый электролит, а также на образование непроводящих фаз на границе раздела электрод/электролит.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант #23-73-30003).

Список литературы

1. Hood Z.D., et al. // Energy Environ. Sci. – 2022. – V. – 15. – P. 2927.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАТРИЙ- ПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Н.А. Овсянников¹, С.Н. Маршеня¹, А.В. Липеев¹, С.С. Федотов¹

¹*АНОО ВО Сколковский институт науки и технологии,*

Большой б-р, 30 стр.1, Москва, 121205, e-mail: Nikolay.Ovsyannikov@skoltech.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) считаются на данный момент одними из самых перспективных пост-литиевых аккумуляторов ввиду доступности материалов для их элементов, а также для прекурсоров при производстве катодных материалов в НИА. Актуальным направлением в разработке НИА является замещение традиционно применяемого в металл-ионных системах жидкого электролита на твердый, что позволит значительно повысить безопасность аккумуляторов, приведет к увеличению электрохимического потенциала ячейки, и, как следствие – к росту выдаваемой ею мощности и энергоемкости. Наиболее часто в качестве твердого электролита в НИА применяется фосфатная керамика, в частности $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NZSP) со структурой NaSICON: данный материал обладает высокой (на уровне $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) ионной проводимостью, относительной стабильностью на воздухе и простотой синтеза [1]. Однако воспроизводимое получение однофазной керамики с высокой ионной проводимостью и объемной плотностью свыше 90% все еще является достаточно трудной задачей.

В данной работе оптимизированы два метода получения NZSP: методом классической твердофазной реакции, а также модифицированным твердофазным методом с предварительным растворением прекурсоров. В ходе работы установлено оптимальное соотношение прекурсоров для получения керамики с минимальной долей примесных фаз: лучшие образцы имели не более 4% примесей. Ионная проводимость полученных образцов составила около $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что соответствует требованиям, выдвигаемым к твердым электролитам для метал-ионных аккумуляторов. Применение холодного изостатического прессования способствовало получению твердых керамик с высокой объемной плотностью (до 94%). Сопоставление двух методологий синтеза будет также представлено в ходе презентации результатов работы.

Список литературы

[1] Wang Y. et al. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review //Nano Materials Science. – 2019. – V. 1. – №. 2. – P. 91-100.

СИНТЕЗ НОВОГО КАЛИЙ-ИОННОГО ПРОВОДНИКА СО СТРУКТУРОЙ KTiOPO₄ (КТР)

С.Н. Маршеня¹, Е.В. Антипов^{1,2}, С.С. Федотов¹

¹Центр энергетических технологий, Сколтех,
Большой бульвар, 30, ИЦ Сколково, Москва, 121205,
e-mail: sergey.marshenya@skoltech.ru

²ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991

Постоянно увеличивающаяся потребность в хранении энергии задаёт вектор на поиск новых технологий для металл-ионных аккумуляторов, отвечающих требованиям безопасности, доступности и энергоёмкости. С этой точки зрения твердотельные металл-ионные накопители энергии являются одним из наиболее перспективных путей развития технологии. Более того, использование калия позволит существенно снизить стоимость конечных устройств. Однако, на сегодняшний день существенным ограничением является отсутствие подходящих неорганических материалов с высокими значениями калий-ионной проводимости и широким окном электрохимической стабильности.

В этой работе представлены синтез и структурные особенности калий-проводящего материала состава KScPO₄F со структурой KTiOPO₄(КТР), полученный как методом гидротермального синтеза, так и ионным обменом с помощью NH₄ScPO₄F прекурсора. Уточнение структуры проводилось с помощью данных синхротронной порошковой дифракции. Было показано, что материалы кристаллизуются в рамках пространственной группы *Pna2₁* и имеют наибольший объём кристаллической ячейки среди фосфатов со структурным типом КТР: $a = 12.2267(2) \text{ \AA}$, $b = 6.5464(1) \text{ \AA}$, $c = 11.0249(2) \text{ \AA}$, $V = 954.6 \text{ \AA}^3$, что обеспечивает низкий активационный барьер диффузии ионов калия в каркасе [ScPO₄F]. Согласно расчётам BVEL энергия активации для миграции ионов калия 0.89 eV вдоль осей *a* и *b*, и 0.25 eV вдоль оси *c*.

В докладе подробно будут рассмотрены синтез и структурные особенности KScPO₄F, а также изменение структуры при повышенных температурах и распределение ионов калия при 500°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-53-12039.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕКУРСОРА СО СТРУКТУРОЙ ДИТТМАРИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ С ПОВЫШЕННОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

Е.Е. Назаров¹, Т.В. Иванова¹, Е.В. Антипов^{1,2}, С.С. Федотов¹

¹*АНОО ВО Сколковский институт науки и технологии, Центр энергетических наук и технологий, ул. Большой бульвар, 30/1, Москва, 121205,*

e-mail: eugene.nazarov@skoltech.ru

²*ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991*

Несмотря на длительный опыт исследования и успешную коммерциализацию катодных материалов на основе LiFePO_4 со структурой трифилина, некоторые свойства и процессы получения материала нуждаются в доработке. Наибольшее внимание исследователей нацелено на улучшение таких эксплуатационных характеристик как объемная плотность энергии, рабочий потенциал, а также стабильность циклирования. Наиболее оптимальное решение, позволяющие достичь желаемого результата по улучшению большинства из описанных выше характеристик – получение сферических агломератов катодного материала. Использование для синтеза катодных материалов прекурсоров с заданной морфологией позволяет наследовать форму частиц, а также снизить количество технологических стадий для процесса сферализации.

