



ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА СЕГОДНЯ

Тезисы докладов
первой молодежной научной конференции

Екатеринбург, 19 мая 2023 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА СЕГОДНЯ

Тезисы докладов
первой молодежной научной конференции

Екатеринбург, 19 мая 2023 г.

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2023

УДК 620.92:661.96 (063)
ББК 31.15 я43+24.121 я43
В62

Редакционная коллегия:

Н. А. Тарасова, П. С. Першин, Д. А. Медведев, А. В. Суздальцев,
М. А. Машковцев, А. А. Трофимов, М. В. Ерпалов, Ю. П. Зайков

Ответственный за выпуск *П. С. Першин*

В62 Водородная энергетика сегодня : тезисы докладов первой молодежной научной конференции, Екатеринбург, 19 мая 2023 г. / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Уральское отделение Российской академии наук. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. — 146 с. : ил. — ISBN 978-5-7996-3687-6. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-7996-3687-6

Представлены результаты исследований в области водородной энергетики: технологии получения функциональных материалов и покрытий и создание устройств для современной энергетики; физическая химия и электрохимия новых керамических и композиционных материалов, а также материалов на основе стекла; актуальные задачи разработки новых коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов; экологические аспекты современной энергетики.

Для специалистов, занимающихся вопросами теоретической и экспериментальной химии, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников.

УДК 620.92:661.96 (063)
ББК 31.15 я43+24.121 я43

Ионный перенос в Ba- и Sr-замещенных слоистых перовскитах на основе $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Е. В. Абакумова^{1,2}, А. О. Бедарькова^{1,2},
Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

В современном мире человечество изо дня в день сталкивается с потребностью в электричестве: от подзарядки мобильных телефонов до бесперебойной работы различного оборудования на предприятиях и в бытовом обиходе. Сегодня из известных источников электрического тока самыми популярными являются АЭС, ТЭС, ГЭС и солнечные батареи. Как известно, получение электричества от этих источников осложнено рядом проблем: трудности переработки и утилизации РАО (АЭС), исчерпаемость топлива и выделение вредных веществ в атмосферу воздуха (ТЭС), вред флоре и фауне в самой реке и на ее берегах (ГЭС), нехваткой электроэнергии для обслуживания населения и т. д. Очевидно, что необходим альтернативный источник энергии, который будет решать эти проблемы и удовлетворять всем требованиям. В последние годы растет интерес к водородной энергетике как к альтернативному способу получения электроэнергии. Преимущество водородной энергетике заключается в том, что получение энергии топливным элементом (ТЭ) без выделения загрязняющих веществ в атмосферу. В зависимости от типа электролиты ТЭ классифицируются на ПОЭМТЭ, ЩТЭ, ФКТЭ, РКТЭ и ТОТЭ. Наиболее перспективным среди них является ТОТЭ. ТОТЭ — это энергоустановка, в которой главными связующими элементами являются катод, анод и электролит, а материалом электролита в свою очередь служит твердый оксид. Одними из перспективных кандидатов для материалов электролита ТОТЭ являются соединения со структурой слоистого перовскита. Слоистые перовскиты с двумя слоями в структуре $n = 2$ можно опи-

сать общей формулой $AA'_2B_2O_7$, где А — щелочноземельный металл, А' — редкоземельный металл, В — трехвалентный металл (In^{3+}).

В настоящей работе получены составы слоистых перовскитов, $BaNd_{1,9}M_{0,1}In_2O_{6,95}$ ($M = Sr, Ba$) путем катионного допирования матричного состава $BaNd_2In_2O_7$, исследована их структура, кислородно-ионная и протонная проводимости. Показано, что внедрение допанта (Sr, Ba) приводит к увеличению значений проводимости на 0,3 порядка величины. Установлено, что в условиях влажного воздуха при температурах ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается преобладание протонной проводимости.

Получение структур PbS/Si методом гидрохимического осаждения: состав, структура и свойства*

**Р. К. Абдурахимова^{1,2}, А. С. Шмыгалев^{1,2},
С. С. Туленин¹, А. В. Суздальцев^{1,2}**

¹ Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

² Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

В связи с высокими темпами роста энергопотребления и роста цен на энергоносители, повышением требований к чистоте и экологической безопасности производства электроэнергии, актуальной задачей становится развитие возобновляемой энергетики [1]. Перспективными способами повышения эффективности преобразования солнечной энергии являются улучшение характеристик материалов на основе кремния и разработка альтернативных материалов и структур для применения в солнечной энергетике [2].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина «Приоритет-2030».

Повысить эффективность солнечных батарей позволяют многослойные («тандемные») материалы и структуры [3]. Преимуществом таких структур является их способность эффективно использовать более широкий спектр солнечного излучения. Однако производство таких материалов представляется многостадийным и дорогостоящим. В связи с этим, несмотря на меньшую эффективность, определенный интерес представляют многослойные структуры на основе доступных материалов — кремния и халькогенидов.

Сульфид свинца является одним из наиболее распространенных халькогенидов с уникальными свойствами, что делает его перспективным материалом не только для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей, но и для фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра [3].

В ходе работы нами проведена и разработана методика химического осаждения пленок PbS из водных сред при температуре 80 °C при варьировании исходного состояния кремниевой подложки и присутствия сенсibiliзирующей добавки NH₄Cl.

Таблица 1

Условия подготовки кремниевых подложек и осаждения PbS

Номер образца	Обработка исходной подложки	Осаждение PbS
0	Обработка в растворе NaHCO ₃ , промывка	Без пленки, образец сравнения
1	в кипящей воде	Осаждение PbS без NH ₄ Cl
2	Обработка в растворе NaHCO ₃ , промывка	Без пленки, образец сравнения
3	в кипящей воде, травление в растворе KOH, промывка в кипящей воде	Осаждение PbS в присутствии NH ₄ Cl
4	Обработка в растворе NaHCO ₃ , промывка в кипящей воде	Осаждение PbS в присутствии NH ₄ Cl

Осаждение проводили в реакторах из молибденового стекла в термостатируемых условиях с точностью поддержания температу-

ры $\pm 0,1$ °С. Раствор для осаждения готовили последовательным смешением рассчитанных объемов водных растворов 1М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (хч), 1,6М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (чда), 13,2М NH_4OH (чда), 5М NH_4Cl (чда) и 2М CSN_2H_4 (хч). Условия подготовки кремниевых подложек и осаждения PbS приведены в табл. 1. Микрофотография типичного осадка кремния приведена на рис. 1.

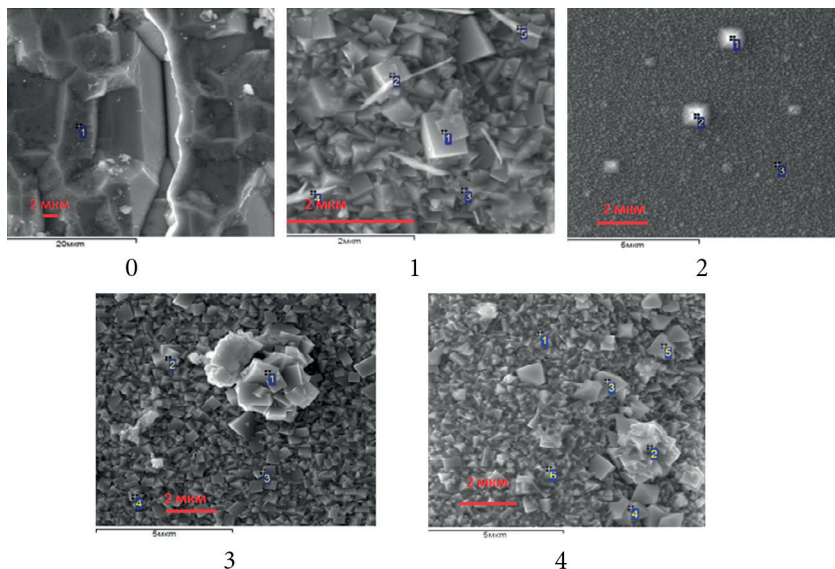


Рис. 1. SEM images образцов кремниевых подложек (0 и 2) и осажденных образцов PbS (1, 3 и 4)

В результате работы показана впервые апробированная методика получения слоистых структур гидрохимическим осаждением пленок PbS на поверхности кремниевых подложек толщиной до 645 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Zakirov D. G., Slautin Yu. A.* Renewable and secondary power sources relevance for small-scale power generation in the Perm territory // *Rus. Coal Journal*. 2017. P. 60–63.

2. Sahoo M. K., Kale P. Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review // Microporous Mesoporous Mater. 2019. Vol. 289. P. 109619.

3. Lead sulfide films with low iron doping: correlation between iron position and optical properties evolution / E. V. Mostovshchikova, V. I. Voronin, L. N. Maskaeva et al. // J. All. & Comp. 2021. Vol. 852, P. 156932.

Влияние индия на транспортные свойства гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ *

Р. Д. Андреев^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Водородная энергетика на данный момент испытывает к себе довольно высокий интерес. Исследовательская деятельность в рамках реализации концепции водородной энергетике направлена в том числе на создание топливных элементов, работающих на водородном топливе. В качестве протонообменной мембраны в подобных топливных элементах, работающих в области средних температур (500–700 °С), могут использоваться сложные оксиды. Данные сложнооксидные материалы должны удовлетворять ряду требований, в числе которых высокие значения протонной проводимости в интервале рабочих температур топливного элемента, а также химическая стойкость. Поиск подобных материалов составляет важную материаловедческую задачу. Основная масса работ, посвященных поиску протонпроводящих оксидных материалов, была направлена на исследование кубических перовскитов, тогда как гексагональные перовскиты практически не исследовались. Недавние исследования показали, что гексагональные перовскиты ввиду структурных особенностей этих соединений способны проявлять высокие значения

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-20003.

протонной проводимости [1]. Таким образом, исследования гексагональных перовскитов представляют интерес с точки зрения поиска новых перспективных протонпроводящих материалов.

Целью работы является физико-химическое исследование индий-замещенных гексагональных перовскитов $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$. Структура исходного соединения $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ была описана ранее [2] и представляет собой структуру срастания из структурных блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и BaZrO_3 .

Исследуемые соединения были получены твердофазным синтезом. Было установлено, что все соединения $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ характеризуется гексагональной сингонией и описывается пространственной группой $P6_3/mmc$, как и исходное соединение.

Методами термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии были исследованы процессы гидратации и формы нахождения протонов в гидратированных формах исследуемых соединений. Было установлено, что все соединения способны к обратимому диссоциативному поглощению водяных паров из газовой фазы, а единственной формой существования протонов в их структуре являются ОН-группы. Исследование транспортных свойств ряда соединений $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ проводилось в широком температурном интервале в атмосферах с разным содержанием кислорода и водяных паров. Было установлено, что все исследуемые соединения способны проявлять протонную проводимость в атмосферах с высоким содержанием водяных паров. Сравнение полученных данных показало, что наиболее высокой проводимостью характеризуется соединение состава $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$.

Список источников

1. Murakami T., Hester J. R., Yashima M. High Proton Conductivity in $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers // J. of the American Chemical Society. 2020. Vol. 142. P. 11653–11657.
2. Crystal structure of $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ / R. V. Shpanchenko, A. M. Abakumov, E. V. Antipov et al. // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 206. P. 185–188.

Энергетический анализ современных технологий получения водорода*

М. И. Афокин, М. В. Магомедова, Д. В. Матевосян

*Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук*

Наиболее распространенным методом оценки целесообразности использования того или иного источника энергии является расчет показателя энергетической рентабельности (EROI), представляющий собой отношение полученной от использования энергоносителя энергии к затратам на его получение и использование. Однако важной особенностью процессов получения водорода является то, что в условиях отсутствия бросовой электроэнергии их EROI всегда будет меньше 1 и находится в пределах 0,2–0,65 [1], так как прямое использование исходных энергоресурсов (метан или электроэнергия) будет более выгодно за счет отсутствия потери на КПД технологии. В связи с этим более наглядным методом оценки является расчет энергетического КПД для различных технологий получения водорода, т. е. отношение полезной потенциальной энергии к затраченной на технологический процесс.

Для расчета энергетического КПД были выбраны наиболее распространенные и перспективные методы получения водорода, такие как паровой риформинг метана, автотермический риформинг метана, каталитическое разложение метана, электролиз воды.

При расчете энергетического КПД использовались энергоемкости метана и водорода, потребление электроэнергии насосным и компрессорным оборудованием с учетом КПД, учтены удельные энергозатраты на получение воды и кислорода, потенциальная энергия давления через моделирование газовой турбины и рекуперация избыточного тепла. Также оценивались удельные прямые (непосредственно получаемые в процессе) и общие (с учетом выбросов на производство электроэнергии) выбросы CO₂.

* Работа выполнена при поддержке госзадания ИХХС РАН FFZN-2022-0004 Carbon dioxide capture and utilization № 1022090100031-1-1.4.3.

Процесс автотермического риформинга (рис. 1) обладает незначительным энергетическим преимуществом (1,02 %) относительно процесса парового риформинга (рис. 2), а также способствует снижению выбросов CO_2 на 1,04 %. Процессы разложения метана (рис. 3) позволяют значительно снизить выбросы CO_2 (на 30 %). Однако снижение углеродного следа неизбежно связано с уменьшением энергетического КПД на 45 %. Таким образом, неокислительные процессы могут быть рассмотрены в качестве альтернативы процессам риформинга с CCUS. При этом электролиз воды в точки зрения удельных показателей выглядит наименее привлекательным по сравнению с процессами переработки природного газа как с точки зрения КПД, так и общих выбросов CO_2 . Характеристика процессов представлены в табл. 1.

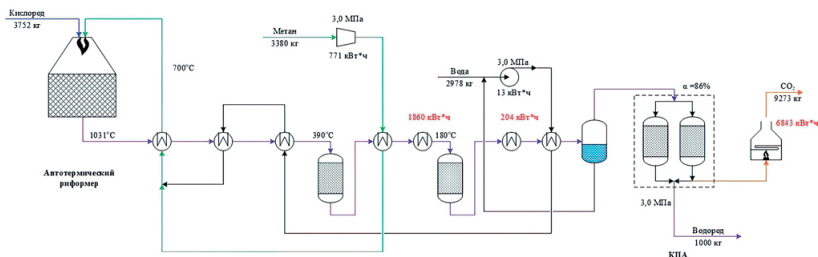


Рис. 1. Технологическая схема автотермического риформинга метана

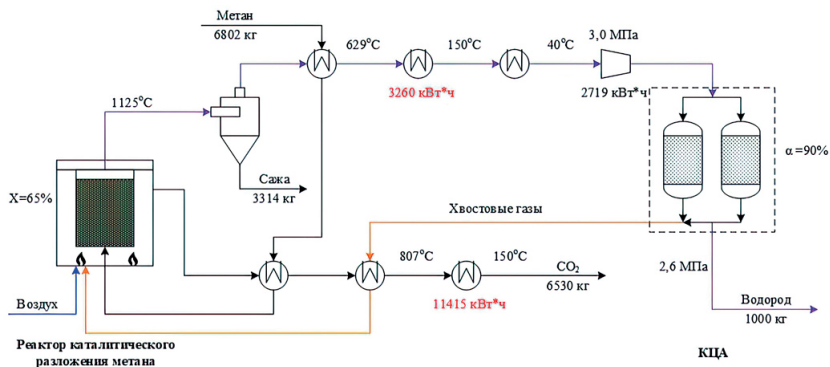


Рис. 2. Технологическая схема парового риформинга метана

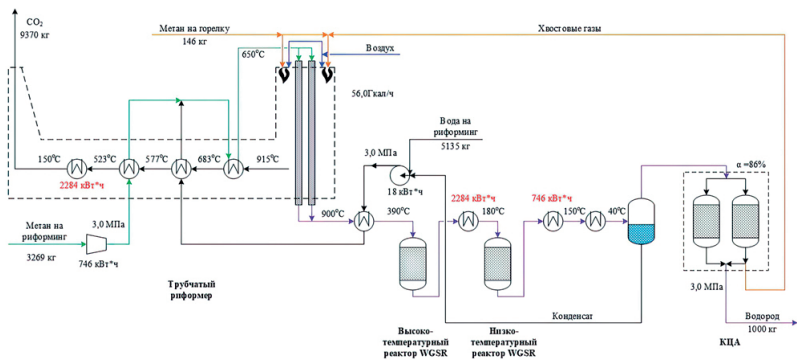


Рис. 3. Технологическая схема каталитического разложения метана

Таблица 1

Характеристика процессов

Процесс	Энергетический КПД, %	Прямые выбросы CO ₂ кг/т(H ₂)	Общие выбросы CO ₂ кг/т(H ₂)
Паровой риформинг метана	86,3	9370	9676
Автотермический риформинг метана	88,7	9273	9587
Каталитическое разложение метана	50,0	6530	7618
Электролиз воды	68,6	0	20157

Список источников

1. Петин С. Н. Энергетическая эффективность производства и потребления водорода // Вестн. МЭИ. 2019. № 2. С. 29–36. DOI: 10.24160/1993-6982-2019-2-29-36

Метод синтеза сложных оксидов на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ из низкотемпературных расплавов*

С. А. Баратов¹, А. П. Тарутин^{1,2}, Д. А. Медведев^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

На сегодняшний день существует множество методик получения сложных оксидов с необходимыми функциональными свойствами. Наиболее распространен в промышленности твердофазный метод синтеза, заключающийся в перемешивании исходных оксидов или карбонатов с последующими отжигами. Данный метод легко осуществим как в лабораторных, так и промышленных условиях, однако существенным его недостатком является необходимость длительных отжигов для достижения однородности состава по объему. В лабораторном синтезе для получения сложных оксидов широкое применение получил цитрат-нитратный метод Печини. Метод заключается в растворении стехиометрической смеси солей металлов, входящих в состав получаемого оксида, с добавлением лимонной кислоты в качестве топлива и упаривании полученного раствора до гелеобразной массы. Реакционную смесь нагревают до температуры ~ 350 °С для ее самовоспламенения. В процессе горения температура смеси достигает в пике ~ 750 °С. По окончании процесса горения продукт реакции измельчают и подвергают отжигу для завершения диффузионных процессов. Полученный таким образом материал характеризуется высокой дисперсностью (средний радиус частиц — 14 нм [1]) и однородностью химического состава по объему, однако процесс получения порошковых материалов таким способом трудно масштабировать.

В настоящей работе рассмотрен способ получения сложного оксида $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ в качестве электродного материала для твердооксидных топливных элементов с применением низкотем-

* Работа выполнена при финансовой поддержке фонда «Талант и успех».

пературных расплавов нитратов. В ходе работы были исследованы термические свойства индивидуальных нитратов, а также их стехиометрической смеси (ТГ-ДСК), проведено сравнение глубины фазообразования (РФА), а также однородности микроструктуры полученных сложных оксидов (СЭМ), изготовленных цитрат-нитратным, твердофазным и предложенным методами.

Материал был получен путем плавления стехиометрической смеси нитратов празеодима, никеля и кобальта при температуре 60–70 °С при перемешивании. Перемешивание расплава позволило быстро достичь однородности состава по объему смеси, что необходимо для достижения однофазности конечного продукта. Образец отжигали при 1150 °С в течение 5 ч на воздухе до получения однофазного оксида.