Среди всех используемых прекурсоров для получения катодов на основе фосфатов переходных металлов следует обратить внимание на материал со структурой диттмарита ($\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$). Для трансформации прекурсора в трифилин необходимы минимальные структурные изменения, благодаря топологической близости кристаллических структур диттмарита ($\text{Pmn}2_1$) и трифилина (Pnma), а наличие больших по размеру катионов аммония в структуре препятствует образованию антисайт дефектов, затрудняющих диффузию ионов лития.

В настоящем докладе будет детально освещен синтез катодных материалов на основе $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ со сферической морфологией. Полученные материалы обладают повышенной насыпной плотностью ($\rho \geq 1.6 \text{ г/см}^3$) и высоким уровнем эксплуатационных характеристик: разрядная ёмкость на скорости циклирования C/10 и 2C составляет 150 и 110 мАч/г соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-33-90291.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ВАНАДИЯ(III) ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАГНИЕМ

Е.С. Котлов, А.В. Ушаков, К.С. Рыбаков

ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, корп. 1, Саратов, 410012, e-mail: nuhter220@gmail.com

Как разработка и исследование новых, так и совершенствование ряда известных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов является актуальной задачей. Фосфат ванадия(III) лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (далее – LVP) является привлекательным катодным материалом. В России аккумуляторы на основе LVP находятся на высоком уровне технологической готовности (например, <http://aitnc.ru/>). Введение чужеродных атомов в кристаллическую структуру материала изменяет его физико-химические свойства, при этом могут улучшиться способность к быстрому заряду и устойчивость к циклированию. Целью нашей работы служит модифицирование LVP оксидом магния. В работе применяем теоретические расчёты и экспериментальную реализацию.

Влияние магния на энергию кристаллической структуры LVP мы рассчитали с помощью теории функционала плотности из первых принципов. Из расчётов мы заключаем, что термодинамически наиболее выгоден случай замещения одного атома лития на один атом магния.

Наши образцы мы синтезировали с помощью карботермического метода синтеза с предварительной механохимической активацией смеси Li_2CO_3 , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, крахмала. В качестве источника магния использовали MgO . Стехиометрия реализована в трёх сериях: замещение атома лития на атом магния для целевого $\text{Li}_{3-x}\text{Mg}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (x от 0 до 1) или атома ванадия на атом магния для целевого $\text{Li}_3\text{V}_{2-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_3$ (y от 0 до 1), добавка оксида магния с соотношением 1 моль MgO на 1 моль $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Анализ рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда показывает, что во всех сериях происходит замещение лития, а не ванадия в LVP, при этом в материале есть вторичная фаза LiMgPO_4 . По электрохимическому поведению образец целевого состава $\text{Li}_3\text{V}_{2-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0.25$) отличается от нелегированного LVP и других образцов лучшей стабильностью при циклировании и устойчивостью к возрастанию токовой нагрузки. Такой материал может быть рекомендован к применению для увеличения ресурса аккумуляторов.

Ушаков А.В. и Рыбаков К.С. благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку исследований (проект №21-73-10091).

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ МОДУЛЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ

Е.С. Тропин¹, Е.В. Шубникова¹, О.А. Брагина¹, А.П. Немудрый¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: evg2306@mail.ru

Изготовлен экспериментальный модуль для получения высокочистого водорода на основе капиллярных трубок из металлического никеля. Определена производительность модуля в зависимости от температуры, разницы парциального давления водорода с питающей и проницаемой стороны капилляров. Максимальный поток водорода, полученный с помощью модуля из 7 никелевых капилляров с толщиной стенки 50 мкм, составил 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и парциальном давлении водорода в газовой смеси 0.9 атм. Показана устойчивость исследуемого модуля к термоциклированию в интервале температур 600–800 °С в течение 55 ч.

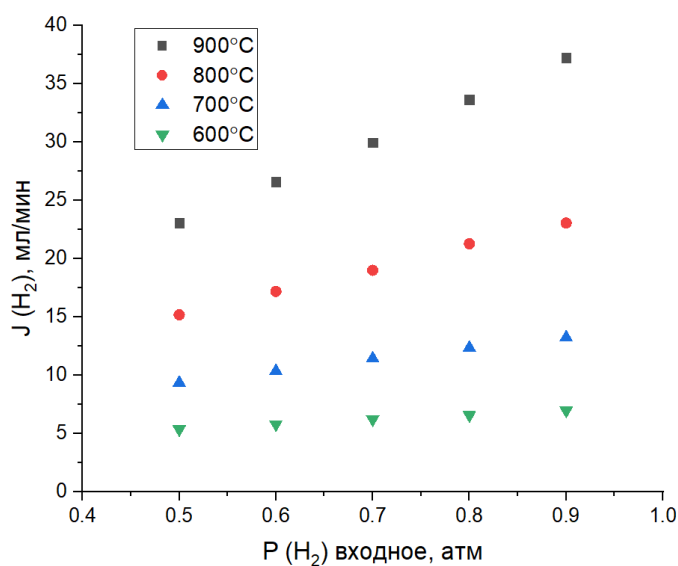


Рис. 1. Зависимость потока водорода на выходе из модуля от температуры и парциального давления водорода на входе в модуль. С питающей стороны $J(\text{He})+J(\text{H}_2)=100$ мл/мин; с проницаемой стороны $J(\text{Ar})=150$ мл/мин.

Изготовление модуля на основе никелевых капилляров выполнено в рамках проекта РНФ №22-79-00220.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ

А.Д. Новиков^{1,2}, Е.В. Шубникова¹, М.В. Арапова¹, О.А. Брагина¹, А.П. Немудрый¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: bragina@solid.nsc.ru

²ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: a.novikov9@gs.nsu.ru

Нестехиометрические оксиды, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, являются перспективными материалами для создания электродов для высокотемпературных твердооксидных электролизеров, мембран, применяемых в каталитических мембранных реакторах конверсии углеводородов.

Целью работы является исследование транспортных свойств $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ оксидов, а также фазовой стабильности в зависимости от температуры, парциального давления кислорода.

Полученные керамическим методом $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ оксиды были исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии. Фазовые диаграммы были получены непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии « $3-\delta$ » от парциального давления кислорода p_{O_2} в изотермическом режиме в интервале температур 650 – 850°C при различных температурах. Используя непрерывные зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода проведены расчеты термодинамических параметров.

Изготовленные методом фазовой инверсии мембраны имеют развитую микроструктуру, состоящую из газоплотного слоя толщиной 100-200 мкм, расположенного между пористыми слоями. Проведены исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Полученные величины кислородных потоков через МТ мембраны в 5 раз превышают значения кислородных потоков через дисковые мембраны, что связано с уменьшением толщины газоплотного слоя и снижением диффузионного сопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-43-00130).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА В МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ LSCF-SDC С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

О.В. Черендина^{1,2}, Е.В. Шубникова², О.А. Брагина², А.П. Немудрый²

¹ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail: o.cherendina@ngsu.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: cherendina@solid.nsc.ru

Перовскитоподобные оксиды на основе феррита лантана-стронция, допированного кобальтом $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) являются перспективными материалами для каталитических мембранных реакторов за счет высоких значений кислород-электронной проводимости. В настоящее время улучшение характеристик оксидов на основе LSCF и увеличение кислородной проницаемости мембран осуществляется по следующим направлениям: 1) создание композиционных материалов на основе ионного и электронного проводников; 2) модификация поверхности мембраны с помощью нанесения катализаторов (Pt, Pd, Ag и т.д.) и пористых слоев; 3) уменьшение толщины мембраны.

Данная работа посвящена исследованию структуры и кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF-SDC).

Перовскитоподобный оксид LSCF был получен стандартным керамическим методом, а композиционный материал на основе LSCF-SDC – путем смешения и гомогенизации оксидов LSCF и SDC в диссольвере DISPERMAT LC-55 с установленной бисерной мельницей. Структурная стабильность и морфология полученного композита была исследована методом *in situ* высокотемпературной дифракции в вакууме и на воздухе. Измерения кислородной проницаемости проводились на мембранах, полученных путем фазовой инверсии. Результаты исследования кислородной проницаемости в зависимости от температуры, давления кислорода, а также модификации поверхности показали, что процесс кислородного транспорта через МТ LSCF-SDC мембраны лимитируется кинетикой поверхностных реакций.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики».

Список литературы

[1] Jiang S.P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells-A review //Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – №. 14. – P. 7448-7493.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Е.В. Шубникова¹, О.В. Черендина¹, М.О. Хохлова¹, М.В. Арапова¹, О.А. Брагина¹,
А.П. Немудрый¹

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

Одним из перспективных способов получения водорода и синтез газа является процесс частичного окисления метана в каталитических мембранных реакторах (КМР). В данном способе каталитическая реакция происходит на поверхности керамической мембраны, обладающей смешанной кислород-электронной проводимостью. Согласно работе [1], перовскиты на основе ферритов лантана-стронция обладают высокой структурной стабильностью и достаточными транспортными свойствами и представляют большой интерес для их применения в качестве кислород-проницаемых мембран для процессов каталитического окисления углеводородов. Целью данной работы является разработка и исследование кислородной проницаемости и каталитической активности асимметричных микротрубчатых (МТ) мембран на основе оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$) и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, допированных катионами W^{6+} , $\text{Mo}^{5+/6+}$.

Нестехиометрические оксиды состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$; $\text{M}=\text{Co}$, Mo , W) были синтезированы стандартным керамическим методом. Асимметричные МТ мембраны были получены с помощью метода фазовой инверсии с использованием специальной автоматизированной установки. На основании кинетического анализа экспериментальных данных определены лимитирующие стадии процесса кислородного транспорта МТ мембран состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$) и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$; $\text{M}=\text{Mo}$, W). Показано, что процесс кислородного транспорта контролируется кинетикой поверхностных реакций. Проведены исследования каталитической активности МТ мембран в реакции парциального окисления метана. Показано, что нанесение катализатора SDC-NiO на поверхность МТ мембраны приводит к увеличению конверсии метана 1,7 раз и селективности по водороду в 3,5 раза. На примере реакции парциального окисления метана в МТ КМР продемонстрирована эффективность нагрева мембраны переменным электрическим током.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-43-00130)

Список литературы

[1] Sunarso J., et al., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // J. Membr. Sci. – 2008. – V. 320. – P. 13–41.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОМ МОЛИБДЕНОМ

М.В. Арапова, О.А. Брагина, С.А. Чижик, Е.В. Шубникова, А.П. Немудрый
*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: arapova@solid.nsc.ru*