Установлено, что процесс синтеза $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ из расплава нитратов включает в себя три основные стадии. На первой стадии (60–90 °С) наблюдается плавление кристаллогидратов без их разложения. При дальнейшем нагревании реакционной смеси происходит отщепление кристаллизационной воды и термическое разложение нитратов с образованием оксидов. Данный процесс заканчивается при температуре ~460 °С [1]. На третьем этапе ($T > 460$ °С) происходит нагрев смеси оксидов и их взаимная диффузия.

Методом сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, установлено, что спеченный образец характеризуется однородностью химического состава, а также высокой пористостью вследствие интенсивного газовыделения в процессе синтеза. Дисперсность образца, полученного из низкотемпературных расплавов, сопоставима с дисперсностью образца, полученного цитрат-нитратным способом (средний радиус частиц — 15 нм [1]), что делает данный метод эффективным для получения электродных материалов с высокоразвитой поверхностью.

Несмотря на ограниченный выбор исходных солей, предложенный метод хорошо подходит для получения порошковых материалов на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и сочетает в себе достоинства как растворных, так и твердофазного методов синтеза. Предполагается, что данный

метод применим для получения сложных оксидов, содержащих катионы La, Nd, Pr, Fe, Ni, Co, Cu.

Список источников

1. Tarutin A. P., Baratov S. A., Medvedev D. A. Modernized Synthesis Technique of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Complex Oxides Using Low-Temperature Salt Melts // Materials. 2022. Vol. 15. P. 6148.

Влияние значения pH контролируемого двухструйного осаждения на свойства цирконата гадолиния

С. В. Буйначев, Е. С. Баженова, И. М. Сазонов

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Оксидные материалы на основе цирконатов редкоземельных элементов находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, такие материалы используются для создания термобарьерных покрытий, кислород проводящих твердых электролитов, а также для иммобилизации ядерных отходов. На сегодняшний день цирконаты РЗЭ получают преимущественно методом обратного осаждения гидроксидов циркония и РЗЭ с последующей термообработкой. Зачастую полученные порошки измельчают в шаровой мельнице с последующей грануляцией методом распылительной сушки с получением сфероидальных частиц. Гранулирование порошков цирконатов РЗЭ необходимо для создания термобарьерных покрытий методом атмосферного плазменного напыления. Такой способ формирования порошков сложен, многостадийен и дорогостоящ. Таким образом, поиск новых подходов для синтеза цирконатов РЗЭ является актуальной задачей. В работе был синтезирован цирконат гадолиния со сфероидальной формой частиц методом контролируемого осаждения при постоянном значении pH.

Цирконат гадолия был получен путем контролируемого осаждения при постоянном значении рН. Для этого смесь растворов нитратов циркония и гадолия дозировали в емкость с постоянной скоростью равной 5 мл/мин. Параллельно контролируемо дозировали раствор аммиака для поддержания постоянного значения рН. Процесс осаждения проводили в течение 50 минут при постоянном перемешивании суспензии. В ходе осаждения производили отбор проб суспензии для анализа размера и формы частиц. В работе было исследовано влияние суммарной концентрации циркония и гадолия в общем растворе и значения рН-осаждения на изменение среднего диаметра частиц.

На рис. 1 представлено изменение среднего диаметра частиц в зависимости от концентрации компонентов в растворе и значения рН-процесса осаждения. В работе были синтезированы образцы при значениях рН = 7,5 и 8. Концентрации циркония и гадолия (в пересчете на оксид) составляли 50 и 70 г/л для одной серии и 60 и 90 г/л для другой серии соответственно.

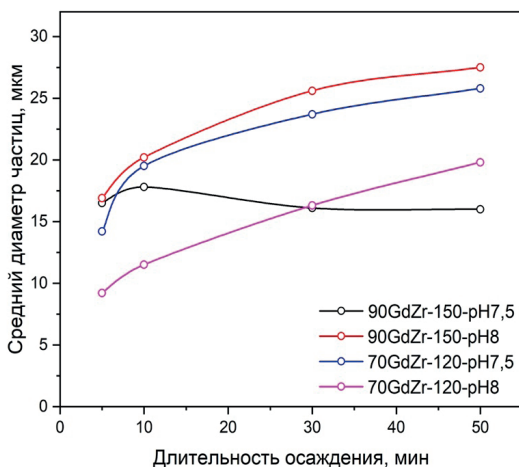


Рис. 1. Изменение среднего диаметра частиц в зависимости от концентрации компонентов и значения рН

Показано, что и суммарная концентрация компонентов и значение рН-процесса осаждения оказывают значительное влияние

на средний диаметр частиц. Только для образца 90GdZr-150-pH7,5 характерно снижение среднего диаметра начиная с 10 минуты осаждения, который к концу осаждения составил 16 мкм. Для остальных образцов характерно постоянное увеличение среднего диаметра частиц. Так, для образцов 70GdZr-120-pH7,5 и 90GdZr-150-pH8 средний диаметр частиц к концу осаждения находится в районе 26 мкм. В то же время для всех образцов характерно формирование частиц со сфероидальной формой. Для всех образцов степень соосаждения гадолиния близка к 100 %, для полного осаждения гадолиния необходимо увеличить значение pH при помощи добавления раствора аммиака. Таким образом, методом осаждения при постоянном значении pH возможно получение цирконата гадолиния с различным размером частиц и сфероидальной формой, которые могут быть использованы для создания термобарьерных покрытий.

**$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ как перспективный материал
для систем термохимического хранения энергии**

П. А. Ваньшина^{1,2}, В. С. Кудякова², А. Ю. Сунцов²

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

Солнечная энергия является одним из наиболее перспективных возобновляемых источников энергии. Солнечная энергетика является одной из основных альтернатив традиционным источникам (как вариант). Одним из факторов, ограничивающих крупномасштабное применение солнечной энергии (т. е. электростанций с концентрированной солнечной энергией (КСЭ)), является ее непостоянство, связанное с зависимостью от погоды и времени суток. Одним из решений для реализации непрерывной работы установок КСЭ может служить использование систем термохимического хранения энергии (ТХЭ), которое подразумевает использование внутренней

теплоты различных химических процессов в повторяющихся циклах удержания тепла. В качестве последних может выступать, например, протекание обратимых окислительно-восстановительных (О-В) реакций в твердофазных соединениях.

Перспективными материалами для ТХЭ являются оксидные системы на основе $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, которые содержат доступные и дешевые химические элементы и обладают превосходной восстанавливаемостью в условиях ТХЭ, однако претерпевают фазовые переходы при высокотемпературном восстановлении. Было выявлено, что допирование $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ по А-подрешетке катионами Sr^{2+} способствует фазовой стабильности в восстановительных условиях, а также увеличивает главную характеристику материалов для ТХЭ — плотность накопления энергии [1]. Кроме этого, отмечено, что допирование по В-подрешетке ионами Co^{3+} также способствует заметному увеличению плотности накопления энергии. Мы предполагаем, что комбинированное допирование по А- и В-подрешеткам указанными катионами будет способствовать возникновению синергетического эффекта и значительному улучшению характеристик.

В настоящей работе глицерин-нитратным методом были синтезированы твердые растворы с общей формулой $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, определены кристаллическая структура полученных образцов, кислородная нестехиометрия при нагревании до операционных условий КСЭ в атмосферах воздуха и аргона. Сформулированы рекомендации по выбору наиболее перспективных составов.

Список источников

1. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt, manganese, and copper oxides / X. Han, L. Wang, H. Ling et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. № 158. P. 112076.

Протонная проводимость в новых содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Е. М. Веринкина¹, Е. В. Абакумова^{1,2}, А. О. Бедарькова^{1,2},
Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

На сегодняшний день задачи, лежащие в области водородной энергетики, являются весьма значимыми для современного неорганического материаловедения и электрохимической энергетики. Будучи экологически чистым и достаточно доступным, водородное топливо представляет собой объект интереса многих ученых. Для создания протонпроводящих топливных элементов необходимо, в том числе синтезировать электролиты с высоким уровнем протонной проводимости.

В связи с этим большого внимания заслуживают слоистые перовскиты со структурой Радлсдена — Поппера с общей формулой $A_{(n-1)}A'_2B_nX_{(3n+1)}$. Распространенным способом получения материалов данной структуры с улучшенными транспортными свойствами является метод гетеровалентного допирования. Наряду с этим для данных структур было показано, что на подвижность ионных носителей (в том числе протонов) значимое влияние оказывает радиус допанта. Комбинируя влияние геометрического фактора (радиуса допанта) с типом разупорядочения (гетеровалентное допирование), можно добиться значительного повышения протонной проводимости.

Рассмотренные в данной работе соединения были получены методом твердофазного синтеза. Исходные образцы (оксиды и карбонаты) были предварительно прокалены вследствие высокой гигроскопичности. Последующий синтез соединений проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры в интервале 800–1300 °С с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде спирта.

Целью данной работы является установление области гомогенности полученного твердого раствора, а также установление зависимости изменения электропроводности от содержания допантов в исходной фазе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Методом импедансной спектроскопии были исследованы электрические свойства фаз в широком диапазоне температур (300–900 °С) при различных значениях парциальных давлений паров воды. По полученным результатам проведенных исследований были сделаны выводы о влиянии содержания допанта на протонную проводимость и процессы гидратации.

Изучение влияния деформации на катодное поведение Mg/Mg-Ni композитов

А. Л. Габов, Д. А. Пичкалева

*Пермский государственный национальный
исследовательский университет*

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.

Ковка повышает скорость катодного процесса без изменения механизма реакции выделения водорода, при этом композиты Mg-Ni является более эффективным катодным материалом в щелочных средах, чем чистый магний. Аналогичное поведение проявлялось ранее для сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-Zn-Zr после равноканального углового прессования [2]. Деформация повышает скорость

катодного процесса (для Mg-Al-Zn в приблизительно 2 раза). Сплав Mg-Al-Zn является более эффективным катодным материалом в щелочных средах, чем магний и Mg-Zn-Zr.

С помощью методов импедансной спектроскопии и поляризационных кривых был установлен механизм реакции выделения водорода — разряд с последующей стадией электрохимической десорбции (механизм Фольмера — Гейровского) с замедленной стадией десорбции. 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.

Список источников

1. Влияние способов и условий интенсивной пластической деформации на электрохимическое наводороживание магния / А. Л. Габов, А. А. Хренова, Н. А. Медведева и др. // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 12. С. 52–55.

2. Влияние микроструктуры сплавов на основе магния на катодное выделение водорода / А. Л. Габов, И. С. Белослудцев, Н. А. Медведева и др. // *Chimica Techno Acta*. 2014. Vol. 2. С. 61–66.

Синтез и физико-химические свойства допированных перовскитов на основе CaZrO_3

Н. А. Гарифуллин¹, П. В. Черемисина^{1,2},
Е. В. Абакумова^{1,2}, Н. А. Тарасова^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию реакции между топливом и окислителем непосредственно

в электричество и тепло. Использование водорода в качестве энергоносителя в ТОТЭ является более эффективным и экологически безопасным способом, чем традиционное сжигание углеродосодержащего топлива. Твердоокисные топливные элементы также могут работать в качестве электролизера для расщепления воды и производства водорода с помощью электроэнергии. Именно благодаря своей способности использовать и производить водород ТОТЭ будут играть важную роль в переходе к водородной энергетике.

Для улучшения рабочих параметров ТОТЭ и снижения их рабочей температуры интенсивно развиваются материаловедческие исследования; тем не менее соединения со структурой перовскита или родственной перовскиту остаются наиболее широко изучаемыми объектами. Эти соединения могут проявлять высокую ионную (кислородно-ионную или протонную) проводимость, поскольку они могут адаптироваться к дефициту кислорода $\text{A}\text{B}\text{O}_{3-\delta}$.

В настоящей работе проведена модификация цирконата кальция CaZrO_3 путем содопирования в подрешетке циркония. Получены новые сложные оксиды, проведена их фазовая аттестация и исследованы физико-химические свойства.

Протонный перенос в слоистом перовските $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

В. Д. Гнатюк¹, Е. В. Абакумова^{1,2}, А. О. Бедарькова^{1,2},
Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

В настоящее время активно создаются и исследуются новые материалы с заданными свойствами для различных электрохимических устройств преобразования и накопления энергии. Эти устройства должны соответствовать определенным требованиям, таким

как высокая эффективность, низкая себестоимость, экологичность и безопасность. Водородная энергетика хорошо удовлетворяет этим критериям, поэтому может считаться одним из наиболее перспективных энергетических источников будущего. Соответственно, необходимо развитие систем для производства, транспортировки и преобразования водорода. Протонный керамический топливный элемент — это электрохимическое устройство, которое преобразовывает энергию химической реакции окисления водорода в электрическую энергию. Основными элементами таких устройств являются электролиты и электроды. Хотя многие материалы исследуются в качестве потенциальных электролитических компонентов для этих устройств, существует множество проблем, включая совместимость между электродами и электролитами. Наиболее изученными материалами с протонной проводимостью, используемыми как электролиты в протонных керамических топливных элементах, являются цераты-цирконаты бария BaCeO_3 - BaZrO_3 , характеризующиеся структурой перовскита. Однако такие перспективные электродные материалы, как никелаты и кобальтаты, имеют слоистую структуру. Следовательно, синтез протонпроводящих материалов со слоистой структурой очень важен с точки зрения совместимости между электролитом и электродными материалами.

Слоистые перовскиты могут быть описаны общей формулой $\text{AA}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А представляет собой щелочноземельный металл, такой, как барий или стронций, А' представляет собой редкоземельный металл, такой, как лантан или неодим, и В представляет собой трехвалентный металл, такой, как индий или скандий. Монослойные перовскиты $\text{AA}'\text{BO}_4$ ($n = 1$) в качестве протонных проводников были впервые описаны несколько лет назад. Были исследованы такие матричные составы, как BaNdInO_4 , BaNdScO_4 , SrLaInO_4 , BaLaInO_4 и другие составы на их основе, также выявлены основные закономерности протонного переноса в допированных монослойных перовскитах. Двухслойные перовскиты с общей формулы $\text{AA}'_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), такие как $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, были описаны как материалы с протонной проводимостью в 2022 году. Было доказано, что они являются протонными проводниками при температуре ниже 350 °С во влажном воздухе. Соответственно, двухслойные

перовскиты являются перспективным классом материалов с точки зрения их протонной проводимости.

В настоящем исследовании слоистый перовскит $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ был впервые исследован в качестве протонного проводника. Были выявлены локальная структура, возможность поглощения воды и протонного переноса.

Получение сплошных кремниевых пленок из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6^*$

Л. В. Горшков, Т. А. Гевел, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков

*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Исследование закономерностей осаждения тонких пленок кремния является актуальной задачей в современной науке. Кремний высокой чистоты используется в фотоэлектрических преобразователях, микро- и нанoeлектронике, а также литий-ионных источниках тока с повышенной удельной емкостью.

Целью данной работы является определение параметров электролиза для получения тонких пленок кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$.

Электролиз проводили в трехэлектродной герметичной водоохлаждаемой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере высокочистого аргона при температуре 790 °С.

В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод, в качестве квазиэлектрода сравнения и противоэлектрода — кремний марки КР-00.

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при различных соотношениях плотности тока зарождения к плотности тока роста (табл. 1). На рис. 1 представлены зависимости изменения перенапряжения от времени для некоторых образцов.

* Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

Плотность тока (A/cm^2) зарождения и роста осадка кремния

№ образца	Зарождение	Рост	Результат
1	50	10	Не сплошная пленка
2	70	10	Равномерная пленка
3	50	5	Не сплошная пленка
4	30	5	Не сплошная пленка

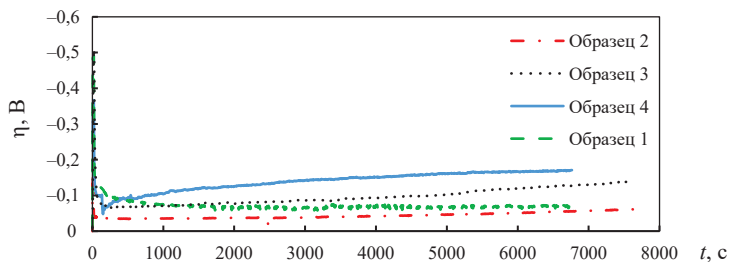


Рис. 1. Зависимости изменения перенапряжения от времени

**Кремнийоксиглеродный адсорбент
 для удаления диоксида углерода
 при производстве водорода из природного газа***

И. С. Гришин¹, Н. Н. Смирнов¹, Д. Н. Смирнова²

¹Ивановский государственный
химико-технологический университет

²Институт химии растворов
им. Г. А. Крестова Российской академии наук

В последнее время наметилась тенденция на постепенный переход от ископаемых источников энергии к возобновляемым, а также

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

на использование декарбонизированных газов, в первую очередь водорода [1]. Выделяют три направления декарбонизации, связанных с технологиями получения водорода: электролиз воды, пиролиз и риформинг природного газа. Для промышленного получения водорода на данный момент отдают предпочтение процессу риформинга с дальнейшей паровой конверсией монооксида углерода. Важная проблема этой технологии — высокое содержание диоксида углерода в получаемой газовой смеси [2].

Для удаления CO_2 могут быть использованы абсорбция, адсорбция, мембранные и криогенные технологии [3]. В настоящее время в промышленности активно применяется абсорбция углекислого газа различными аминами и раствором поташа. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков: высокие энергетические затраты на регенерацию абсорбента, коррозия оборудования и потери абсорбента вследствие химической или термической дегградации, особенно в случае использования аминов. По этой причине ведется активное изучение возможности применения других методов для поглощения двуокиси углерода.

Перспективной технологией для улавливания CO_2 является адсорбция. Этот метод обладает высоким потенциалом в связи с высокой энергетической эффективностью вкупе с относительно невысокими затратами на оборудование. На эффективность адсорбции диоксида углерода оказывает влияние ряд ключевых факторов: выбор адсорбента, способ его регенерации, а также конфигурация адсорбера. К выбору адсорбента предъявляются особые требования, среди которых селективность и адсорбционная емкость по отношению к CO_2 , скорость адсорбции/десорбции и т. д. Так, для поглощения углекислого газа могут применяться активированные угли, цеолиты, диоксид кремния, модифицированный аминами, металлоорганические комплексы [4]. Ведутся и разработки новых адсорбционных систем, которые имеют специфическую пористую структуру и химию поверхности, обеспечивающие эффективное удаление диоксида углерода.

Новым классом адсорбентов для улавливания CO_2 могут стать кремнийоксиуглеродные композиты (SiOC). Эти материалы, основным компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру

силикатов. В этой сетевой структуре атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя тем самым трехмерные ковалентные структуры с общей формулой $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$. Так как лишь часть атомов углерода связана в указанных структурных единицах, присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который диспергирован в матрице SiOC. Благодаря такой структуре кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру [5].

Цель работы состояла в исследовании адсорбционной эффективности пористых кремнийоксиуглеродных композитов в процессе удаления диоксида углерода из газовых смесей. Композиты получены посредством механохимического синтеза. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование и синхронный термический анализ. Адсорбционную емкость по отношению к CO_2 оценивали посредством термопрограммируемой десорбции.

Список источников

1. *Kalamaras C. M., Efstathiou A. M.* Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments // Conference Papers in Energy. 2013. № 2013. P. 1–9.
2. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. № 67. P. 597–611.
3. Advances in CO_2 capture technology: a patent review / B. Li, Y. Duan, D. Luebke et al. // Applied Energy. 2013. № . 102. P. 1439–1447.
4. *Siegelman R. L., Kim E. J., Long J. R.* Porous materials for carbon dioxide separations // Nature Materials. 2021. № . 20. P. 1060–1072.
5. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications / C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac et al. // Journal of the American Ceramic Society. 2018. № 101. P. 4807–4856.

Протонный транспорт и ионная проводимость в празеодим-замещенном слоистом перовските на основе BaLaInO_4

К. Г. Давлетбаев^{1,2}, Е. В. Абакумова^{1,2},
А. О. Бедарькова^{1,2}, Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

В настоящее время развитие водородной энергетики имеет важное техническое, экономическое и научное значение. Для совершенствования эффективности и безопасности получения энергии с использованием водорода, активно ведутся исследования в области нахождения оптимальных протонных проводников, способных функционировать в температурных интервалах 300–700 °С. Как правило, в качестве подобных веществ выступают соединения со структурой перовскита или производной от нее. Перспективными являются керамики с блочно-слоевой структурой, которая представляет собой последовательно чередующиеся перовскитные блоки ($\text{A}'\text{VO}_3$), между которыми находятся слои АО типа каменной соли. Структуру можно представить с помощью общей формулы $(\text{AO})(\text{A}'\text{VO}_3)$. Слоистое строение позволяет достигать на порядок величины больших значений концентрации протонов в сравнении с классическими перовскитами. На протонную проводимость соединений напрямую влияет внедрение в кристаллическую решетку иных ионов. Показано, что замещения в катионной подрешетке La и In приводят к повышению электропроводности примерно на 1,5 порядка [1].

В настоящей работе был синтезирован слоистый перовскит $\text{BaLa}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{InO}_4$, была проведена его рентгенографическая аттестация. Путем термогравиметрического исследования изучены процессы гидратации образца. Транспортные свойства были проанализированы на основе данных, полученных с помощью метода импедансной спектроскопии при варьировании параметров среды (T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$).

Список источников

1. Novel proton-conducting layered perovskite based on BaLaInO₄ with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic (O²⁻, H⁺) conductivity / N. Tarasova A., Galisheva I., Animitsa D. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47. P. 18972–18982.

Фазовое равновесие в системах PrO_x — 1/2Fe₂O₃ (CoO) — BaO

М. В. Давыдова, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Перовскитоподобные оксиды обладают рядом достоинств: химической и термической стабильностью в широком диапазоне парциального давления кислорода, а также высоким значением электропроводности. Материалы на их основе находят свое применение в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных мембран, катализаторов и газовых сенсоров. В данной работе рассмотрены сложные оксиды на основе ферриткобальтита бария, допированного ионами Pr³⁺. Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определении физико-химических фаз в системах PrO_x — 1/2Fe₂O₃ (CoO) — BaO — при температуре $T = 1100$ °С на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Аттестацию образцов проводили с использованием рентгенографии.

В квазибинарных системах Pr-Ba-O, Pr-Fe-O, Pr-Co-O, Ba-Fe-O и Ba-Co-O было подтверждено образование трех индивидуальных фаз составов PrBaO_{2,5}, PrFeO₃, PrCoO₃, PrFeO₃, BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ и BaCoO₃ соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа в системе $\text{PrO}_x - \text{BaO} - 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °C на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{BaFe}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$, $\text{Pr}_{1,95}\text{Ba}_{1,05}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ образуются в двух интервалах составов $0,1 \leq x \leq 0,5$ и $0,9 \leq x \leq 1,0$. Рентгенограммы однофазных оксидов, обогащенных барием ($0,1 \leq x \leq 0,5$), описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. *Rm3m*. Сложные оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с высоким содержанием празеодима ($0,9 \leq x \leq 1,0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Rbmm*) и являются изоструктурными ферриту празеодима $\text{PrFeO}_{3-\delta}$. Установлено, что 10 % Pr замещает железо в феррите бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ с образованием кубической структуры.

Установлено, что в системе образуется сложный оксид состава $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7,5\pm\delta}$ гексагональной структурой (пр. гр. *R6₃mc*) с параметрами элементарной ячейки $a = 11,8157(1) \text{ \AA}$, $c = 7,0513(1) \text{ \AA}$. По данным РФА определено, что образец состава $\text{Ba}_{1,05}\text{Pr}_{1,95}\text{Fe}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ является однофазным. Параметры кристаллической структуры, вычисленные из рентгеновских данных, составили $a = 3,9254(1) \text{ \AA}$ и $c = 20,4940(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. *I4/mmm*).

Согласно результатам РФА-образцов, в системе $\text{PrO}_x - \text{BaO} - \text{CoO}$ при 1100 °C на воздухе было установлено образование двух однофазных соединений и ряда твердых растворов: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита, кубический $\text{BaCo}_{0,89}\text{Pr}_{0,11}\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Rm3m*) с параметром ячейки $a = 5,9176(1) \text{ \AA}$ и ряд $\text{Pr}_3\text{YBa}_y\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($0,5 \leq y \leq 0,8$) с орторомбической структурой (с пр. гр. *I4/mmm*) и ряд $\text{Pr}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($0,5 \leq y \leq 0,8$) с орторомбической структурой (с пр. гр. *I4/mmm*).

По результатам РФА всех полученных образцов, закаленных с 1100 °C на комнатную температуру, была проведена первичная триангуляция фазовой диаграммы квазитройной системы $\text{PrO}_x - \text{BaO} - \text{CoO}$ при 1100 °C на воздухе, при этом диаграмма была разбита на 15 фазовых полей. Фазовая диаграмма квазитройной системы $\text{PrO}_x - \text{BaO} - 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °C на воздухе была разбита на 18 фазовых полей.

Экологические перспективы получения H_2 из биогаза методом парового риформинга CH_4 *

А. А. Двинянинов, Г. С. Чеботарева
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

В Энергетической стратегии России до 2035 года особое внимание уделено технологиям чистой энергетики, предполагающим сокращение углеродного следа, к числу которых относится использование водорода [1]. Сегодня основными потребителями водорода являются химическая и нефтехимическая отрасли. Однако в ближайшее десятилетие водород может составить конкуренцию углеводородам, что способствует формированию новой «водородной энергетики» (по оценке [2]).

Водород считается экологически чистым видом топлива, так как при его сжигании образуется только водяной пар и отсутствуют углекислый и угарный газы [3]. Однако в условиях экзотермической реакции сжигания водорода начинают образовываться оксиды азота, повышенные концентрации которых оказывают вредное воздействие на растительный и животный мир [4]. В случаях техногенных катастроф выбросы водорода в атмосферу будут способствовать повышению температуры на планете. Ключевым фактором, оказывающим влияние на окружающую среду, является способ получения водорода. На данном этапе могут образовываться побочные продукты, загрязняющие атмосферу и нивелирующие экологический эффект от использования водорода. Существует градация водорода по цвету: серый, голубой, коричневый, бирюзовый, желтый и зеленый. Наиболее экологичный «зеленый» водород образуется при электролизе воды с использованием электроэнергии от возобновляемых источников (например, солнечная и ветровая энергетика).

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Также «зеленым» считается водород, который получен с использованием биогаза путем многоступенчатого процесса, включающего реакции риформинга метана и водогазового сдвига [5]. Ввиду того что паровая конверсия метана является наиболее широко используемым методом для получения водорода в промышленном масштабе, данный процесс является хорошо изученным и экономически оправданным. Процесс протекает в присутствии катализатора, при давлении до 2,5 Мпа и температурах свыше 500 °С. В ходе протекания химической реакции происходит выделение H₂, CO, а также минимального количества CO₂. Основную реакцию риформинга для углеводородов можно представить в виде:



Эффективность этого метода оценивается на уровне 80 %, а себестоимость получаемого водорода колеблется в пределах \$1–2,5 за 1 кг. Основным недостатком риформинга метана является образование угарного и углекислого газов, которые необходимо удалять из газовой смеси, а затем использовать или утилизировать. При получении 1 кг водорода образуется в среднем 9 кг оксидов углерода [6]. Усиление экологического эффекта данной технологии возможно на начальной и конечной стадиях за счет использования в качестве сырья для получения водорода биогаза и утилизации оксидов углерода, содержащиеся в полученном синтез-газе.

Биогаз производят из отходов органического происхождения в результате «метанового сбраживания» в анаэробных условиях на специализированных установках и состоящего на 50–87 % из CH₄, 13–50 % — CO₂, и незначительных примесей H₂ и H₂S. Перерабатывать органические отходы и производить биогаз способны предприятия агропромышленного комплекса, включая животноводческие фермы, птицефабрики, тепличные, растениеводческие хозяйства и т. п. В таком случае предприятие получает альтернативное электро- и теплоснабжения и минимизирует обязательные платежи за утилизацию отходов. Экологический эффект достигается за счет предотвращения выбросов метана в атмосферу и использования переработанных отходов в качестве натурального удобрения. В то же время полученные в результате последующего парового риформинга

CO и CO₂ предприятие может успешно реализовать или использовать в собственных нуждах, так, к примеру, тепличные хозяйства могут использовать выделенный CO₂ для насыщения воздуха и лучшего протекания процессов фотосинтеза.

Экологические аспекты использования водорода:

— использование водорода в качестве газомоторного топлива в настоящий момент нецелесообразно, в том числе из-за образования оксидов азота. Требуется дальнейшее развитие технологий использования топливных элементов как источника электроэнергии для электромотора и их дальнейшей утилизации или переработки;

— оптимальный баланс экологического и экономического эффектов достигается при получении водорода методом паровой конверсии метана, использования в качестве первичного источника биогаза, а также последующего вывода и использовании CO и CO₂;

— получение биогаза в объемах, сопоставимых с добычей природного газа, на практике невозможно, в связи с чем негативное воздействие на окружающую среду в результате возможных аварийных ситуаций и выбросов H₂ при апробации и совершенствовании технологий накопления и транспортировки этого газа минимально.

Список источников

1. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/18038> (дата обращения: 23.03.2023).

2. Андриянов Н. И., Засько М. П., Долгова В. Н. Оценка текущего состояния водородной энергетики в России // Инноватика и экспертиза. 2021. № 2 (32). С. 136.

3. Сняк Ю. В., Петров В. Ю. Оценка влияния ущербов от загрязнения окружающей среды на конкурентоспособность водорода как моторного топлива // Проблемы прогнозирования. 2009. № 2. С. 63–65.

4. Демьянцева Е. А., Шваб Е. А., Реховская Е. О. Механизм образования и негативное влияние выбросов, содержащих оксиды азота // Молодой ученый. 2017. № 2(136). С. 231–234.

5. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации. URL: <http://static.government.ru/media/files/5JFns1CDAKqYKzZ0mn-RADAw2NqcVsexl.pdf> (дата обращения: 28.03.2023).

6. Конопляник А. Чистый водород из природного газа // Газпром : корпоративный журнал. 2020. № 9. URL: <https://www.gazprom.ru/press/news/reports/2020/pure-hydrogen/> (дата обращения: 29.03.2023).

.....
**Электрохимический темплатный синтез
электродных материалов для реакций выделения
водорода и кислорода из воды**

Д. С. Дмитриев

Физико-технический институт

им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
.....

Разработка материалов, которые могут выступать в качестве электрокатализаторов для реакций разложения воды на водород и кислород, является одной из важных и актуальных тем в области источников энергии будущего. Современные тенденции в разработке усовершенствованных электрокатализаторов для реакции выделения водорода (HER) и кислорода (OER) направлены на синтез материалов с высокими значениями электрохимически активной площади поверхности (ECSA) и низкими значениями перенапряжения (DE). Данные параметры задаются путем изменения условий синтеза и фиксируются на некоторых оптимальных значениях.

Среди множества подходов к синтезу группа методов, основанная на использовании подложки (субстрата), является относительно простой и экономически выгодной. При этом материал наносится на пористую электропроводящую подложку (металлическая пена, углеродные волокна) химическим или электрохимическим путем. Эти методы включают гидротермальный синтез, последовательное ионное наслаивание (SILD/SILAR), нанесение гальванических покрытий и электроосаждение. Логическим продолжением этих методов является электрохимический темплатный синтез (ЭТС), при котором после формирования покрытия (или пленки) подложку удаляют отжигом или иным способом. При дальнейшей

модификации синтезированной поверхности или формировании на ней гетероатомных композитов на основе металлов подгруппы железа, меди, серебра, вольфрама и молибдена возможно получение электрокаталитических характеристик, близких к благородным металлам и равных им, а иногда и превосходящих их.

В выполненном цикле работ проведены синтез и исследования электрокаталитических свойств микротрубок меди (Cu-НТ), оксида никеля (Ni/NiO@CF) и бинарной системы «никель — медь» (NC-НТ) [1–3]. В качестве исходного материала использовали углеродный войлок (фетр), который одновременно является и электропроводящей подложкой, и может быть удален как темплат в ходе термической обработки. Принципиальная схема синтеза (на примере системы «никель — медь») представлена на рис. 1.

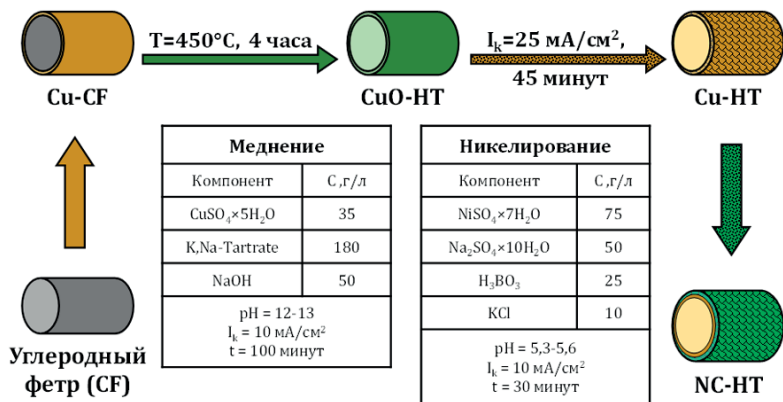


Рис. 1. Принципиальная схема электрохимического темплатного синтеза микротрубок никель — медь

В процессе исследования были определены наилучшие параметры как электроосаждения металла (электролит, плотность тока, время электролиза (t_e)), так и последующего отжига (температура (T) и время экспозиции (t_a)). В табл. 1 представлены электрокаталитические характеристики синтезированных материалов.

**Электрокаталитические свойства
синтезированных материалов**

Электродный материал	DE при $j=10$ мА/см ² , мВ	ЕССА, см ² на 1 см ² габаритный
Cu-НТ	-215 (HER)	2850
Ni/NiO@CF ($T = 450$ °C, $t_a = 3$ ч)	-307 (HER) 205 (OER)	2908
Ni/NiO@CF ($T = 450$ °C, $t_a = 4$ ч)	-209 (HER) 159 (OER)	2015
Ni/NiO@CF ($T = 450$ °C, $t_a = 5$ ч)	-332 (HER) 195 (OER)	800
Ni/NiO@CF ($T = 500$ °C, $t_a = 3$ ч)	-366 (HER) 207 (OER)	266
Ni/NiO@CF ($T = 550$ °C, $t_a = 3$ ч)	-362 (HER) 200 (OER)	230
NC-НТ ($t_e = 15$ мин)	-61 (HER)	4188
NC-НТ ($t_e = 30$ мин)	-86 (HER)	4000
NC-НТ ($t_e = 60$ мин)	-132 (HER)	2250

Список источников

1. *Dmitriev D. S., Martinson K. D., Popkov V. I.* Electrochemical template synthesis of copper hollow microtubes with dendritic surface and advanced HER performance // *Materials Letters*. 2021. Vol. 305. 130808.
2. Coaxial structures based on NiO/Ni@Carbon felt: Synthesis features, electrochemical behavior and application perspectives / *D. S. Dmitriev, M. I. Tenevich, A. A. Lobinsky et al.* // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022. Vol. 911. P. 116216.
3. *Dmitriev D. S., Tenevich M. I., Popkov V. I.* Electrochemical template synthesis of Ni-Cu bilayer hollow microtubes for green hydrogen production through electrocatalytic reforming of ethanol // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47 (41). 17971–17981.

**Исследование процесса агрегации
гидратированного оксида циркония с добавлением
иттрия в ходе контролируемого осаждения
при постоянном значении рН**

М. А. Домашенков, С. В. Буйначев, М. А. Машковцев

*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Стабилизированный диоксид циркония применяется во многих областях промышленности для создания термобарьерных покрытий, керамических изделий в медицине, электролитов твердооксидных электрохимических устройств. Распространенными способами получения стабилизированного диоксида циркония являются методы прямого и обратного осаждения гидроксидов циркония и стабилизирующего компонента. Основной недостаток этих способов — это отсутствие возможности управлениями свойствами осадков. Известно, что свойства осадков гидроксидов металлов сильно зависят от рН процесса осаждения [1]. Цель работы — исследование влияния добавки иттрия на процесс осаждения гидроксида циркония в ходе контролируемого двухструйного осаждения (КДО).

Осаждение гидроксида циркония проводили методом КДО при постоянном значении рН, равном 5, и различном содержании иттрия, которое составило 0, 2, 4, 7, 15 и 30 масс. % от суммы оксидов. В ходе осаждения исследовали гранулометрический состав осадков, форму частиц, а также степень соосаждения иттрия методами лазерной дифракции, оптической микроскопии и титриметрического анализа соответственно.

На рис. 1 представлено изменение среднего диаметра частиц и дисперсии размеров в ходе осаждения при различном содержании иттрия.

Форма частиц к концу осаждения близка к сфероидальной. Средний диаметр частиц образца без иттрия постоянно увеличивается и достигает 33,5 мкм, дисперсия размеров снижается до 1,08. При добавлении иттрия 15 масс. % размер частиц осадков равен 40 мкм, дисперсия размеров увеличивается, при этом добавление иттрия

приводит к сглаживанию поверхности частиц. Степень захвата иттрия осадком для этих образцов находится в интервале от 72 до 80 %. Увеличение содержания иттрия до 30 масс. % приводит к снижению среднего диаметра вплоть до 22,7 мкм, дисперсия размеров при этом составляет 1,3, а степень захвата иттрия снижается до 59 %.

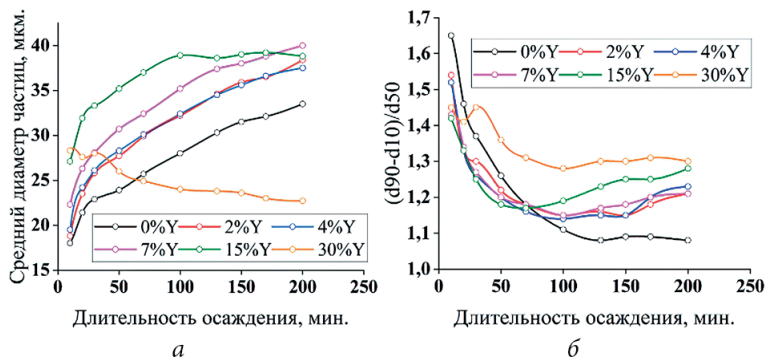


Рис. 1. Изменение среднего диаметра частиц (а) и дисперсии размеров (б) от длительности осаждения и массовой доли иттрия

Постоянное увеличение среднего диаметра частиц в ходе осаждения у образца без иттрия может быть связано с процессом агрегирования частиц гидроксида циркония по электростатическому механизму [2]. При добавке иттрия до 15 масс. % улучшается процесс агрегации, вероятно, из-за изменений поверхностных свойств частиц гидроксида циркония. Увеличение до 30 масс. % иттрия приводит к снижению среднего диаметра частиц, вероятно, за счет образования частиц гидроксида иттрия в месте подачи аммиака вследствие высокой концентрации иттрия в растворе.