Прогресс в области разработки каталитических мембранных реакторов (КМР) для окислительной конверсии углеводородов актуализирует вопрос поиска материалов с подходящими прочностными и термофизическими свойствами, которые должны обеспечивать высокие кислородные потоки, сохраняя устойчивость в условиях процесса ($T \geq 700^\circ\text{C}$ в присутствии CO_2 , H_2O , H_2 и др.). Кинетические параметры кислородного транспорта для таких материалов позволяют оценить их эффективность как в процессе переноса кислорода из воздуха в зону реакции, так и в каталитическом процессе парциального окисления или окислительного дегидрирования, что непосредственно определяет селективность и глубину протекания реакции. Данная работа посвящена исследованию кинетики кислородного обмена методом релаксации парциального давления кислорода, а также изучению проницаемости трубчатой мембраны с использованием различных моделей интерпретации результатов для серии Мо-замещенных ферритов стронция $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Эксперименты по изучению релаксации парциального давления кислорода с анализом в рамках ранее разработанной модели [1] для образца $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ показали высокие значения констант скорости поверхностного обмена и объемной диффузии кислорода. Проницаемость в микротрубчатом реакторе характеризовалась высоким потоком кислорода $0,15\text{-}0,96 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$ через мембрану в диапазоне $T = 800\text{-}980^\circ\text{C}$ и $p_1(\text{O}_2) = 0,1\text{-}0,7$ атм. Полученные с помощью усовершенствованной модели проницаемости значения хорошо согласуются с классической моделью и позволяют оценить кинетические параметры процесса (в том числе $R_0^0 = 0,8\text{-}2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ в диапазоне температур $800\text{-}980^\circ\text{C}$), что является крайне важным для верификации результатов различных подходов. Полученные результаты показывают, что изученные составы крайне перспективны для использования в качестве материалов КМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-43-00130)

Список литературы

[1] Chizhik S.A., et al. // Chem. Eng. J. – 2022. – V. 450. – P. 137970.

ТЕРМОПРОГРАММИРУЕМОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕФЕРЕНСНЫХ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СКЭП- ОКСИДОВ

М.И. Гонгола¹, М.П. Попов¹, А.П. Немудрый¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: m.gongola@g.nsu.ru

Катодные материалы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) должны обладать двумя фундаментальными свойствами – кислородной и электронной проводимостью. Одним из ключевых требований к подобным материалам также является термодинамическая стабильность в эксплуатационных условиях.

Одним из методов определения термодинамических характеристик составов катодных материалов является метод квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) [1]. Метод позволяет строить трехмерные фазовые диаграммы δ - P_{O_2} - T – зависимость содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода и температуры. В рамках метода нестехиометрия δ является интегральной величиной, поэтому расчет абсолютного состава невозможен. Исходно строится набор изотерм δ - P_{O_2} с неизвестной абсолютной нестехиометрией. Для совмещения данных в общую диаграмму необходим дополнительный эксперимент, который определит относительное расположение термодинамических кривых друг относительно друга, то есть определит «референсные точки» каждой изотермы. До сих пор для этих целей использовался метод термогравиметрии, который требует дополнительной пробоподготовки, и не может быть выполнен на той же экспериментальной установке, что и КРВК.

В рамках данной работы показано, что метод термопрограммируемого выделения кислорода (ТПД) можно использовать для определения референсных точек фазовых диаграмм. В качестве модельных составов был использован ряд нестехиометрических оксидов $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.12$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10200.

Список литературы

[1] Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ ТОТЭ МЕТОДОМ ГИБРИДНОЙ СТРУЙНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

И.А. Мальбахова¹, А.С. Багишев¹, А.И. Титков¹

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

В настоящее время, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), вырабатывающие энергию за счет окисления водородосодержащих топлив кислородом, считаются одним из важнейших направлений возобновляемой энергетики с использованием водорода [1]. ТОТЭ обладают рядом существенных преимуществ, таких как высокий КПД (60–65%), широкий спектр топлив, которые могут быть использованы благодаря относительно высокой химической стабильности оксидных систем, меньшие затраты на внутренний риформинг водородосодержащего топлива, и возможность не использовать дорогостоящие катализаторы. Однако, несмотря на вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, их широкоформатная коммерциализация затруднена из-за необходимости разработки масштабируемого и универсального метода изготовления ТОТЭ сложной формы с целью увеличения границы раздела электрод/электролит [2].

В последние годы аддитивные производственные технологии (АТ) все шире используются в различных отраслях энергетики для улучшения характеристик материалов и изделий, изготавливаемых из них. Технологии аддитивного производства все чаще используются при изготовлении полных ТОТЭ и их отдельных функциональных слоев. В настоящей работе была разработана технология изготовления полуэлементов для твердооксидных топливных элементов с несущим анодом. Гибридная 3D-струйная печать является уникальным методом, который можно использовать для изготовления как пористых анодных подложек, так и газонепроницаемых тонкопленочных электролитов. Этот подход открывает широкие возможности, так как позволяет значительно упростить и удешевить производство полуэлементов ТОТЭ.

Список литературы

- [1] Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: Development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. – 2021. – V. 90. – P. 627–643.
[2] Baharuddin N.A., Muchtar A., Sulong A.B., Abdullah H. Fabrication methods for planar solid oxide fuel cells: A review // Adv. Mat. Res. – 2013. – V. 662. – P. 396–401.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДА СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МАКСЕНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТРАВЛЕНИЯ, ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА LiCl

Д.И. Железнов¹, А.Р. Цыганов¹, А.А. Шиндров², М.А.Викулова¹, А.В. Гороховский¹,
Н.В. Горшков¹

¹ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054,
e-mail: zheleznov_denis@internet.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

Слоистые карбиды и нитриды переходных металлов, известные как MXene, демонстрируют большой потенциал для использования в качестве электродов в электрохимических накопителях энергии, работающих в водных электролитах. В этой работе многослойный $Ti_3C_2T_x$ MXene был получен из предшественника Ti_3AlC_2 и исследован в качестве электродного материала симметричного суперконденсатора с водным электролитом LiCl.