Список источников

1. A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size / S. Buinachev, M. A. Mashkovtsev, N. Zhirenkina et al. // *Hydrogen Energy*. 2021. № 46. P. 16878–16887.
2. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDPJ method / S. Buinachev, M. Mashkovtsev, A. Dankova et al. // *Powder Technology*. 2022. № 399. P. 117201.

Формирование протонной проводимости в фазах $\text{LaZn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$)

А. В. Егорова^{1,2}, К. Г. Белова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Поиск материалов с целью использования их в различных электрохимических устройствах в области водородной энергетики не теряет своей актуальности. Среди таких материалов можно отметить лантансодержащие перовскиты LaMeO_3 ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}, \text{Y}$) [1–5]. Известно, что материалы на основе алюминатов и галлатов проявляют доминирующий кислород-ионный перенос [1; 2], остальные — смешанный транспорт, в котором вклад протонной проводимости постепенно возрастает с увеличением ионного радиуса металла В-подрешетки. В увлажненных атмосферах при температурах ниже 500 °С общая проводимость допированных LaScO_3 , LaInO_3 , LaYbO_3 и LaYO_3 определяется преобладающим протонным переносом [2–5].

В настоящей работе при замещении половины позиций в В-подрешетке перовскитов LaMeO_3 ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) были синтезированы новые кислород-дефицитные фазы состава $\text{LaZn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$). Для полученных соединений было проведено комплексное исследование структуры, состава, морфологии поверхности, а также термических и электрических характеристик. Кроме того, в работе предложена концепция формирования протонных дефектов и протонной проводимости в этих соединениях.

Твердофазный синтез образцов был осуществлен в температурном режиме 700–1400 °С. По РФА установлено, что симметрия исследуемых фаз отличается. Образцы $\text{LaZn}_{0,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ (*LSZ*) и $\text{LaZn}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ (*LIZ*) обладают ромбической структурой, в то время как образец $\text{LaZn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ (*LAZ*) кристаллизуется в кубической сингонии. Рассчитанные значения приведенного объема решетки $\tilde{V}_{\text{яч}}$

и псевдокубического параметра ячейки \tilde{a} закономерно увеличиваются при увеличении размера В-катиона от алюминия ($R = 0,535 \text{ \AA}$) к индию ($R = 0,8 \text{ \AA}$).

Особенности структуры каждого из исследуемых образцов оказывают влияние на функциональные характеристики, а именно, на процессы гидратации и формирование протонных дефектов. Так как концентрации кислородных вакансий для исследуемых фаз $\text{LaZn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$) номинально одинаковы, то возможно было ожидать близкие степени гидратации. Однако методом термогравиметрии было установлено, что образец $\text{LaZn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ не способен к диссоциативному водопоглощению. В то время как образцы *LSZ* и *LIZ* проявляют близкие степени гидратации $\sim 0,35$ моль H_2O . Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было подтверждено наличие протонсодержащих групп в гидратированных исследуемых составах, а также была идентифицирована их природа.

Изучена электропроводность образцов $\text{LaZn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$) как функция температуры (200–900 °C), парциального давления кислорода и влажности воздуха. Установлено, что атмосфере сухого воздуха сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (p -тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. При температурах ниже 500 °C фазы проявляют доминирующий кислород-ионный транспорт.

При повышении влажности в измерительной ячейке у образцов *LSZ* и *LIZ* наблюдается появление протонного переноса, как следствие диссоциативного растворения воды из газовой фазы и формирования протонных дефектов. Установлено, что значения протонной проводимости у Sc^{3+} - и In^{3+} -образцов довольно близкие, что объясняется близкими концентрациями протонов. В образце *LAZ* значимый протонный перенос не реализуется. Закономерности формирования протонного транспорта соотношены со структурными характеристиками фаз, с использованием рассчитанных значений радиуса вакансии кислорода r_v .

Список источников

1. *Filonova E., Medvedev D.* Recent progress in the design, characterisation and application of LaAlO_3 - and LaGaO_3 -based solid oxide fuel cell electrolytes // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. P. 1991.
2. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO_3 ($B = \text{In, Ga, Al}$) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications / *B.V.N. Kumar et al.* // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9. P. 3–9.
3. Transport properties of LaYbO_3 -based electrolytes doped with alkaline earth elements / *A. V. Kasyanova et al.* // *Electrochim Acta*. 2023. Vol. 439. P. 141702.
4. Melt growth and physical properties of bulk LaInO_3 single crystals / *Z. Galazka et al.* // *Phys Status Solidi*. 2021. Vol. 218. P. 2100016.
5. Densification and proton conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$; electrolyte membranes / *A. Lesnichyova et al.* // *Membranes*. 2022. Vol. 12. P. 1084.

Экологический эффект от размещения плавучих АЭС в населенных пунктах Арктической зоны на примере города Дудинка (Красноярский край)

В. И. Еникеева

*Российский государственный университет нефти и газа
им. И. М. Губкина*

Развитие арктических территорий в Российской Федерации является важной государственной задачей. По информации АЦ при Правительстве РФ на изолированных территориях располагаются более 1 ГВт установленной мощности электростанций, основным топливом для которых выступает дорогое (из-за сложной логистики) и низкоэкологичное дизельное топливо. Анализ береговой линии вдоль Северного морского пути (СМП, от Мурманска до Владивостока) показывает, что на протяжении трассы СМП расположено достаточно много крупных портов и объектов нефтегазовой отрасли, в качестве источников энергоснабжения, для которых целесообразно рассматривать и мобильные плавучие атомные электростанции.

В настоящее время в портфеле наработок «Росатома» есть компактные интегральные установки различной мощности (от 0,4 до 175 МВт) и различного исполнения (АТГОР, «Шельф», «Ритм»). Разрабатываются и новые конструкции с теплоносителем на основе свинца, который при остановке работы станции при застывании создает эффективную защиту от излучения и несанкционированного вскрытия энергоблока. Такими АЭС можно обеспечивать базовый уровень потребления электроэнергии и тепла от поселка до крупного промышленного объекта.

В качестве одного из перспективных проектов для использования ПАТЭС можно рассматривать порт Дудинку расположенного в Норильском регионе Красноярского края. Через порт Дудинку происходит как отгрузка продукции компании «Норильский Никель», так и поставки большинства необходимых для компании и регионов товаров. В настоящий момент Норильский регион более чем наполовину снабжается электроэнергией от ГЭС, оставшаяся электроэнергия вырабатывается на тепловых станциях (ТЭС), работающих на добываемом в регионе природном газе. Появление в Дудинке ПАТЭС позволяет частично высвободить природный газ с ТЭС региона, перевести на тепло ПАТЭС систему теплоснабжения г. Дудинки. Освободившийся природный газ может быть направлен на строительство среднетоннажного СПГ завода (еще один источник постоянной нагрузки для ПАТЭС): на СПГ можно перевести локомотивы железной дороги Дудинка — Норильск (потенциал — до 300 тыс. тонн в год) и суда компании «Норильский Никель». После появления ПАТЭС котельные г. Дудинка переходят в резерв, и на них отпадает необходимость держать резервное топливное хозяйство и мазутное топливо.

В регионе, заинтересованном в снижении углеродного следа, ПАТЭС может заместить генерацию электроэнергии на природном газе, в свою очередь замещаемый природный газ может стать сырьем для СПГ завода (еще одного крупного потребителя электроэнергии ПАТЭС). Тепло ПАТЭС позволяет перевести в резерв котельные Дудинки и исключить в них обязательное наличие резервного топлива (мазут). Полученный СПГ может идти как на бункеровку судов, так и на перевод на СПГ локомотивы железной дороги Дудинка —

Норильск. В результате возможен существенный экологический эффект за счет снижения потребления неэкологичных дизельного топлива и мазута.

Экологический эффект от использования ПАТЭС может быть достигнут по 3-м направлениям: переход энергоснабжения с природного газа на энергию АЭС (ожидаемое снижение углеродного следа, по оценкам автора, на 23,5 тыс. тонн при 50 % загрузке ПАТЭС), перевод системы теплоснабжения г. Дудинка на тепло ПАТЭС (ожидаемое снижение углеродного следа — 87,9 тыс. тонн) и за счет перевода железнодорожного транспорта с дизельного топлива на СПГ (потенциал снижения углеродного следа — 60 тыс. тонн). Кроме того, на котельных г. Дудинка больше не будет мазута как резервного топлива, что устраняет риск его аварийных утечек.

Основные проблемы при разработке стеклогерметиков для ТОТЭ и ТОЭ

**М. В. Ерпалов^{1,2}, В. А. Никонорова^{1,2},
А. В. Кучугуров^{1,2}, С. Г. Власова², Н. Т. Шардаков²**

¹Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Согласно Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года, водород рассматривается в качестве перспективного энергоносителя и инструмента для решения задач по развитию низкоуглеродной экономики и снижению антропогенного влияния на климат. К числу основных задач развития водородной энергетики относятся разработка отечественных технологий производства водорода методом электролиза воды, технологий топливных элементов и материалов нового поколения, а также развитие инжиниринга водородных энергоустановок. При этом одним из основных объектов разработки и исследований становятся твердооксидные

топливные элементы (ТОТЭ) и электролизеры (ТОЭ) планарной конструкции.

Основными компонентами стеков ТОТЭ и ТОЭ являются твердый электролит, анод, катод и интерконнекторы. На сегодняшний день в России достигнуты большие успехи в области получения и исследования материалов электролитов и электродов [1; 2]. В России имеется положительный опыт изготовления единичных элементов и стеков ТОТЭ и ТОЭ [3]. Однако сохраняются проблемы с разработкой подходящих герметизирующих материалов, предназначенных для предотвращения выхода топлива из стека и попадания окислителя в топливное пространство. К герметикам для изготовления стеков ТОТЭ и ТОЭ предъявляются высокие требования к механической совместимости с компонентами единичных элементов ТОТЭ и ТОЭ, а также с интерконнекторами, требования к газонепроницаемости, адгезии и электросопротивлению. В процессе эксплуатации герметики подвергаются воздействию высоких температур (600–1000 °С). В дополнение к этому уплотнения постоянно подвергаются воздействию окислительных и восстановительных условий со стороны окислительного и восстановительного газов в катодном и анодном пространствах соответственно.

Для герметизации стеков ТОТЭ и ТОЭ наиболее эффективными материалами являются стекла и стеклокерамика. Герметики на основе стекол могут быть боратными, боросиликатными, алюмосиликатными и силикатными. Они дешевы в изготовлении, демонстрируют приемлемую стабильность в окислительных и восстановительных средах, обладают хорошей адгезией и смачивающими свойствами наряду с высоким электрическим сопротивлением.

Стекла характеризуются температурой стеклования (T_g), выше которой происходит переход из хрупкого состояния в пластичное. При работе при высоких температурах (T_c) стекла могут переходить в стеклокерамическое состояние из-за протекания в них кристаллизации. Обычно кристаллизация увеличивает механическую прочность стекла, но ухудшает пластичность. При достижении температуры размягчения (T_s) стекло склонно к выдавливанию из области соединения. Следовательно, при разработке состава

стекла следует учитывать температуру стеклования, температуру размягчения стекла и температуру кристаллизации стекла.

В жестких клеевых уплотнениях образующийся шов не деформируется при комнатной температуре. Во время тепловых явлений или из-за несоответствия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) соединение подвержено трещинам и разрушениям. Крайне важно, чтобы герметик имел ТКЛР, соответствующий ТКЛР-компонента, с которым он контактирует. Если они не совпадают, то может произойти искривление ячейки. ТКЛР ферритных сталей находится в диапазоне $(12-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда как керамические компоненты имеют ТКЛР, равный $(10-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Следует отметить, что свойства стеклогерметиков определяются их химическим составом, условиями нагрева и охлаждения. При этом состав стекол зачастую включает до шести и более различных компонентов, включая стеклообразователи, модификаторы, промежуточные элементы и примеси, каждый из которых существенным образом оказывает влияние на комплекс эксплуатационных характеристик стеклогерметиков. Данное многообразие компонентов и их взаимное влияние делают подбор состава стекла, соответствующего по ТКЛР, температурам стеклования, размягчения и кристаллизации, обладающего высокой адгезией к материалам единичных элементов и интерконнекторов, а также высоким электросопротивлением, крайне трудной задачей.

Список источников

1. *Medvedev D. A., Ricote S. Electrochemistry of proton-conducting ceramic materials and cells // Journal of Solid State Electrochemistry. 2020. № 24 (7). P. 1445–1446.*
2. Обратимый твердооксидный топливный элемент для аккумулярования и генерации электроэнергии / Д. А. Осинкин, Н. М. Богданович, Н. М. Береснев и др. // *Электрохимия. 2018. № 54 (8). С. 740–746.*
3. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин и др. М. : НТФ «Энергопрогресс», Корпорация «ЕЭЭК», 2016. 392 с.

Электрохимические свойства электродных материалов на основе сложных оксидов со слоистой структурой $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($y = 0,0-0,4$)

Т. Ю. Жуланова^{1,2}, А. С. Иванова², Е. Ю. Пикалова^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Одним из наиболее перспективных электрохимических устройств, преобразующих энергию топлива в электрическую энергию, является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). На сегодняшний день основной проблемой существующих ТОТЭ является высокая рабочая температура. Использование высоких температур (до 1000 °С и выше) приводит к деградации устройств, потери энергии и высокой стоимости эксплуатации. Тогда как понижение рабочих температур вызывает возрастание поляризационных потерь, основной вклад в которые вносит катодный материал. Поэтому для улучшения работы ТОТЭ требуется разработка новых материалов катода. Решением проблемы высокого поляризационного сопротивления катодного материала ТОТЭ будет являться использование материалов, которые являются проводниками смешанного типа, обладающими высокой электронной и значительной кислород-ионной проводимостью. Требуемым условиям для использования в среднетемпературных ТОТЭ соответствуют сложнооксидные фазы со структурой Раддлсдена — Поппера $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (PCNCO).

Синтез данных материалов проводили методом пиролиза цитрат-нитратных композиций. Полученные порошки отжигали на воздухе последовательно при температурах 900, 1000 и 1100 °С. После каждой стадии отжига проводили рентгенофазовый анализ для определения фазового состава. Материал электролита, выбранный для данного исследования, $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) получали твердофазным методом с температурой предсинтеза 1050 °С. Далее из материала электролита изготовили подложки методом полусу-

хого прессования с финальным спеканием при 1650 °С. Электроды наносили методом окрашивания толщиной 30 мкм и припекали при температуре 900–1100 °С. Электрохимические характеристики электродов изучали методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.). Полученные спектры были подобраны с использованием программного обеспечения ZView 2.

Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции, все синтезированные порошки ряда PCNCO ($y = 0,0–0,4$) были однофазными и имели орторомбическую кристаллическую структуру.

Данные по импедансу для симметричных ячеек показывают, что электрод PCNCO02, припеченный при оптимальной для него температуре 1050 °С демонстрирует наименьшее сопротивление поляризации (R_p), равное 1,54 и 0,44 Ом · см² при температуре 700 и 800 °С, соответственно. Температурные зависимости R_p для всех составов ряда PCNCO представлены на рис. 1.

Согласно литературным данным, для родственных материалов со структурой Раддлсдена — Поппера, таких как Nd_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O₄ [1] и La_{1,7}Ca_{0,3}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O₄ [2], сопротивление поляризации при 800 °С составляет 2,01 и 3,49, соответственно.

Таким образом, сопротивление поляризации для катода, полученного в настоящей работе, принимает самые низкие значения среди подобных электродов. Следовательно, однослойные электроды Pr_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{1-y}Cu_yO₄ ($y = 0,0–0,4$), могут быть рекомендованы для применения в качестве перспективных катодов ТОТЭ.

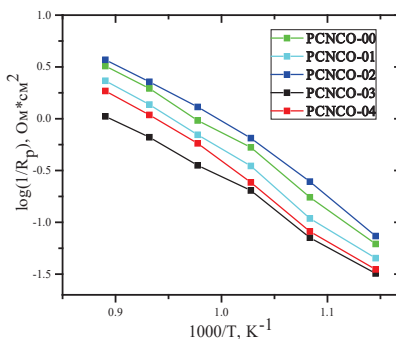


Рис. 1. Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов Pr_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{1-y}Cu_yO₄ ($y = 0,0–0,4$)

Список источников

1. Development of $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ Materials for Oxygen Permeation Membranes and Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / E. Filonova, A. Gilev, T. Maksimchuk et al. // Membranes. 2022. Vol. 12. P. 1222.
2. High-Temperature Behavior, Oxygen Transport Properties, and Electrochemical Performance of Cu-Substituted $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrode Materials / T. Maksimchuk, N. Pikalova, E. Filonova et al. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12 (8). P. 3747–3773.

Протонный перенос в содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

В. Д. Завиралова¹, Е. В. Абакумова^{1,2},
А. О. Бедарькова^{1,2}, Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица¹

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

XXI век ставит много сложных задач перед человечеством, включая защиту и улучшение качества окружающей среды и создание и развитие новых источников энергии. Эти две задачи тесно связаны со времен использования горючих ископаемых, приводящих к загрязнению окружающей среды, запас которых к тому же ограничен. Таким образом, проблема создания экологичного и эффективного источника энергии очень важна.

Электрохимические устройства, работающие на водороде, занимают значительное место в сфере водородной энергетики. Каждое из них очень нуждается в передовых керамических материалах с улучшенными свойствами, одно из которых — высокий уровень протонной проводимости. В общем случае электропроводность возрастает с увеличением концентрации переносчиков заряда и ростом их подвижности.

Традиционные высокотемпературные протонпроводящие материалы — это допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Возможность воды проникать в их кристаллическую структуру обеспечена кислородными вакансиями, которые образованы в результате допирования. Концентрация протонов в их структуре напрямую зависит от концентрации кислородных вакансий и не превышает $\sim 0,2$ моль для акцепторно-допированных классических перовскитов.

Слоистые перовскиты $\text{BaLa}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$), которые могут быть названы структурой Раддлесдена — Поппера, состоят из перовскитных блоков, содержащих октаэдры $[\text{InO}_6]$ и Ba/LaO ($n = 1$) или LaO ($n = 2$) слои. Экваториальные атомы кислорода связывают октаэдры $[\text{InO}_6]$, и осевые атомы кислорода не связаны между собой. Это обеспечивает большую гибкость слоистых перовскитов по сравнению с классическими перовскитами. Допированные соединения, основанные на однослойной структуре BaLaInO_4 , могут увеличивать концентрацию до 2 моль H_2O на формульную единицу, что на порядок выше, чем в акцепторно-допированных перовскитах. Ранее было показано, что допированные монослойные перовскиты на основе BaLaInO_4 являются перспективными протонными проводниками. Двуслойные перовскиты на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ также являются перспективными в аспекте реализации в них протонного переноса. В настоящей работе впервые была изучена возможность протонного переноса в содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Получены новые слоистые перовскиты методом содипирования ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$; $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$), изучены их физико-химические свойства.