Формирование структуры MXene было подтверждено данными рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Дифрактограмма рентгеновских лучей показала исчезновение основных отражений, связанных с фазой Ti_3AlC_2 , и сдвиг пика отражения (002) с $9,4^\circ$ до $6,7^\circ$, что указывало на успешное травление слоев Al из предшественника Ti_3AlC_2 . При концентрациях электролита 1, 5, 10 и 20 М суперконденсаторы продемонстрировали высокие удельные емкости 105, 120, 126 и 151 $F \cdot g^{-1}$ при скорости сканирования 5 $mV \cdot s^{-1}$. Кроме того, увеличение концентрации LiCl способствовало расширению потенциального окна с 0,7 до 1 В. Было показано, что вклад поверхностной емкости в общую емкость электрода составляет около 40% и мало зависит от скорости сканирования. Кроме того, симметричный суперконденсатор с 5 М электролитом продемонстрировал хорошую циклическую стабильность с сохранением емкости на уровне 88% в течение 10 000 циклов. Параметры основных составляющих физических процессов суперконденсаторов на основе $Ti_3C_2T_x$ были определены методом импедансной спектроскопии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10133.

ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННЫХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2-(11-x)\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ В КОНТАКТЕ С YSZ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ИНТЕРКОНЕКТОРОМ

Д.Ю. Дубовцев¹, А.И. Вепрева¹, Н.С. Саетова^{1,2}, Д.А. Крайнова¹, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: d.dubovtzev@yandex.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой высокоэффективные устройства для преобразования химической энергии топлива в электрическую. Одной из проблем при разработке ТОТЭ является создание герметиков, которые предотвращают смешивание газов и топлива в процессе работы ТОТЭ. и. Стекла широко распространены в качестве герметизирующих материалов в ТОТЭ, хотя они подвержены изменению фазового состава, термических свойств и взаимодействию с функциональными материалами при работе ТОТЭ, поэтому для определения возможности их применения необходимо исследовать процессы, происходящие в рабочих условиях ТОТЭ.

Как известно, добавка Y_2O_3 способна оказывать положительное влияние на свойства стекол, снижая способность к кристаллизации и стабилизируя значения термического коэффициента линейного расширения без значительного влияния на другие свойства стекла. В данной работе исследовано влияние Y_2O_3 на физико-химические свойства стеклогерметиков состава $\text{SiO}_2-(11-x)\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$. В качестве рабочих условий принята температура 850°C , выдержки проводились в окислительной и восстановительной атмосферах вплоть до 1000 ч. Процессы кристаллизации в стёклах изучены методом рентгенофазового анализа. Химическая устойчивость стекол в контакте с функциональными материалами ТОТЭ (электролит – YSZ, интерконектор – AISI430) исследована методом растровой электронной микроскопии.

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

СОДЕРЖАНИЕ

А.А. Алексеенко, К.О. Паперж, Ю.А. Баян, Е.Л. Кожокар, Я.В. Астравух, Ю.А. Панкова. Платиносодержащие электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов	4
И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева, Ю.Е. Кунгурцев. Полимерные композиционные электролиты на основе CsH ₂ PO ₄	5
Н.В. Косова. Катион-разупорядоченные (DRX) и высокоэнтропийные (HEO) оксиды/оксифториды в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов	7
Н.В. Лысков. Особенности измерений электротранспортных характеристик высокотемпературных электрохимических систем	9
М.И. Гонгола, М.П. Попов, С.Ф. Бычков, С.А. Чижик, А.П. Немудрый. Формирование нового подхода к методологии исследования кислородного обмена между оксидами со смешанной проводимостью и кислородом из газовой фазы	10
В.А. Садыков, Н.Ф. Еремеев, Е.М. Садовская. Дизайн эффективных материалов для твердооксидных топливных элементов на основе детального изучения их транспортных свойств методом изотопного гетерообмена кислорода	11
П.В. Снытников, С.Д. Бадмаев, Д.И. Потемкин, В.А. Собянин. Газохимия и электрификация транспорта	12
А.И. Титков. Возможности аддитивных технологий для изготовления компонентов электрохимических устройств	13
Н.Ф. Уваров. Эффект псевдоемкости и возможности его использования в устройствах электрохимической энергетики	15
А.В. Измоденова, А.С. Улихин, А.В. Ухина, Н.Ф. Уваров, К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров. Структурные и транспортные свойства [N14rip]BF ₄ -LiBF ₄	16
А.Л. Габов. Влияние интенсивной пластической деформации на реакцию выделения водорода MG и MG-NI композитов	17
Н.А. Федоров, Н.Ф. Уваров. Полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера и тетрафторбората лития	18
А.В. Ходимчук, Д.М. Захаров, Н.М. Поротникова, А.Ж. Majewski, Э.Х. Курумчин. Влияние сульфат-иона на кинетику обмена кислорода SrFe _{0.2+x} Co _{0.7+y} S _z O _{3-δ} (0 ≤ x, y, z ≤ 0.05)	19