Исследование влияния сульфат-ионов на размер частиц гидратированного диоксида циркония

Д. Б. Исмагулов, М. А. Машковцев
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

На сегодняшний день керамика на основе диоксида циркония широко применяется во многих отраслях промышленности. Материалы на основе диоксида циркония используются для формирования керамических и медицинских изделий, термобарьерных покрытий (ТБП), а также электролитов высокотемпературных электрохимических устройств. Это обусловлено такими свойствами, как тугоплавкость, химическая устойчивость, термальная стабильность, хорошая механическая прочность и так далее [1]. Также оксид циркония является наиболее распространенным прекурсором электролитных материалов для твердотельных топливных элементов (ТОТЭ) из-за его высокой ионной проводимости и электронным сопротивлением в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Целью исследования является изучение влияния сульфат-ионов на размер частиц конечного порошка диоксида циркония, осажденного из предварительно сформированного сульфатного золя.

В качестве прекурсора для синтеза диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения (КДО) использовали раствор нитрата цирконила, который получали растворением оксикарбоната циркония в азотной кислоте. Полученный раствор оксинитрата циркония с концентрацией 150 г/л нагревали при 80 °С в течение 1 часа для формирования полимеризованного раствора. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании добавляли концентрированную серную кислоту в мольном соотношении $Zr/SO_4 = 1/0,5$ выпадал золь белого цвета. Проводили осаждение сформированного золя методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении рН от 3 до 8. Образцы обозначали «рН_ S» соответственно значениям рН-осаждения. Полученные суспензии фильтровали на нутч-филь-

тре, сушили при 40 °С в сушильном шкафу, обжигали в муфельной печи при температуре 800 °С.

На рис. 1 представлено изменение размеров частиц в ходе осаждения для разных значений рН в присутствии сульфат-ионов. Для всех образцов наблюдается снижение размеров частиц гидратированного оксида циркония в ходе осаждения (показано пунктирными стрелками).

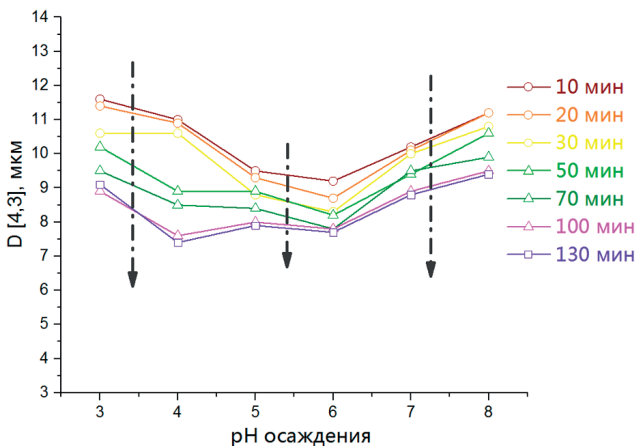


Рис. 1. Изменение размеров частиц в ходе осаждения для разных значений рН в присутствии сульфат-ионов

Оптические фотографии образцов представлены на рис. 2. Видно, что образец рН3-S (рис. 2а) представляет собой частицы неправильной формы; образец рН4-S (рис. 2б) представлен агломератами неправильной формы с размерами меньше 20 мкм, образец похож на рН3-S. На рис. 2в изображена оптическая фотография образца рН5-S, видно, что у образца более флокулированные частицы неправильной формы, внешне схожие с предыдущими образцами. По оптической фотографии образца рН6-S (рис. 2г) наблюдается, что частицы представляют собой хлопьевидные флокулы, более гидратированные по сравнению с прошлыми образцами. Образцы рН7-S и рН8-S представляют собой флокулы, высокогидратированные частицы.

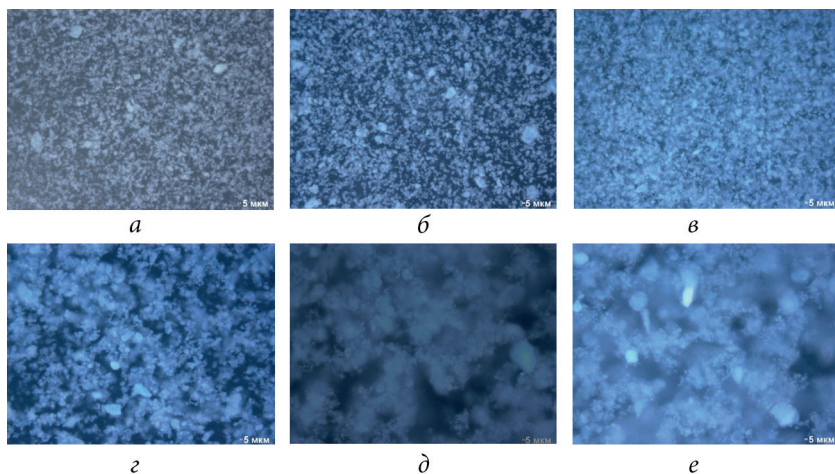


Рис. 2. Оптические фотографии образцов pH3-S (а); pH4-S (б); pH5-S (в); pH6-S (г); pH7-S (д); pH8-S (е)

Список источников

1. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер и др. М. : Metallurgiya, 1985. 136 с.

Электросинтез электрокаталитических материалов на основе нанокompозитов карбида вольфрама и углерода из галогенидно-карбонатно-вольфрамовой расплавленной системы

Р. Х. Карацуква, Х. Б. Кушхов

*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова*

Нанокompозиты карбида вольфрама и углерода могут заменить платину и использоваться в качестве электродных материалов в различных электрохимических устройствах (электролизерах, топливных элементах). Ранее в работах [1; 2] были разработаны

физико-химические основы высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбидов вольфрама в оксидно-вольфраматно-карбонатных расплавах. Однако эти расплавленные электролиты содержат до 85 мол. % дорогостоящего Na_2WO_4 . С целью упрощения и удешевления процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков нанокompозитов карбида вольфрама и углерода, нами в настоящей работе изучена возможность осуществления совместного электровосстановления металлокомплексов вольфрамат- и карбонат-ионов с катионами лития на фоне хлоридного расплава KCl и реализация на их основе электрохимического синтеза фазы чистого карбида вольфрама WC , нанокompозитов WC-C , $\text{WC-W}_2\text{C}$, $\text{WC-W}_2\text{C-C}$.

Электрохимический синтез нанокompозитов карбида вольфрама и углерода осуществляли в галогенидно-карбонатно-вольфраматном расплаве $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ при температурах 800–900 °С. Была проведена серия электролизов с варьированием параметров: температуры, плотности тока, продолжительности синтеза и концентрационных соотношений карбоната калия K_2CO_3 и вольфрамата лития Li_2WO_4 . В таблице 1 представлены состав электролизной ванны, условие проведения электролиза (плотность тока, температура), продолжительность электролиза, фазовый состав катодного осадка.

Из результатов, представленных в табл. 1, можно сделать вывод, что, меняя соотношения концентрации карбоната калия и вольфрамата лития, плотность тока, а также продолжительность электролиза, можно получать фазы практически чистого монокарбида вольфрама, композиты монокарбида вольфрама, содержащие наночастицы свободного углерода, а также нанокompозиты монокарбид вольфрама-полукарбид вольфрама-наночастицы углерода.

На рис. 1 и 2 приводятся результаты гранулометрического состава частиц синтезированного порошка карбида вольфрама. Данный образец состоит из трех фракций. Первая фракция находится в диапазоне от 10 до 40 нм, вторая фракция — от 60 нм до 2 мкм, третья фракция — от 7 до 40 мкм.

Зависимость фазового состава катодного осадка от состава электролита, плотности тока и температуры

№	Состав электролита, мол. %	T, К	i , А/см ²	Продолжит. электролиза, мин	Фазовый состав катодного осадка
1.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 86 % 4 % 10 %	1173	1,0	30	WC, примеси С
2.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 86 % 4 % 10 %	1173	0,5	30	WC, С
3.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 86 % 4 % 10 %	1173	2,0	30	WC, примеси С
4.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 84 % 4 % 12 %	1073	0,5	30	С, WC
5.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 88 % 2 % 10 %	1073	1,0	30	WC, С, примеси W ₂ C
6.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 82 % 4 % 14 %	1173	1,0	30	W, W ₂ C, WC примеси С
7.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 86 % 4 % 10 %	1173	1,0	60	WC, С, примеси W ₂ C
8.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 86 % 4 % 10 %	1073	1,0	60	WC, W ₂ C, W, С
9.	KCl-K ₂ CO ₃ -Li ₂ WO ₄ 82 % 8 % 10 %	1173	1,0	30	WC, примеси С

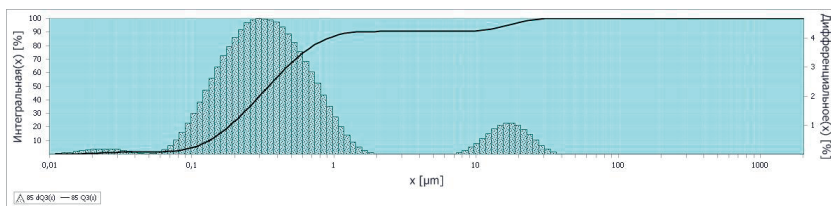


Рис. 1. Исследование гранулометрического состава образца, полученного из системы KCl-K₂CO₃-Li₂WO₄. Концентрации карбоната калия K₂CO₃ — 8 мол. % и вольфрамата лития Li₂WO₄ — 10 мол. %, при плотности тока $i = 1,0$ А/см² и продолжительности электролиза 30 мин

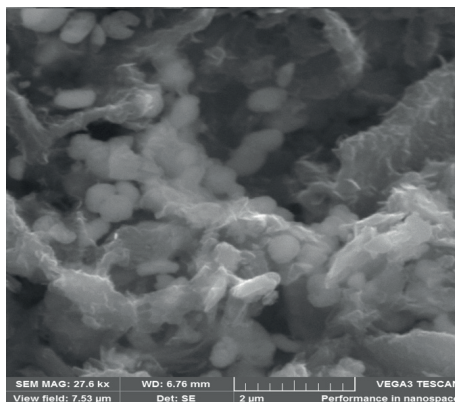


Рис. 2. Микрофотография поверхности катодного осадка, полученного из системы $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$. Концентрации карбоната калия K_2CO_3 — 8 мол. % и вольфрамата лития Li_2WO_4 — 10 мол. %, при плотности тока $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$ и продолжительности электролиза 30 мин

Опираясь на результаты, приведенных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что размер частиц карбида вольфрама, полученного методом электрохимического синтеза, находится в нано-, ультра-, микродиапазоне.

Список источников

1. *Malyshev V. V., Kushkhov Kh. B., Shapoval V. J.* High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002. Vol. 32, № 5. P. 573–279.
2. *Мальшев В. В., Кушхов Х. Б.* Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // *Журнал общей химии*. 2004. Т. 74, вып. 8. С. 1233–1240.

Электросинтез интерметаллидов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl*

Ф. А. Кишева, Х. Б. Кушхов

Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х. М. Бербекова

Одной из ключевых проблем развития водородной энергетики является проблема хранения и аккумуляирования водорода. Благодаря своим привлекательным свойствам поглощения водорода, магнитным и каталитическим свойствам, сплавы лантана с переходными металлами, особенно сплавы La-Ni вызывают определенный интерес. В системе La-Ni интерметаллид LaNi_5 является одним из наиболее многообещающих кандидатов в качестве материалов для хранения водорода, так как он способен обратимо поглощать при умеренных давлениях и температурах аномально большое количество водорода (до $1,5 \div 2,0$ масс. %) [1]. Получение интерметаллических соединений на основе LaNi_5 , способного аккумулировать водород осуществляют путем термической обработки соединений лантана и никеля в инертной среде, в которой в качестве исходных соединений используют хлориды никеля и лантана, или оксиды лантана и никеля, хлорид лантана и порошок металлического никеля, взятые в стехиометрическом количестве [2], или в превышающем суммарное стехиометрическое содержание лантана или никеля, или замещающих элементов в составе сплава на $0,3 \div 4,0$ %. Термическую обработку ведут при $1273\text{--}1473$ К, а в качестве восстановителя используют гидрид лития или гидрид кальция. При реализации этих способов выявились проблемы, связанные с получением однородной смеси шихтовых материалов. Необходимо также отметить, что использование в качестве восстановителя гидридов кальция и лития, получения которых, в свою очередь, является сложным и дорогостоящим, в целом усложняет процесс получения интерметаллидов лантана и никеля.

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 23-23-00360.

В связи с этим чрезвычайно важным является разработка эффективных методов получения интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов, в частности LaNi_5 . Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов является электролиз расплавленных солей [3]. По сравнению с термическим восстановлением, электролиз расплавленных солей с преимуществами непрерывности, низкой себестоимости, низкого электропотребления и экономичности является более привлекательным.

Нами исследовано методами циклической хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) совместное электровосстановление ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl при температуре 973 К. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) (рис. 1) при совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl наблюдается волна восстановления ионов никеля в области потенциалов $-(0,00 - 0,1)$ В, ионов лантана в области потенциалов $-(1,85 - 1,9)$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Кроме этих волн, на вольтамперограмме имеется две волны восстановления в области потенциалов $-(1,5 - 1,6)$ В и $-(1,75 - 1,8)$ В, которые связаны с восстановлением ионов лантана с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля, с образованием интерметаллических фаз лантана и никеля различного состава La_xNi_y .

Основываясь на результатах вольтамперных измерений и хроновольтамперометрии разомкнутой цепи, была проведена серия электрохимических синтезов в потенциостатическом режиме при потенциалах $-1,8$ В и $-2,0$ В. При определенном соотношении концентраций хлоридов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl и температуре 973 К были получены фазы интерметаллических соединений LaNi_2 , LaNi_3 . Синтезированные образцы интерметаллидов лантана и никеля охарактеризованы методом рентгеновского анализа, сканирующей электронной микроскопии.

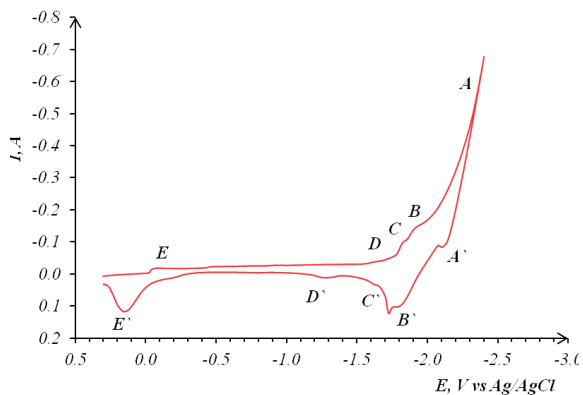


Рис. 1. ЦВА расплава KCl-NaCl-LaCl_3 ($3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3) — NiCl_2 ($0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/ см^3) на вольфрамовом электроде, $T = 973$ К. $S_{\text{катода}} = 0,315$ см^2

Список источников

1. Kozlov S. I., Fateyev V. N. Hydrogen energy current state, problems, prospects. Moscow : Gazprom BNIGAZ, 2009. 518 p.
2. Патент РФ № 2351534. Способ получения обратимого водородсобирующего сплава. Касимцев А. В. дата подачи 29.06.2007, опубликовано 10.04.2009. МПК C0183/56, C0186/24.
3. Electrochemical synthesis of a hydrogen storage material based on lanthanum and nickel intermetallics in the equimolar KCl-NaCl melt / Kh. B. Kushkhov, F. A. Kisheva, M. K. Vindizheva et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 48, iss. 59. P. 22502–22512 (accessed: 01.04.2023).

.....
**Принципиальная оптическая схема установки
для определения внутренних напряжений
в композиционном материале
«металл — стекло — керамика»**
.....

В. С. Костров¹, Н. Т. Шардаков¹, И. М. Бушмакин²

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²ОАО «ПО Уральский оптико-механический завод им. Э. С. Яламова»
.....

Трехслойная структура, включающая тонкий слой стекла, зажатый между керамической и металлической подложками и прочно сцепленный с ними, представляет собой композиционный материал, использующийся, в частности, при изготовлении сборочных единиц (стеков) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Поскольку ТОТЭ периодически нагреваются и охлаждаются, их надежная работа возможна только при согласовании ТКЛР керамической и металлической подложек и стекла. Согласование можно считать достигнутым, если уровень внутренних механических напряжений в композите не превысит предел прочности стекла. В настоящее время уровень допустимых напряжений в слоистых композиционных материалах определяется либо расчетным путем [1], либо по результатам натуральных испытаний. Однако точность этих методов невелика, поскольку при расчетах не учитываются физико-химические процессы, протекающие на границах сред при формировании композита, а достоверность результатов натуральных испытаний ограничена временем испытаний.

В данной работе уровень механических напряжений в слое стекла трехслойного композита «металл — стекло — керамика» предлагается определять по величине двулучепреломления. Принципиальная оптическая схема установки представлена на рис. 1: световой поток от источника коллимируется конденсором, проходит через поляризатор, попадает на исследуемый образец, проходит анализатор и фокусируется с помощью объектива в плоскость матричной площадки цифровой камеры, подключенной к персональному компьютеру или ноутбуку.

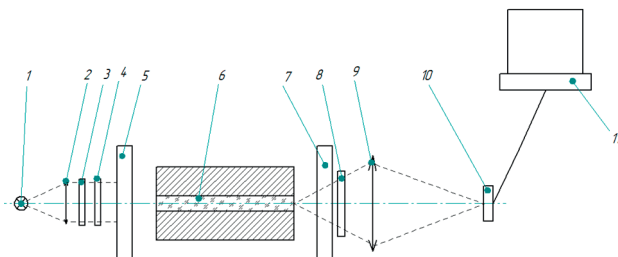


Рис. 1. Структурная схема установки для определения внутренних напряжений в стекле:
 1 — источник света, 2 — конденсор, 3 — светофильтр, 4 — матовое стекло, 5 — поляризатор, 6 — исследуемый образец, 7 — анализатор, 8 — пластинка $\lambda/4$, 9 — объектив, 10 — цифровая камера, 11 — персональный компьютер

При прохождении линейно-поляризованного излучения через исследуемое стекло меняется состояние его поляризации, и регистрируемая интенсивность света будет зависеть от ориентации образца относительно поляризатора. Определив распределение интенсивности в плоскости матричного приемника, можно восстановить разность фаз в поперечном сечении стекла и, учитывая ее взаимосвязь с механическими напряжениями, определить их величину.

Оптическая система была смоделирована в программном пакете Zemax (представлена на рис. 2). По результатам моделирования была проведена оптимизация системы, сделан подбор компонентов для достижения максимальной освещенности исследуемого образца и выполнен габаритный и энергетический расчет.

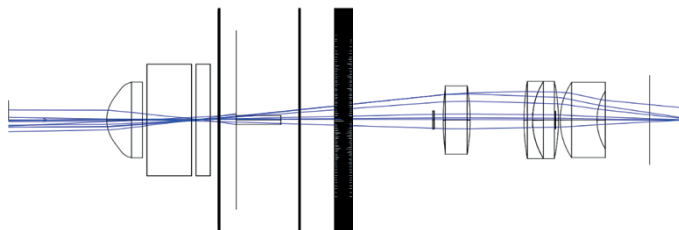


Рис. 2. Оптическая схема, смоделированная в программном продукте Zemax с визуализацией светового потока

Список источников

1. Мазурин О. В. Отжиг сплавов с металлом. Л. : Энергия, 1980. 140 с.

Создание перспективных материалов на основе стекол для современной энергетики*

Е. С. Кузнецова¹, С. В. Першина^{1,2}, С. Г. Власова¹

¹ Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

² Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Многообещающими функциональными материалами для современной энергетик и являются стекла и композиты на их основе, т. к. обладают уникальными свойствами. Знания о процессах кристаллизации стекол позволяют разработать технологию получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

К перспективным твердым электролитам для литий-ионных и литий-воздушных аккумуляторов относятся проводники семейства герmanoфосфата лития $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON [1; 2]. При допировании трехвалентными ионами (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и др.) по подрешетке Ge^{4+} электропроводность увеличивается на несколько порядков величины [1], при этом наибольшая литий-ионная проводимость достигается для состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Однако проводимость керамических проводников LAGP меньше по сравнению с проводимостью стеклокерамики аналогичного состава [1]. Стеклокерамика имеет низкую пористость, компактную микроструктуру, что приводит к улучшенным электрическим свойствам. Ранее были оптимизированы условия кристаллизации литий-алюмогерmanoфосфатного стекла для получения стеклокерамической мембраны LAGP [2]. С целью модификации ее функ-

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01099).

циональных свойств необходимо исследовать термические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Был использован комплекс современных физико-химических методов исследований, на основе которых установлены оптимальные параметры кристаллизации стекол для получения стеклокерамики $\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_{1,5-x}\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Наибольшая литий-ионная проводимость однофазных образцов составляла $4,55 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре для $x = 0,02$ после термообработки при 750 °С. Новые твердые электролиты могут быть рекомендованы для создания альтернативных источников тока.

Список источников

1. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: the effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties / S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. S. Farlenkov et al. // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 835. P. 155281.
2. Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ceramics / C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano et al. // J. Power Sourc. 2011. Vol. 196. P. 6456–6464.

Кристаллизация бесщелочных силикатных стекол для стеклогерметиков

А. В. Кучугуров^{1,2}, Н. Т. Шардаков¹, С. Г. Власова¹,
М. В. Ерпалов^{1,2}, Е. В. Андреев¹, Г. А. Михайлов¹,
В. А. Никонорова^{1,2}, С. В. Першина^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Целью работы было исследование процесса кристаллизации бесщелочных силикатных стекол, используемых, в частности в качестве стеклогерметиков в твердотельных топливных элементах.

Кристаллизация позволяет повысить механические свойства стекла, такие как твердость, прочность и устойчивость к износу, что делает его более привлекательным для практического применения. В работе были исследованы физико-химические параметры процесса кристаллизации, определены оптимальные условия его проведения и рассмотрены возможности улучшения свойств полученных стеклокерамических материалов.

Для определения кристаллизационной способности образцы стекла состава SiO_2 33,4; B_2O_3 2; Al_2O_3 4,9; BaO 32,6; SrO 14,7; CaO 10; ZnO 2,2 (масс.%) в виде гранул размером 5–10 мм размещали в керамической лодочке и нагревали в градиентной печи до температуры 950 °С (рис. 1).

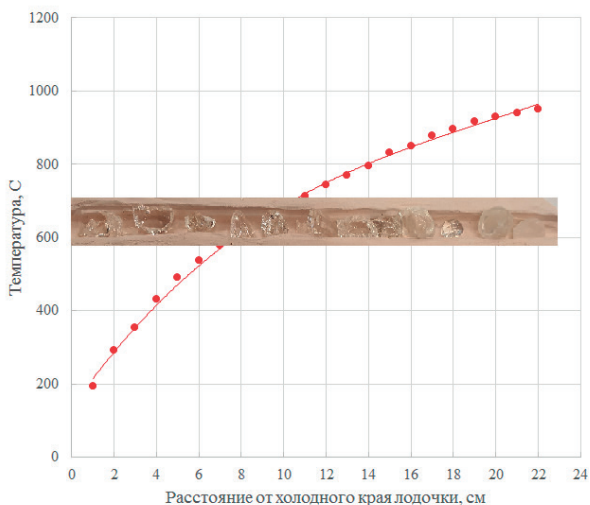


Рис. 1. Влияние температуры на кристаллизационную способность стекла № 1

Закристаллизовавшиеся образцы стекол изучали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии (рис. 2) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).



Рис. 2. ИК-спектры стекла после кристаллизации

По результатам исследований основная кристаллическая фаза представлена коэситом — модификацией оксида кремния, содержание которой составляет ~14 %.

Получение водородного топлива из коксового газа

Р.Е. Лоскутов, А.Г. Потемкина, С.Г. Стахеев
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*

Коксовый газ (КГ) является ценным побочным продуктом в процессе получения металлургического кокса из каменного угля. Выход коксового газа обычно составляет 320–340 м³ в расчете на 1 т сухой шихты. Объем мирового производства коксового газа более 130 млрд м³/год, в Российской Федерации — более 10 млрд м³/год [1].

Коксовый газ, прошедший систему улавливания химических продуктов коксования, называется обратным и имеет состав, представленный в таблице 1 [2].

Состав обратного КГ

Компонент	Доля, % (об.)
Водород (H_2)	54–59
Метан (CH_4)	23–28
Тяжелые углеводороды ($C_n H_m$ — этан, пропан и др.)	2–3
Оксид углерода (CO)	5,5–7
Двуокись углерода (CO_2)	1,5–2,5
Азот (N_2)	3–5
Кислород (O_2)	0,3–0,7

Рассмотрим наиболее перспективную технологию разделения коксового газа производительностью 32 тыс. м³/ч.

Схема блока разделения коксового газа представлена на рис. 1 [3]. Коксовый газ (КГ), охлаждается сначала в аммиачном холодильнике 1, а после в теплообменнике 2 «теплая ветвь». Тут отделяется остаточная влага и бензол из КГ. Последующие охлаждение КГ происходит в одном из испарителей 3 и в теплообменнике «холодная ветвь» 4, после КГ проходит через ловушку 5, попадает в конденсатор 6 для отделения этиленовой фракции.

Фракция этилена попадает в колонну 7, а КГ в конденсатор метана 8. После газ попадает в испаритель 9 диоксида углерода, затем в испаритель азота 10. Метановую фракцию конденсируют в аппаратах 8, 9 и 10, после смешивают с диоксидом углерода и пропускают через теплообменники 8, 6, 4, 3, 2. Газ из испарителя 10, поступает в промывную колонну 11 а после в теплообменник 12, на выходе разделяясь на два потока.

Азот, сжатый в компрессоре 13, поступает в аммиачный холодильник 14, очищается в адсорбере 15 и проходит осушители 16, делиться на два потока. Первый поток поступает во второй аммиачный холодильник 17, охлаждается и идет в детандер 18, где дозируется в азотно-водородную смесь. Вторым потоком разделяют на две части и подают в теплообменник 19. Водород смешивают и подают в теплообменник 20. После азот дросселируется и направ-

ляется на охлаждение в теплообменник 12 и далее на промывку и дозировку азото-водородной смеси, идущей в теплообменник 19 и в ванну испарителя азота 10.

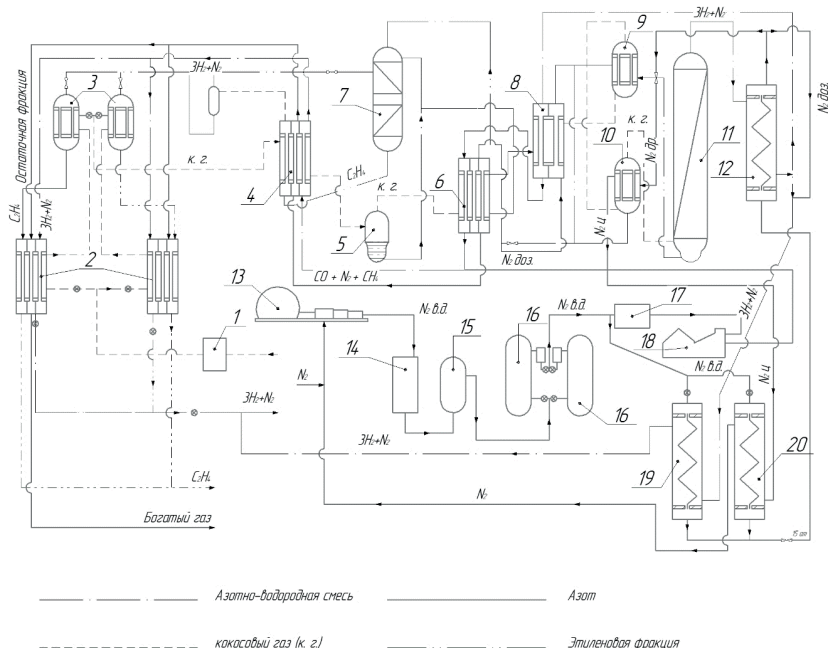


Рис. 1. Блок установки для разделения коксового газа с целью извлечения аммиачно-водородной смеси:

- 1 — аммиачный холодильник; 2 — теплообменник «теплая ветвь»;
- 3 — испарители; 4 — теплообменник «холодная ветвь»; 5 — ловушка;
- 6 — конденсатор этилена; 7 — колонна для концентрирования этилена;
- 8 — конденсатор метана; 9 — испаритель фракции CO; 10 — испаритель азота;
- 11 — промывная колонна; 12, 19, 20 — теплообменники; 13 — азотный компрессор;
- 14, 17 — аммиачные холодильники; 15 — адсорбер масла;
- 16 — осушители; 18 — детандер

В скором времени основным видом топлива в «безуглеродной» энергетике станет водород. Из его плюсов можно отметить экологичность, высокую энергоэффективность и практически неисчерпаемые запасы.

Список источников

1. Филоненко Ю. Я. Коксовый газ // Большая российская энциклопедия : в 35 т. Т. 14. М., 2009. 451 с.
2. Сабирова Т. М. Основы технологии улавливания и переработки химических продуктов коксования : учеб. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 154 с.
3. Платонов В. М., Я. Д. Монко Прикладная термодинамика смесей легких углеводородных газов. М. : ГОСИНТИ, 1963. 106 с.

Использование продуктов пиролиза автомобильных шин для производства электрической энергии

А. В. Матвеев, С. Е. Щеклеин, А. М. Дубинин,
О. В. Баранова, В. А. Филлипенков

*Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б. Н. Ельцина*

Представлена тепловая электрическая станция, работающая на продуктах пиролиза автомобильных шин. Теплота сгорания продуктов пиролиза 33 956 кДж/кг. Принципиальная схема установки приведена на рисунке.

Рассмотрено два варианта выбора основного оборудования. В первом варианте паротурбинная установка К-100-90 с двумя парогенераторами Е-220-100. Во втором варианте выбрана ПТУ К-25-100 и парогенератором Е-120-100.

В первом варианте использована стандартная конденсационная паротурбинная установка К-100–90 Ленинградского металлического завода. Расход продуктов пиролиза на электрическую нагрузку 100 МВт равен 8,56 кг/с. Удельный расход условного топлива на выработку электрической энергии 0,356 кг у. т./ (кВт · ч). Удельный расход условного топлива по второму варианту 0,472 кг у. т./ (кВт · ч). По масштабам строительства второй вариант является предпочтительнее первого.

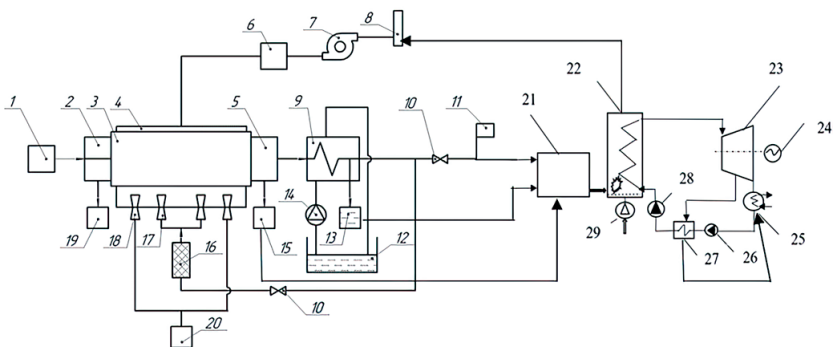


Рис. 1. Принципиальная схема ТЭС на базе модульной установки утилизации углеводородсодержащих отходов методом пиролиза:

1 — сырье для переработки, 2 — загрузка сырья и извлечение металла, стекла, камней и пр.; 3 — вращающийся барабан реактора; 4 — корпус барабана реактора; 5 —экстрактор активированного угля; 6 — мокрый скруббер; 7 — дымосос; 8 — дымовая труба; 9 — конденсационная установка; 10 — запорная арматура; 11 — предохранительный клапан; 12 — охлаждающий резервуар; 13 — резервуар для сбора пиролизной жидкости; 14 — циркуляционный насос; 15 — сборник активированного угля; 16 — газовый фильтр; 17 — газовая горелка; 18 — жидкотопливная горелка; 19 — сборник металла, стекла, камней и пр.; 20 — топливный бак; 21 — смеситель-гомогенизатор (пастообразователь); 22 — котел-парогенератор; 23 — паровая турбина; 24 — генератор; 25 — конденсатор пара; 26 — конденсатный насос; 27 — система регенеративного подогрева; 28 — питательный насос; 29 — воздухонагнетатель

.....
Композиты на основе $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$
как перспективные электроды
для твердооксидных электрохимических устройств

Д. Е. Маткин¹, Д. А. Медведев^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

.....

В настоящее время большой интерес исследователей привлекают перовскиты на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Эти соединения демонстрируют привлекательные электрохимические и электротранспортные свойства, но, к сожалению, данный материал обладает высокими значениями термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и низкой устойчивостью в восстановительной атмосфере. Это препятствует применению этих материалов в качестве симметричных электродов для электрохимических устройств, таких как ТОТЭ и ТОЭ. Для решения этих проблем было предложено заменить в перовските кобальт на железо, а также внести в состав электродов композитную добавку на основе $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

В настоящей работе оксиды сложного состава $\text{PrBaFe}_{1,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni, Cu) были получены при помощи метода Печини. Кристаллическая структура исследована методом рентгеноструктурного анализа на воздухе. Поверхность таблеток и сломы электрохимических ячеек выполнены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Термическое расширение было изучено с помощью дилатометрии. Измерение удельной электропроводности проведено по четырехзондовой методике. Импедансная спектроскопия была измерена на симметричных ячейках с электролитной мембраной $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Для некомпозитных материалов можно наблюдать рост проводимости в ряду допантов $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$, что может быть связано увеличением концентрации дырочных носителей заряда. Внесение 30 масс. % композитной добавки приводит к снижению проводимости примерно в 10 раз, а вид температурной кривой становится

более линейным. Это обусловлено значительным вкладом ионной проводимости электролита и блокированием электронного переноса в композите. ТКЛР образцов составили 23,4; 22,9; 24,0; 22,2 $K^{-1} \cdot 10^{-6}$ для Me = Fe, Co, Ni, Cu соответственно. Добавление композитной добавки привело к снижению ТКЛР до 17,8; 18,5; 18,7 $K^{-1} \cdot 10^{-6}$ для Me = Fe, Co, Ni соответственно, что связано с меньшими значениями ТКЛР для электролита. Поляризационное сопротивление композитных электродов, составило 1,7; 5,8; 8,2 Ом/см² для Me = Co, Ni, Cu. Лучший результат показал кобальтовый образец, в котором не наблюдается осложнений при переносе ионов и дырок, а лимитирующим процессом является прохождение кислорода в порах электрода.

Синтез и свойства бесщелочных силикатных стекол для стеклогерметиков*

**Г. А. Михайлов, Е. В. Андреев, А. В. Кучугуров,
М. В. Ерпалов, В. А. Никонорова, В. С. Костров,
С. Г. Власова, Н. Т. Шардаков**

*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Научно-исследовательская работа заключается в выборе состава стекла, на основе которого возможно создание высокотемпературных герметиков — спая циркониевой керамики с металлом; посвящена изучению влияния химического состава стекол на термические свойства. Наиболее совершенная технология герметизации основана на боро- и алюмосиликатных стеклах, модифицированных оксидами щелочноземельных металлов [1; 2]. Синтез, исследование свойств бариево-силикатных стекол и анализ результатов отвечают поставленной цели — подобрать состав, наиболее согласующийся по свойствам с материалами ТОТЭ.

* Работа выполнена за счет средств Программы развития “Приоритет 2030”.

В таблице 1 приведен состав 1, включающий стеклообразователи — оксиды кремния и бора, оксиды алюминия и цинка, при этом основной процент составляют оксиды щелочноземельных металлов. Составы 2, 3 и 4 отличались от стекла № 1 увеличением на 2,5; 5,0 и 7,5 мол. % BaO за счет уменьшения количества SiO₂.

Таблица 1

Состав стекла, мол. %

Номер	SiO ₂	BaO	SrO	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO
Стекло 1	46,6	17,9	11,9	14,9	4,0	2,4	2,3

Все подготовленные материалы, предварительно высушенные, имели высокую степень чистоты. Стекла синтезировали в электрической печи с карбид-кремниевыми нагревателями со скоростью нагрева 4–5 °С/мин. в корундовом тигле, с выдержкой при 1400–1450 °С. Отлив — в графитовые формы, отжиг — в муфельной печи при 690–700 °С с дополнительной выдержкой при низшей температуре отжига.

Синтезированные стекла исследовали на термоанализаторе NETZSCH STA 449F1, термическое расширение — с помощью dilatометра DIL 402C NETZSCH, кристаллизационную способность — в градиентной печи. Образцы были аттестованы с помощью РФА. Полученные данные представлены в таблице 2. Наблюдаем некоторое снижение температуры стеклования T_g с уменьшением вклада SiO₂, увеличение температуры размягчения T_w за счет уплотнения упаковки ионами Ba²⁺ при еще достаточном наличии структурирующего оксида кремния (стекло 2) с последующим снижением. Стекла становятся «длиннее». Начало кристаллизации (T_c) смещается в сторону высоких температур. Коэффициент термического расширения увеличивается.

По результатам исследований можно сделать вывод, что наиболее подходящим материалом для соединения керамики с металлом являются высокотемпературные стекла 2 и 3: имеют согласованность по тепловому расширению с элементами ТОТЭ, низкую склонность к кристаллизации. Отработаны температурные режимы синтеза и ступенчатого отжига стекол.

Тепловые свойства стекол

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_w, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	ТКЛР $\cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	676	722	850	104,0
2	675	742	880	106,7
3	672	735	900	110,0

В настоящее время изучаются такие свойства синтезированных стекол, как растекаемость, смачиваемость поверхности, адгезия; проводятся опыты по «склеиванию» материалов.

Список источников

1. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / Neelima Mahato, Amitava Banerjee, Alka Gupta et al. // Progress in Material Science. 2015. № 72. P. 141–337.
2. Development update on Delphi's solid oxide fuel cell systems / J. Mulot, M. Niethamme, S. Mukerjee et al. // Presented at Fundamental Development of Fuel Cells Conference. France, Nancy. 10–12 December. 2008.

.....

**Гидрирование непредельных одноатомных спиртов
на механохимически нанесенных никелевых
катализаторах***

**К. А. Никитин, Т. Ю. Осадчая, А. В. Афинеевский,
Д. А. Прозоров, А. Ю. Меледин**
*Ивановский государственный
химико-технологический университет*

.....