И.А. Стебницкий, Ю.Г. Матейшина. Влияние строение катиона на свойства твердых композиционных электролитов $(1-x)(n-C_4H_9)_{(4-y)}(CH_3)_y-XC_{НАНОАЛМАЗЫ}$	20
Б.В. Волошин, В.С. Тумашев, В.А. Селезнев. Атомно-слоевое осаждение пленок оксидов ванадия на наноструктурированные поверхности кремния для суперконденсаторов	21
М.О. Хохлова, Е.В. Шубникова, Е.С. Тропин, О.А. Брагина, А.П. Немудрый. Применение LSCF-SDC в качестве электродного материала для обратимых твердооксидных топливных элементов	22
А.И. Вепрева, Д.Ю. Дубовцев, Н.С. Саева, А.В. Кузьмин. Разработка стеклогерметиков для протонно-керамических топливных элементов	23
Д.И. Артюхов. Высокоэффективные термоэлектрохимические ячейки на основе наноструктурированных Ni/NiO электродов	24
В.С. Тумашев, В.А. Селезнев. Формирование высокоаспектных массивов Si – наностолбиков на большой площади методами метал-стимулированного каталитического травления для суперконденсаторов	25
Д.С. Русакова, Е.Г. Калинина, Е.В. Макаров, Е.Ю. Пикалова. Влияние метода получения порошка $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ (ZSYO) на электрокинетические свойства суспензий	26
А.Р. Цыганов, М.А. Викулова, Д.И. Железнов, И.В. Зотов, Н.В. Горшков. Увеличение электрохимической емкости титанатов калия со структурой голландита, модифицированных ионами переходных металлов	27
А.В. Загорин, С.И. Мосеев, В.Л. Кузнецов, А.В. Окопуб. Использование анодного материала на основе композитов МУНТ-Si в литий-ионных аккумуляторах	28
С.А. Чикишев, А.В. Иванов, О.С. Безкривая, Е.А. Пинаева, В.А. Воротников, А.М. Фоминых, А.М. Дувакин, А.В. Кузьмин. Разработка технологии формирования несущих анодов для трубчатых твердооксидных топливных элементов	29
Б.В. Волошин, В.А. Голяшов, В.А. Селезнев. Атомно-слоевое осаждение проводящих нанопленок смешанного оксида ванадия для изготовления катодного материала суперконденсаторов	30

С.А. Беляков, А.С. Лесничёва, М.С. Плеханов, N. Prinz, M. Zobel, А.С. Вохминцев, И.А. Вайнштейн. Взаимосвязь локальной структуры и способности к гидратации протон-проводящих скандатов лантана	31
В.П. Сивцев, Е.Ю. Лапушкина, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый. Испытание единичного микротрубчатого ТОТЭ с отдельным двухслойным катодом	32
Е.Ю. Лапушкина, В.П. Сивцев, М.П. Попов, А.П. Немудрый. Оптимизация микроструктуры элементов МТ ТОТЭ	33
M.G. Fouad, E.S. Tropin, R.D. Guskov, M.P. Popov, A.P. Nemudry. An air electrode material for solid oxide electrolyzers: The neodymium nickelate $Nd_2NiO_{4+\delta}$	34
М.Ю. Ташланов, С.С. Федотов. Анион-дефицитные пирохлоры как новые интеркаляционные материалы для металл-ионных аккумуляторов	35
М.В. Новожилова, Ю.А. Положенцева. Разработка оптимального катализатора на основе полимерных комплексов кобальта с основаниями Шиффа для реакции электрохимического восстановления кислорода в неводных средах с целью применения литий-воздушных батарей	36
З.Н. Ичетовкин, А.Ю. Строева, В.А. Борисов, А.В. Кузьмин. Композитные материалы на основе лантансодержащих перовскитных материалов для протонно-керамических электрохимических устройств	37
А.В. Антонюк, Е.А. Морхова, А.А. Кабанов. Теоретический поиск новых полианионных материалов для высоковалентных металл-ионных аккумуляторов	38
Е.А. Морхова, А.А. Антонюк, А.А. Кабанов. Высокопроизводительный кристаллохимический поиск перспективных натрий-проводящих халькогенидов.	39
Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, D.M. Morales, W. Schuhmann. Бифункциональные электрокатализаторы на основе оксидов переходных металлов и многослойных углеродных нанотрубок.	40
И.А. Стебницкий, Ю.Г. Матейшина. Сравнительное исследование транспортных свойств твердых композиционных электролитов $(n-C_4H_9)_4NZ$ -СНАНОАЛМАЗЫ ($Z = [BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$).	41
А.С. Лесничёва, С.А. Беляков, С.А. Петрова, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин. Максимизация протонной проводимости в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$	42

В.А. Алексеев, Л.Г. Булушева. Квантово-химическое исследование влияния допирования дисульфида молибдена (MoS_2) атомами азота на электрохимические свойства	43
Д.Ю. Олейников, В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв, В.В. Сохорева. Сравнение активности каталитических слоев, полученных методами магнетронного и ультразвукового распыления	44
Е.Д. Васильева, А.Н. Иванов, П.В. Винокуров. Литий полимерный электролит для гибких аккумуляторных батарей	45
Е.С. Андрюхова. Механохимические способы синтеза катодного и анодного материалов для литий-ионных аккумуляторов	46
Н.Б. Тимушева, А.В. Морозов, А.А. Савина, А.М. Абакумов. Изучение интерфейса высокоэнергетичный катод-электролит в твердотельных аккумуляторах на основе LLZO	47
Д.В. Алексеев, Ю.Г. Матейшина. Исследование физико-химических свойств неорганических композиционных твердых электролитов с наноалмазной гетерогенной добавкой	48
К.В. Мищенко, О.А. Подгорнова, А.А. Шиндров, Н.В. Косова. Влияние условий синтеза на электрохимические свойства Zn- и Ni-содержащих высокоэнтропийных оксидов со структурой шпинели	49
А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, К.В. Мищенко, Н.В. Косова. Влияние наполнителя на проводящие свойства композиционного полимерного электролита $\text{PEO-NaClO}_4:\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	50
О.А. Подгорнова, Н.В. Косова. Высокоэнтропийные электродные материалы $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ для литий-ионных аккумуляторов.	51
Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова. Влияние допирования катионами V^{5+} на кристаллическую структуру и электрохимические свойства TiNb_2O_7 - анодного материала для литий-ионных аккумуляторов	52
Е.А. Могучих А.С. Павлец, К.О. Паперж, А.А. Алексеенко. Методы повышения стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов	53
А.С. Павлец, К.О. Паперж, Я.В. Астравух, А.А. Алексеенко. Перспективные биметаллические электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов.	54