С каждым годом каталитическая промышленность развивается в огромных масштабах, требуя все большего количества качествен-

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

ных и простых в производстве катализаторов. Процессы гидрирования непредельных углеводородов также нуждаются в них. На сегодняшний момент данная сфера насчитывает большое количество каталитических систем для жидкофазной гидрогенизации, полученных различными способами. Но все они имеют ряд недостатков, такие как большие трудо- и времязатраты на синтез катализаторов, многостадийность процесса производства катализаторов, а также большое количество отходов после приготовления. Данную проблему может решить механохимия, благодаря ее доступными методами взаимодействия с веществом. Исходные вещества, шестиводная соль никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и силикагель (SiO_2), загружают в мельницу планетарного типа и подвергают кратковременному помолу. Вследствие соударений исходных веществ и мелющих тел, происходит нанесение металла на поверхность подложки, а впоследствии механоактивация полученного прекурсора. Синтез данных прекурсоров можно вести с различной подводимой энергией, которая будет влиять на кинетические и каталитические свойства объекта. Данный факт подтверждается исследованием кинетики ряда катализаторов, которые имели одинаковый состав, но разное время механоактивации и количество подводимой энергии. Это говорит о том, что механосинтез можно использовать для создания катализатора с заданными кинетическими свойствами. Также немаловажными факторами являются микродефекты, образующиеся при соударении мелющих тел, частиц носителя металла и подложки. Именно они улучшают каталитические свойства катализатора за счет увеличения удельной поверхности. Эти данные подтверждаются низкотемпературной адсорбцией азота на поверхности полученных катализаторов. Удельная площадь поверхности катализаторов увеличивается до определенного момента, пока не начнется разрушение пор от воздействия мелющих тел. Данный эффект можно увидеть на рисунке 1, где представлены зависимости скорости реакции гидрогенизации пропен-2-ол-1 от степени превращения. Для определения активности катализатора был выбран непредельный одноатомный спирт пропен-2-ол-1. Данный спирт является хорошо изученным, и его можно считать модельным соединением за счет отсутствия побочных реакций в процессе гидрирования.

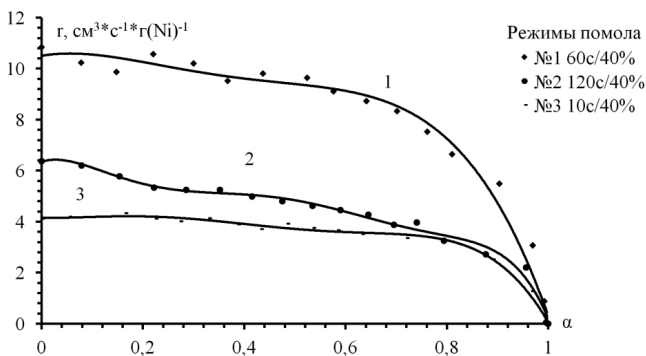


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрогенизации пропен-2-ол-1 от степени превращения, на различных образцах катализатора, где № 1 — гидрирование на образце катализатора, полученного при механоактивации прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в течение 60 с и мощности 40 %, № 2 — гидрирование на образце катализатора, полученного при механоактивации прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в течение 120 с и мощности 40 %, № 3 — гидрирование на образце катализатора, полученного при механоактивации прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в течение 10 с и мощности 40 %

Как видно из представленных кинетических данных на рис. 1, механоактивация очень сильно влияет на каталитические свойства системы благодаря вышеописанным свойствам синтеза. При увеличении подводимой энергии активность катализатора начинает падать ровно так же, как и при ее недостатке. Следовательно, для процесса восстановления кратной углеродной связи в непредельных спиртах выгоднее использовать катализатор под номером 1 за счет его увеличенной площади поверхности.

Применение оптической дилатометрии для исследования стекол

В. А. Никонорова^{1,2}, М. В. Ерпалов^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук,

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Оптический дилатометр — это бесконтактное устройство, предназначенное для измерения теплового расширения и кинетики спекания материалов. В отличие от традиционного толкающего стержневого дилатометра, приборы подобного класса не вносят искажений в изменение размеров образца и позволяют определять момент размягчения материала с наибольшей точностью. Высокотемпературный оптический дилатометр TA Instruments ODP 868 позволяет бесконтактным методом исследовать изменения геометрических размеров образцов при температурах до 1650 °С. Наличие режима нагревательного микроскопа дает возможность фиксировать полное изображение образца и записывать последовательность изменений его формы в зависимости от температуры в течение всего эксперимента.

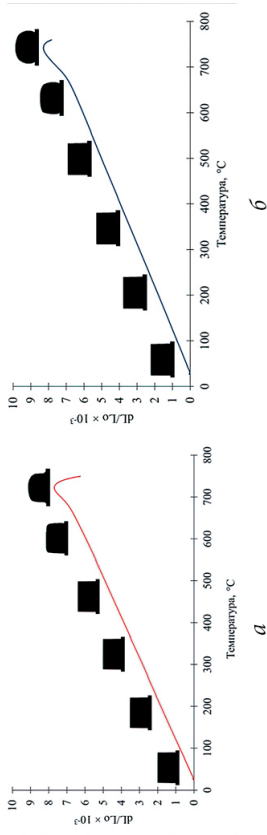
Одним из применений оптического дилатометра стало проведение исследований герметиков на основе стекол для сборки стеков ТОТЭ и ТОЭ. Так с помощью данного прибора определены характеристические температуры и температурный коэффициент линейного расширения борсиликатных и силикатных стекол, состав, ТКЛР и характеристические температуры которых представлены в табл. 1. На этом же приборе определена смачивающая способность стекол по величине угла смачивания и растекаемости капли расплава по керамической подложке из оксида циркония. На рис. 1 можно проследить последовательность изменения формы в зависимости от температуры для стекол Ф-123, Ф-124.

Применение оптической дилатометрии позволило установить наиболее приемлемый состав стеклогерметика — Ф-124, исходя из предъявляемых требований к эксплуатации стеков ТОТЭ и ТОЭ.

Таблица 1

Состав, ТКЛР и характеристические температуры стекол

Название стекла	Содержание оксидов, масс. %													ТКЛР, К ⁻¹	T _g ^г , °C	T _g ^д , °C		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	SrO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂				NiO	ZrO ₂
Ф-123	34,5	3,1	10,4	16,6	33,4	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,00 · 10 ⁻⁶	676	722
Ф-124	31,8	3,0	10,1	16,2	37,0	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,67 · 10 ⁻⁶	675	741
Ф-125	29,2	2,9	9,9	15,7	40,4	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,91 · 10 ⁻⁶	672	744
SOFCMAN	46,3	12,5	18,5	0,1	0,1	-	12,7	0,5	0,2	1,9	0,3	0,3	—	—	—	6,70 · 10 ⁻⁶	653	692
V-1	57,4	6,0	6,0	0,7	1,4	0,1	5,8	0,8	0,2	0,9	0,3	0,2	0,3	—	—	8,58 · 10 ⁻⁶	710	880
V-2	65,1	8,3	6,1	-	0,1	-	3,9	0,9	0,2	1,0	0,4	0,3	0,2	0,1	12,6	7,50 · 10 ⁻⁶	690	820

Рис. 1. Относительное удлинение образца при нагревании:
а — стекло Ф-123; б — стекло Ф-124

Использование полных диаграмм деформирования в разработке новых материалов

Д. А. Огорелков

*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

При создании новых материалов для их практического применения в реальных конструкциях и технических изделиях важно обладать сведениями об их механических характеристиках и знать, как они изменяются в процессе эксплуатации в агрессивных средах. Базовые механические характеристики материалов: предел прочности, предел текучести (для пластичных материалов), предел выносливости, твердость, пластичность, упругость, вязкость — определяются экспериментальным путем. Для большинства материалов существуют наработанные базы их механических характеристик, которые представлены в ГОСТ, ОСТ, ТУ и различных справочниках [1; 2]. Изменение механических характеристик в процессе эксплуатации, в том числе в агрессивных средах, нивелируется различными коэффициентами запаса, которые определяются эмпирическим способом.

При эксплуатации изделий, обладающих многоцикловой историей нагружения, представление о живучести материала является определяющим фактором для предотвращения техногенных катастроф и отказов. Использование полных диаграмм деформирования (ПДД) для пластичных материалов позволяет получить сведения о живучести материала и понять природу его деградации [3]. На испытательной базе Института машиноведения УрО РАН проводились эксперименты по построению полных диаграмм деформирования до и после наводороживания стали 09Г2С (рис. 1) [4]. Данная сталь имеет широкое применение в общем машиностроении. Методика построения ПДД описана ([3]). С помощью данных диаграмм можно определять не только предел прочности и текучести, но и полную и располагаемую пластичность материала; ниспадающая ветвь диаграммы характеризует его трещиностойкость.

С помощью полных диаграмм деформирования можно определять живучесть материала не только в агрессивных средах, но и при циклической деградации материала (рис. 2). Для построения полной комплексной картины деградации материала при циклическом и водородном охрупчивании целесообразно проведение эксперимента на циклическую деградацию в условиях нахождения в водородосодержащей среде. Тогда подход исследования деградации материала можно считать комплексным. Однако надо понимать, что требуется серия экспериментов для построения статистической зависимости, которая требует по несколько значений на одну точку.

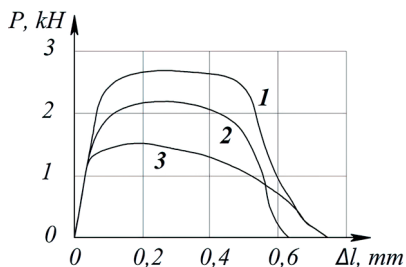


Рис. 1. ПДД стали 09Г2С:
1 — без наводороживания,
2 — наводороживание
при температуре 580 °С,
3 — при температуре 900 °С

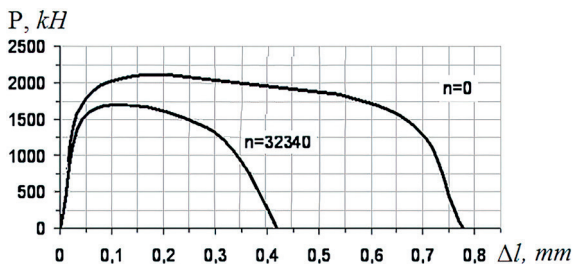


Рис. 2. Пример использования ПДД
при циклической деградации материала [3]

Использование полных диаграмм деформирования было успешно использовано в построении модели циклической деградации ходовых тележек вагонов [3; 5–6].

Список источников

1. Марочник сталей и сплавов/ А. С. Зубченко, М. М. Колосков, Ю. В. Каширский и др. ; под общ. ред. А. С. Зубченко. 2-е изд., доп. и испр. М. : Машиностроение, 2003. 784 с.

2. Стали и сплавы. Марочник / В. Г. Сорокин и др. ; науч. ред. В. Г. Сорокин, М. А. Гервасьев. М. : «Интермет Инжиниринг», 2002. 608 с.

3. *Емельянов И. Г., Миронов В. И.* Долговечность оболочечных конструкций. Екатеринбург : УрО РАН, 2012. 217 с.

4. A method for experimental investigation of degradation processes in materials / V.I. Mironov, I. G. Emelyanov, D.I. Vichuzhanin et al. // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2019. Iss. 2. P. 16–27. DOI: 10.17804/2410-9908.2019.2.016-027.

5. *Якушев А. В., Миронов В. И.* Уточнение прогноза долговечности надрессорной балки тележки грузового вагона // *Наука и техника транспорта*, 2010. № 1. С. 71–75.

6. *Якушев А. В.* Прогнозирование усталостной долговечности литых деталей тележек грузовых вагонов на основе объединенных положений континуальной механики и механики разрушения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2022. 48 с.

Электрические свойства твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5,5}$

С. П. Пачина¹, К. Г. Белова^{1,2},

Д. В. Корона^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹*Уральский федеральный университет*

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²*Институт высокотемпературной электрохимии*

Уральского отделения Российской академии наук

На сегодняшний день переход к использованию новых экологически чистых источников энергии является мировым трендом и актуальной задачей в области химии твердого тела. Для использования водорода в качестве альтернативного топлива необходимо решить ряд фундаментальных проблем материаловедения, электрохимии, теплофизики, катализа. На пути решения этих задач работы по разработке ТОТЭ, в которых водород используется для получения электрической энергии, являются приоритетными. Одной из про-

блем является поиск твердых электролитов, обладающих выгодным сочетанием высокой проводимости и химической стабильности. Как показывает многочисленный экспериментальный материал, термическая стабильность и высокая протонная проводимость являются взаимоисключающими в традиционных перовскитах, допированных акцептором [1]. Перспективными с этой точки зрения являются перовскиты с формулой $A_2B'V''O_{5,5}$, в которых в В-подрешетке расположены два сорта катионов. Ранее нами был синтезирован сложный перовскит на основе $LaScO_3$. В качестве второго катиона в В-подрешетке был использован цинк как добавка, снижающая верхнюю температуру синтеза и, соответственно, позволяющая улучшить качество керамики [2].

Целью данной работы является исследование твердых растворов на основе нового перовскита $La_2ScZnO_{5,5}$. Образцы были синтезированы твердофазным методом при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 700–1300 °С, после каждой стадии синтеза образцы перетирали в среде этилового спирта. В результате получены твердые растворы на основе скандата-цинката лантана $La_2ScZnO_{5,5}$ с гетеровалентным замещением части позиций (10 %) ионов La^{3+} ($r = 1,36 \text{ \AA}$) на ионы щелочноземельных металлов: Ca^{2+} ($r = 1,34 \text{ \AA}$), Sr^{2+} ($r = 1,44 \text{ \AA}$) и Ba^{2+} ($r = 1,61 \text{ \AA}$).

Температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300–1000 °С в сухой ($p_{H_2O} = 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{H_2O} = 10^{-2}$ атм) атмосферах воздуха и азота были получены с помощью метода электрохимического импеданса.

На (рис. 1) представлено сравнение температурных зависимостей общей электропроводности в сухой атмосфере воздуха. Замещение части позиций ионов La^{3+} на ионы щелочноземельных металлов привело к увеличению электропроводности полученных образцов по сравнению с исходной матрицей $La_2ScZnO_{5,5}$ за счет возникновения дополнительного кислородного дефицита при введении акцепторной добавки. Образец $La_{1,9}Sr_{0,1}ScZnO_{5,45}$ обладает наибольшими значениями электропроводности.

Все допированные образцы реагируют на увеличение влажности атмосферы, что вызвано появлением дополнительного вклада протонного переноса.

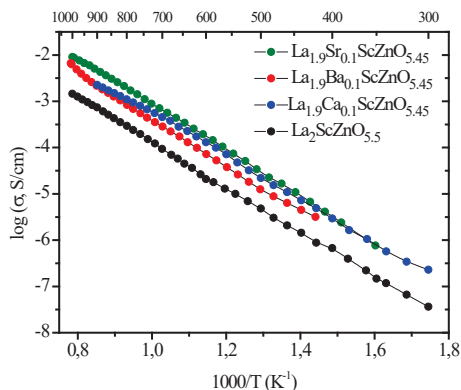


Рис. 1. Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности в сухой атмосфере воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ атм)

Список источников

1. *Tauer T. A. A First Principles Investigation of Proton Chemistry in Perovskite-Type Oxides* : diss. University of Colorado at Boulder, 2013.
2. Демчук В. А., Щекина Г. Б., Костюков Н. С. Влияние минерализующих добавок ZnO и B₂O₃ на температуру спекания стеатитовой керамики // Перспективные материалы. 2013. № 6. С. 11–14.

Синтез и исследование нанокристаллитов с неклассическим габитусом в процессах мембранного выделения водорода*

И. С. Петриев^{1,2}, П. Д. Пушанкина¹,
Г. А. Андреев¹, М. А. Муханов¹, М. Г. Барышев^{1,2,3}

¹ Кубанский государственный университет

² Южный научный центр Российской академии наук

³ Кубанский государственный технологический университет

Мембраны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1], однако при низких температурах (< 200 °С) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембраны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц [2]. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем — нанокатализаторов на основе Pd-Pt пентадвойникованных наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через палладийсодержащие мембраны в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано два типа покрытий на поверхности Pd-Ag пленок по классической и авторской методикам (рис. 1). Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривает получение частиц только сферической формы. Однако новая разработанная методика позволила получить покрытия особой геометрии, состоящие из пентодвойникованных Pd-Pt частиц. Необходимыми условиями получения частиц такой морфологии являются четкое соотношение компонентов в рабочем растворе с добавлением поверхностно-активного вещества, а также снижение плотности тока осаждения, по сравнению с классическими методиками.

Тонкие модифицированные палладий-серебряные пленки были исследованы в процессах низкотемпературного (25–100 °С) тран-

* Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20068.

спорта водорода в качестве мембран. Как видно на рис. 2, значения плотности проникающего потока водорода через мембраны, модифицированные пентодвойникованными частицами, до 2,1 раза выше, чем через мембраны с классической чернью. Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь сказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода. Предположительно, это же является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода.

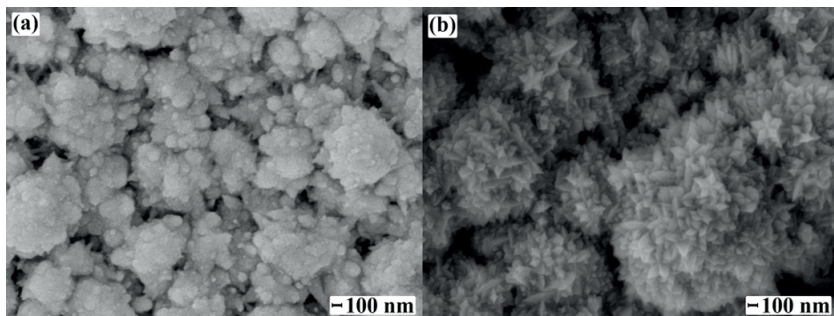


Рис. 1. Микрофотографии поверхности Pd-Ag пленок, модифицированных классической палладиевой чернью (а) и пентодвойникованными Pd-Pt частицами (b)

Разрабатываемые нанокатализаторы на основе пентадвойникованных Pd-Pt наночастиц позволят значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры Pd-Ag мембран, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

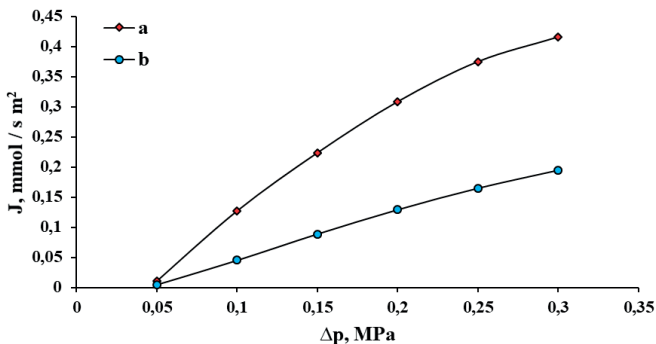


Рис. 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных классической палладиевой чернью (a) и пентодвойникованными Pd-Pt частицами (b)

Список источников

1. Филиппов С. П., Ярославцев А. Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 6. С. 627–643.
2. The influence of modifying nanoflower and nanostar type Pd coatings on low temperature hydrogen permeability through Pd-containing membranes / I. Petriev, P. Pushankina, S. Bolotin et al. // J. Membrane Science. 2021. Vol. 620. № 118894.