Д.В. Алексеенко, С.В. Беленов, А.А. Алексеенко. Производство российских электрокатализаторов для топливных элементов с твердополимерной мембраной	55
А.В. Пугачева, И.В. Толстобров, А.Ю. Строева, Н.С. Саетова, А.В. Кузьмин. Подходы к формированию керамических интерконнекторов на основе алюмомагнезиальной шпинели	56
И.В. Ковалев, М.П. Попов, Р.Д. Гуськов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый. Изучение кинетических свойств перовскита $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в стационарном режиме	57
Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, И.В. Ковалев, А.П. Немудрый. Температурные зависимости кинетических и равновесных параметров нестехиометрических оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью	58
Д.О. Дормидонова, И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева. Платиносодержащие композитные электродные системы для топливных элементов на основе CsH_2PO_4	59
И.Н. Бузмаков. Изучение стабильности сохранения удельной мощности $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ катода микротрубчатых топливных элементов с наночастицами Pr_6O_{11} .	60
В.А. Ичетовкина, О.С. Бервицкая, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин. Новые материалы на основе скандата лантана со смешанной электронно-ионной проводимостью.	61
Е.А. Смирнова, И.А. Чепурная. Особенности редокс-превращений метилзамещенного никель-селенового полимера для электрохимических устройств с неводным электролитом	62
Д.А. Кызласова, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров. Исследование ионной проводимости органических солей $[N_{xy}rip]ClO_4$ ($x, y = 1, 2, 3$).	63
Ю.Е. Кунгурцев, И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарёва. Исследование протонпроводящих мембран на основе дигидрофосфата цезия и фторполимеров	64
Н.А. Афимченко, И.Л. Зильберберг. Слабосвязанный кислород в $SrFeO_{3-d}$ по данным теории функционала плотности	65
Д.А. Кызласова, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, А.В. Ухина, К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров. Термические, структурные и транспортные свойства перхлората n-метил-n-пропил-пиперидиния	66

Е.Р. Бескопыльный, С.В. Беленов, В.С. Меньщиков. Платинокобальтовые электрокатализаторы: синтез, структура, свойства	67
А.А. Голубничий, А.М. Абакумов. Метод последовательного осаждения для синтеза тонких пленок твердого электролита.	68
Н.А. Овсянников, С.Н. Маршеня, А.В. Липеев, С.С. Федотов. Оптимизация твердофазных методов синтеза натрий-проводящих керамик для твердотельных натрий-ионных аккумуляторов	69
С.Н. Маршеня, Е.В. Антипов, С.С. Федотов. Синтез нового калий-ионного проводника со структурой KTiOPO_4 (КТР).	70
Е.Е. Назаров, Т.В. Иванова, Е.В. Антипов, С.С. Федотов. Применение прекурсора со структурой диттмарита для производства катодных материалов на основе $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ с повышенной насыпной плотностью	71
Е.С. Котлов, А. В. Ушаков, К. С. Рыбаков. Квантово-химический расчет, синтез и электрохимические свойства фосфата ванадия(III) лития, легированного магнием.	72
Е.С. Тропин, Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый. Получение сверхчистого водорода для топливных элементов с помощью модуля на основе никелевых капилляров	73
А.Д. Новиков, Е.В. Шубникова, М.В. Арапова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый. Исследование транспортных свойств феррита стронция, допированного вольфрамом	74
О.В. Черендина, Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый. Исследование кислородного транспорта в мембранах на основе композитов LSCF- с модифицированной поверхностью	75
Е.В. Шубникова, О.В. Черендина, М.О. Хохлова, М.В. Арапова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый. Разработка и исследование микротрубчатых мембран на основе ферритов лантана стронция, применяемых в каталитических мембранных реакторах парциального окисления метана	76
М.В. Арапова, О.А. Брагина, С.А. Чижик, Е.В. Шубникова, А.П. Немудрый. Изучение кинетики кислородного обмена в феррите стронция, допированном молибденом.	77

М.И. Гонгола, М.П. Попов, А.П. Немудрый. Термопрограммируемое выделение кислорода как метод определения референсных точек фазовых диаграмм СКЭП-оксидов	78
И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, А.И. Титков. Получение полуэлементов ТОТЭ методом гибридной струйной печати	79
Д.И. Железнов, А.Р. Цыганов, А.А. Шиндров, М.А.Викулова, А.В. Гороховский, Н.В. Горшков. Электрохимическое поведение электрода суперконденсатора на основе многослойных максенов, синтезированных методом гидротермального травления, при различных концентрациях электролита LiCl	80
Д.Ю. Дубовцев, А.И. Вепрева, Н.С. Саетова, Д.А. Крайнова, А.В. Кузьмин. Поведение стеклянных и стеклокерамических герметиков системы $\text{SiO}_2-(11-x)\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ в контакте с YSZ и металлическим интерконектором	81

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Васильева Е.Д.	45	Иванов А.Н.	45
Абакумов А.М.	47, 68	Вепрева А.И.	23, 81	Иванова Т.В.	71
Алексеев В.А.	43	Викулова М.А.	27, 80	Измоденова А.В.	16
Алексеев Д.В.	48	Винокуров П.В.	45	Ичетовкин З.Н.	37
Алексеевко А.А.	4, 53, 54, 55	Волошин Б.В.	21, 30	Ичетовкина В.А.	61
Алексеевко Д.В.	55	Воротников В.А.	29	К	
Андрюхова Е.С.	46	Вохминцев А.С.	31	Кабанов А.А.	38, 39
Антипов Е.В.	70, 71	Г		Казакова М.А.	40
Антонюк А.В.	38, 39	Габов А.Л.	17	Калинина Е.Г.	26
Арапова М.В.	74, 76, 77	Гафуров М.М.	16, 66	Ковалев И.В.	32, 57, 58
Артюхов Д.И.	24	Голубничий А.А.	68	Кожокаръ Е.Л.	4
Астравух Я.В.	4, 54	Голубцов Г.В.	40	Косова Н.В.	7, 49, 50, 51, 52
Афимченко Н.А.	65	Голяшов В.А.	30	Котлов Е.С.	72
Б		Гонгола М.И.	10, 78	Крайнова Д.А.	81
Багишев А.С.	79	Гороховский А.В.	80	Кузьмин А.В.	23, 29, 37, 42, 56, 61, 81
Багрянцева И.Н.	5, 59, 64	Горшков Н.В.	27, 80	Кузнецов В.Л.	28
Бадмаев С.Д.	12	Грудинин В.А.	44	Кунгурцев Ю.Е.	5, 64
Баян Ю.А.	4	Гуськов Р.Д.	34, 57, 58	Курумчин Э.Х.	19
Безкревная О.С.	29	Д		Кызласова Д.А.	63, 66
Беленов С.В.	55, 67	Дормидонова Д.О.	59	Л	
Беляков С.А.	31, 42	Дубовцев Д.Ю.	23, 81	Лапушкина Е.Ю.	32, 33
Бервицкая О.С.	61	Дувакин А.М.	29	Лесничёва А.С.	31, 42
Бескопыльный Е.Р.	67	Е		Липеев А.В.	69
Борисов В.А.	37	Еремеев Н.Ф.	11	Лысков Н.В.	9
Брагина О.А.	22, 73, 74, 75, 76, 77	Ж		М	
Бузмаков И.Н.	60	Железнов Д.И.	27, 80	Макаров Е.В.	26
Буллушева Л.Г.	43	З		Мальбахова И.А.	79
Бычков С.Ф.	10	Заворин А.В.	28	Маршеня С.Н.	69, 70
В		Захаров Д.М.	19	Матейшина Ю.Г.	20, 41, 48
Вайнштейн И.А.	31	Зильберберг И.Л.	65	Меньщиков В.С.	67
		Зотов И.В.	27		
		И			
		Иванов А.В.	29		

Мищенко К.В.	49, 50	Р		Ф	
Могучих Е.А.	53	Рабаданов К.Ш.	16, 66	Федоров Н.А.	18
Мосеенков С.И.	28	Русакова Д.С.	26	Федотов С.С.	35, 69,
Морозов А.В.	47	Рыбаков К.С.	72		70, 71
Морхова Е.А.	38, 39	С		Фоминых А.М.	29
Н		Савина А.А.	47	Х	
Назаров Е.Е.	71	Садовская Е.М.	11	Ходимчук А.В.	19
Немудрый А.П.	10, 22,	Садыков В.А.	11	Хохлова М.О.	22, 76
	32, 33, 34, 57, 58, 73, 74,	Саетова Н.С.	23, 56, 81	Ц	
	75, 76, 77, 78	Селезнев В.А.	21,	Цыганов А.Р.	27, 80
Новиков А.Д.	74		25, 30	Цыдыпылов Д.З.	52
Новожилова М.В.	36	Селютин А.Г.	40	Ч	
О		Сивцев В.П.	32, 33	Чепурная И.А.	62
Овсянников Н.А.	69	Сиделёв Д.В.	44	Черендина О.В.	75, 76
Окотруб А.В.	28	Смирнова Е.А.	62	Чикишев С.А.	29
Олейников Д.Ю.	44	Снытников П.В.	12	Чижик С.А.	10, 57, 77
П		Собянин В.А.	12	Ш	
Павлец А.С.	53, 54	Сохорева В.В.	44	Шиндров А.А.	49,
Панкова Ю.А.	4	Стебницкий И.А.	20, 41		50, 80
Паперж К.О.	4, 53, 54	Строева А.Ю.	37, 42,	Шубникова Е.В.	22, 73,
Петрова С.А.	42		56, 61		74, 75, 76, 77
Пикалова Е.Ю.	26	Т		Я	
Пинаева Е.А.	29	Ташланов М.Ю.	35	Яговитин Р.Е.	14, 84
Плеханов М.С.	31	Тимушева Н.Б.	47	Г	
Подгорнова О.А.	49,	Титков А.И.	13, 79	Fouad M.G.	34
	50, 51	Толстобров И.В.	56	М	
Положенцева Ю.А.	36	Тропин Е.С.	22, 34, 73	Majewski A.J.	19
Пономарева В.Г.	5,	Тумашев В.С.	21, 25	Morales D.M.	40
	59, 64	У		Р	
Попов М.П.	10, 32,	Уваров Н.Ф.	15, 16,	Prinz N.	31
	33, 34, 57, 58, 78		18, 63, 66	С	
Поротникова Н.М.	19	Улихин А.С.	16, 63, 66	Schuhmann W.	40
Потемкин Д.И.	12	Ухина А.В.	16, 66	Z	
Пугачева А.В.	56	Ушаков А.В.	72	Zobel M.	31