Катодное выделение водорода на силицидах марганца в кислых сульфатных средах

И. С. Полковников, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

*Пермский государственный национальный
исследовательский университет*

В современном мире с каждым годом растет энергопотребление. Как правило, основными источниками энергии выступают невозобновляемые энергетические ресурсы: нефть, газ, уголь. Растущие экологические проблемы, связанные с переработкой ископаемых

видов топлива и выбросом CO_2 в атмосферу, стимулируют развитие альтернативных способов получения энергии. Одним из решений является развитие водородной энергетики, в частности поиск катализаторов для реакции выделения водорода (р. в. в.). Наибольшую эффективность в р. в. в. проявляют металлы платинового ряда, однако их применение увеличивает стоимость процесса получения водорода [1]. Перспективным является направление, позволяющее уменьшить использование металлов группы платины [1–3].

В ряде работ отмечено использование силицидов переходных металлов в качестве катализаторов р. в. в. [2–4]. Одним из основных преимуществ силицидов при использовании их в качестве электродных материалов являются их высокая механическая и коррозионная стабильность при работе в большинстве агрессивных сред [4]. Состав и микроструктура силицида, а также состав и pH электролита играют ключевую роль в электрокаталитической активности в р. в. в. [2–3]. Целью настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на силицидах марганца MnSi и Mn_5Si_3 в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,5 - x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, где $x = 0,5; 0,35; 0,20; 0,05$. Была доказана их высокая коррозионная устойчивость в кислых средах за счет присутствия на поверхности барьерной пленки диоксида кремния [4].

Согласно вольтамперным измерениям на катодных потенциостатических кривых для электродов MnSi и Mn_5Si_3 регистрируется тафелевская область с коэффициентом b от 0,17 до 0,18 В. Увеличение pH приводит к росту значения коэффициента b . Состав электрода не влияет на наклон поляризационных кривых. Коэффициент a в уравнении Тафеля находится в диапазонах 1,36–1,47 В и 1,37–1,52 В для MnSi и Mn_5Si_3 , соответственно. Силициды марганца в кислых средах можно отнести к материалам с высоким перенапряжением реакции выделения водорода.

Дифференциальная емкость силицидов марганца в сернокислом электролите имеет значения в диапазоне 5–7 мкФ/см². Учитывая металлический характер проводимости [4] исходных образцов, значения являются пониженными. Подобные закономерности указывают на наличие на поверхности пассивирующего слоя, состо-

ящего, по-видимому, преимущественно из диоксида кремния [4], обладающего диэлектрическими свойствами.

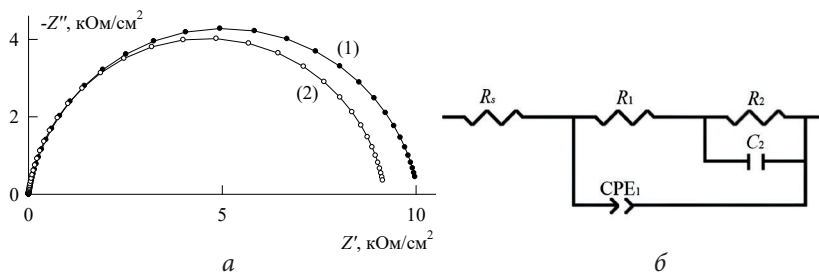


Рис. 1. *a* — спектры импеданса MnSi (1) и Mn_5Si_3 (2) в растворе 0,5 М H_2SO_4 при потенциале $-E = 0,52$ В; *б* — эквивалентная электрическая схема для описания р. в. в. на силицидах марганца в растворах серной кислоты

Годографы импеданса силицидов марганца в сернокислом электролите представляют собой емкостную полуокружность со смещенным под ось Z' центром (рис. 1а), которой на графике зависимости фазового угла от частоты переменного тока соответствует несимметричный максимум. Вид спектров MnSi и Mn_5Si_3 в сернокислом электролите слабо зависит от соотношения металл/неметалл и концентрации электролита. Модуль импеданса системы имеет более высокие значения для моносилицида марганца с большим содержанием кремния. Для описания спектров импеданса использовалась эквивалентная схема (рис. 1б), описывающая двухстадийный процесс выделения водорода без наличия диффузионных ограничений. Критерий χ^2 (при использовании data modulus weighting) составил $(0,7-3,6) \cdot 10^{-4}$, ошибка определения значений параметров схемы не превышала 5 %. Расчет диагностических критериев механизмов р. в. в. показал, что на силицидах марганца в кислых средах процесс выделения водорода протекает по маршруту разряд_электрохимическая десорбция с параллельным протеканием абсорбции атомарного водорода в кинетическом режиме. Обнаружено слабое влияние оксидной пленки на кинетику р. в. в.

Список источников

1. Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts / J.P. Hughes, J. Clipsham et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 139. P. 1–17.
2. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Vol. 42 (16). P. 11053–11077.
3. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions / A.K. Vijh et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 1990. Vol. 15 (11). P. 789–794.
4. Шейн А. Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь : Пермский гос. ун-т, 2009. 269 с.

Оценка наводороживания электролитических пен никеля при получении водорода щелочным электролизом

А. С. Пономарева, Н. И. Останин, Т. Н. Останина

*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

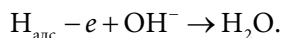
Щелочной электролиз является традиционной технологией, позволяющей получать чистый водород. Основным направлением повышения эффективности данной технологии является поиск новых электродных материалов с низким перенапряжением для выделения водорода и кислорода. Перспективным катодным материалом являются электролитические пены никеля, использование которых позволяет снизить энергоемкость производства водорода. Однако никель относится к металлам, которые склонны к наводороживанию. Выделяющийся при электроосаждении никеля водород частично включается в кристаллическую решетку металла, изменяя физико-химические свойства покрытия. В связи с этим целью данного исследования являлась оценка количества водорода, ад-

сорбированного никелевой пеной в процессе получения водорода, с помощью электрохимических методов.

Объектом исследования являлись электроосажденные на медную подложку пены никеля при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Толщина пены при времени электролиза 5 мин составляла около 110 мкм, а масса пены — 0,07 г.

Для получения водорода использовали раствор NaOH с концентрацией 1 моль/л. Электролиз вели при комнатной температуре и катодной плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$. Геометрическая (габаритная) поверхность электрода с пеной равна $S_{\text{габ}} = 1,0 \text{ cm}^2$. В процессе электролиза одновременно с выделением газообразного водорода происходила адсорбция атомарного водорода на поверхности пены и окклюзия его в объем никелевого осадка. С учетом времени электролиза определяли количество электричества (Q_K), затраченное на реакцию восстановления водорода.

Оценку количества водорода, адсорбированного на поверхности никеля и включенного в состав пены, осуществляли методом хроноамперометрии. Исследования проводили с помощью электрохимической станции Solartron-1287A в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил образец с пеной никеля, вспомогательным электродом — никелевая фольга, электродом сравнения — насыщенный хлорид-серебряный электрод. Образец пены после получения водорода анодно поляризовали при постоянном потенциале — 0,79В (НХСЭ), соответствующем потенциалу ионизации водорода:



С помощью численного интегрирования кривой изменения анодного тока во времени рассчитывали количество электричества, которое было затрачено на ионизацию водорода (Q_A). Для оценки

наводороживания никелевых пен использовали параметр $\theta = \frac{Q_A}{Q_K}$.

С учетом величины Q_A оценивали концентрацию адсорбированного водорода на единице геометрической поверхности пены:

$$C_{H,S} = \frac{Q_A}{F \cdot S_{\text{раб}}}, \text{ моль/см}^2.$$

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели наводороживания пен никеля в процессе получения водорода электролизом в растворе 1 моль/л NaOH

Время получения водорода, мин	θ	$C_{H,S}$, моль/см ²
0	–	0,0095
15	0,0038	0,088
20	0,0039	0,116
30	0,0032	0,156

При электроосаждении никелевых пен происходит интенсивное выделение водорода (выход по току водорода составляет 36 %), поэтому исходные образцы содержали адсорбированный водород, который удаляли путем предварительной анодной поляризации. Расчеты показали, что в исходных пенах содержится в среднем 0,0095 моль/см² адсорбированного водорода при расчете на геометрическую поверхность образца.

На основании экспериментальных результатов установлено, что при увеличении времени получения водорода на никелевых пенах параметр θ практически не изменяется, то есть доля водорода, абсорбированного металлом, по отношению к общему количеству выделившегося водорода остается постоянной. При этом наблюдается рост концентрации водорода, поглощенного пеной. Поскольку толщина и пористость пены были одинаковыми, то можно сделать вывод, что с увеличением времени электролиза количество водорода в металле возрастает.

Синтез и физико-химические свойства слоистых перовскитов $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, полученных методом изовалентного допирования

Д. Н. Пьянков¹, Е. В. Абакумова^{1,2},
А. О. Бедарькова^{1,2}, Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Протонно-керамические топливные элементы и протонно-керамические электролизные элементы играют немаловажную роль в создании экологически чистых систем энергоснабжения. Эти электрохимические устройства включают в себя ряд компонентов, в том числе электроды и электролит.

Наиболее изученными протонпроводящими материалами для применения в качестве электролита являются церато-цирконаты бария, BaCeO_3 — BaZrO_3 . Однако в последние годы активно изучаются новые классы протонпроводящих материалов, такие как и слоистые перовскиты.

Слоистые перовскиты могут быть описаны общей формулой $\text{AA}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А — щелочноземельный металл, такой как барий или стронций, А' — редкоземельный металл, такой как лантан или неодим, В — трехвалентный металл, такой как индий или скандий. Были исследованы протонные проводники с монослойной перовскитной структурой $\text{AA}'\text{BO}_4$ ($n = 1$) на основе BaNdInO_4 , BaNdScO_4 , BaLaInO_4 , SrLaInO_4 , для которых была доказана способность к протонному переносу. Следующий член гомологического ряда с $n = 2$ имеет общую формулу $\text{AA}'_2\text{B}_2\text{O}_7$. Например, составы $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ были получены несколько десятилетий назад. Однако возможность протонной проводимости была доказана только в 2022 году. Было установлено, что значения проводимости увеличиваются в ряду $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ — $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, и эти оксиды демонстрируют доминирующую протонную проводимость при температурах ниже 350 °С во влажном воздухе. Это позволяет говорить о том, что дальнейший

материаловедческий поиск протонпроводящих сложных оксидов со структурой слоистого перовскита является актуальным.

В настоящей работе впервые была изучена возможность допирования подрешетки Sc сложного оксида $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ атомами Y, Ti, In и Gd; выполнено исследование физико-химических свойств допированных слоистых перовскитов.

Разработка методики определения внутренних напряжений на границе «стеклопокрытие — керамическая подложка»

В. А. Решетов, Н. Т. Шардаков

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

При изготовлении твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) одной из главных проблем является низкий срок службы [1]. Для протекания химических реакций внутри топливной ячейки необходимо поддерживать высокие температуры, превышающие 700 °С. При запуске и последующей работе ячейки появляется термическое напряжение между внутренними элементами. Материалом электролита выступает керамика на основе диоксида циркония, анод изготавливают из кермета на основе Ni-ZrO_2 , катод — из манганитов или ферритов. Из-за большой разницы между коэффициентами теплового расширения у всех этих материалов топливная ячейка может со временем скручиваться и терять свою форму, что сказывается на сроке службы ТОТЭ [2].

Решением данной проблемы может стать нанесение стеклогерметика между электролитом, анодом и катодом. Необходимо подобрать химический состав стеклогерметика, который будет обладать коэффициентом теплового расширения близким как к электролиту, так и аноду с катодом. Собрав топливную ячейку с нанесенным стеклогерметиком необходимо контролировать возникающие вну-

тренние напряжения как в момент склейки, так и в режиме рабочих температур (более 700 °С).

Одной из первых задач является разработка методики измерения внутренних напряжений в двухслойном материале «стекло — керамика». Для неразрушающего контроля напряжений предлагается использовать метод анализа изменения поляризации в отраженном свете [3]. Присутствие в материале напряжений и неоднородностей ведет к изменению поляризации в отраженном свете [4].

В данном методе исследуемый образец освещается лазерным лучом с высокой степенью линейно-поляризованного света под углом 45°. При таком угле p - и s -компоненты падающего луча будут равны. На пути отраженного луча устанавливается анализатор, который вносит рассогласование в оптическую систему, и в каждый полупериод на фотодетектор поступает излучение, образуя ток с различной амплитудой. Этот ток действует на фазовый детектор, который по фазе получаемого сигнала определяет направление угла рассогласования относительно скрещенного положения анализатора и плоскости поляризации излучения. Для измерений образец устанавливается на подвижный столик, позволяющий менять угол падения лазерного луча на образец от 0 до 90°.

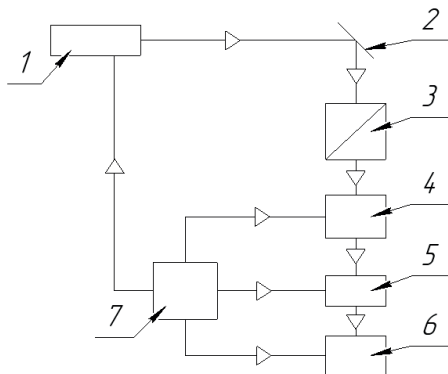


Рис. 1. Структурная схема установки для измерения азимута поляризации:

- 1 — лазерный источник; 2 — образец; 3 — анализатор; 4 — фотоприемник, 5 — усилитель сигнала; 6 — фазовый детектор; 7 — источник питания

Метод измерения заключается в изменении угла падения подающего излучения лазера на образец и регистрации азимута поляризации отраженного света от него [5]. На основе полученного азимута можно рассчитать необходимые характеристики двухслойного материала, включая внутренние напряжения.

Разработка установки для оценки изменений поляризации позволит качественно оценивать прочность двухслойного материала «стекло — керамика» для продления срока службы твердооксидных топливных элементов.

Список источников

1. *Верхозина Ю. А.* Твердооксидные топливные элементы // Молодеж. вестн. ИрГТУ. 2020. Т. 10, № 4. С. 59–63.
2. Solid oxide fuel cell interconnect design optimization considering the thermal stresses / Min Xu, Tingshuai Li, Ming Yang et al. // Science Bulletin. 2016. Vol. 61. № 17. P. 1333–1344.
3. *Абаев М. И., Лисицын Ю. В., Путилин Э. С.* Исследование зоны оптического контакта стеклянных поверхностей методом эллипсометрии // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 4, № 24. С. 1505–1507.
4. Эллипсометрия оптических соединений элементов оптоэлектроники / В. Т. Прокопенко, И. А. Храмовский, В. С. Землянский и др. // Изв. вузов. Приборостроение. 2008. Т. 51, № 10. С. 59–67.
5. Исследование оптических характеристик света, отраженного защитными покрытиями / А. А. Потапов, В. Е. Махов, В. Т. Прокопенко и др. // Дефектоскопия. 2019. № 7. С. 30–36.

Направления декарбонизации в компаниях нефтегазового сектора

А. Е. Руденко

Российский государственный университет нефти и газа

им. И. М. Губкина

Ратификация Россией Парижского соглашения способствовала увеличению в стране активности, направленной на декарбонизацию и снижение углеродного следа. Был принят национальный план по адаптации к изменению климата в России обозначивший цель страны по достижению углеродной нейтральности к 2050 году, инициированы серьезные изменения в российской нормативно-правовой базе. В частности в России введена обязательная отчетность для крупных предприятий по углеродным выбросам, в конце 2023 года планируют запустить национальный механизм торговли зелеными сертификатами.

Нефтегазовые компании, большинство из них в силу своего масштаба попадает под обязательную углеродную отчетность с этого года, уделяют снижению своего углеродного следа значительное внимание. Особенно это касается ПАО «Татнефть», которая посчитала и оценила и прямые и косвенные углеродные выбросы с 2019 года и выработала стратегию по достижению углеродной нейтральности (в том числе за счет развития собственных ветропарков), ПАО «Лукойл», которая при участии автора реализовала пилотный проект по оценке углеродного следа своих моторных масел и у которой на балансе в России более 30 МВт солнечных и, с приобретением ЭЛ-5 энерго, более 290 МВт ветряных электростанций.

Значительным потенциалом развития ВИЭ, обладают проекты ветропарков в Арктических регионах России и на Дальнем Востоке. Например, ПАО «Новатэк» рассматривает возможность строительства ветропарка на своих СПГ заводах в ЯНАО, при оценке вариантов развития месторождения на п-о Таймыр НК «Роснефть» также анализировало варианты строительства ветропарков.

Некоторые компании, такие как принадлежащая ПАО «Газпром» электрогенерирующая компания ТГК-1, на балансе которой в Ле-

нинградской, Мурманской областях и в Карелии находятся более 3 ГВт ГЭС, успешно продают низкоуглеродную энергию другим заинтересованным компаниям регионов (например, дочерним компаниям «Норильского никеля» в Мурманской области). Еще одно направление, которое приводит к значительному снижению углеродных выбросов нефтегазовых компаний, — утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ) на нефтяных месторождениях. Здесь отдельно можно выделить ПАО «Газпромнефть», которое на Месояхском месторождении первым в России реализовало проект по улавливанию и захоронению ПНГ.

Растворный и твердофазный синтез, исследование свойств перовскита на основе CeAlO_3

А. О. Смелов¹, Д. В. Корона¹, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Одной из актуальных задач в области водородной энергетики является поиск новых анодных материалов для твердооксидных топливных элементов, которые будут совместимы с остальными компонентами ячейки и устойчивы в восстановительной атмосфере. В роли такого анодного материала могут выступить сложные оксиды со структурой перовскита на основе CeAlO_3 .

В настоящей работе проведена разработка твердофазного и растворного методов синтеза и исследована структура, устойчивость и транспортные свойства перовскитов на основе алюмината церия (III) CeAlO_3 , допированного ионами Ca^{2+} .

Для твердофазного синтеза CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$ использовались следующие исходные вещества: $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , CaCO_3 . Для создания дополнительных восстановительных условий был взят $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Синтез проводился на таблетированных образцах,

для этого навески исходных веществ перетирали в агатовой ступке и затем формировали в таблетки на ручном прессе. Отжиг проводился с постепенным повышением температур от 900 до 1400 °С в атмосфере азота, дополнительно в качестве восстановителя использовался уголь.

Растворный метод синтеза основан на глицин-нитратном методе сжигания раствора. В качестве исходных веществ для синтеза CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$ использовались: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , глицин. После растворения карбоната кальция в концентрированной азотной кислоте он был прилит к смеси остальных исходных веществ, растворенных в минимальном количестве воды. Полученный раствор упаривался на водяной бане до загустения и затем был сожжен в атмосфере азота. Полученный после сгорания порошок был перетерт в агатовой ступке в среде гексана, с добавлением клея на основе натурального каучука, затем смесь была сформирована в таблетки и отожжена в трубчатой печи в потоке азота при температуре 1200 °С.

Образцы CeAlO_3 и $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$, полученные растворным и твердофазным методами, были аттестованы рентгенографически. Было проведено исследование химической устойчивости в различных атмосферах, была измерена электропроводность методом электрохимического импеданса в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, методом ЭДС были получены числа переноса, рассчитан коэффициент термического расширения.

Изучение адсорбционных свойств катализаторов реакций с участием водорода с помощью метода химического обезводороживания*

**Д. В. Смирнов, Д. А. Прозоров, А. В. Афинеевский,
Н. А. Сальникова, Е. П. Смирнов**

*Ивановский государственный
химико-технологический университет*

Процессы с участием водорода являются достаточно крупнотоннажными, и продукты, получаемые в таких процессах, используются во всех сферах жизнедеятельности. Все такие процессы протекают с участием катализаторов различного состава. В большинстве случаев катализаторы реакций с участием водорода состоят из подложки и нанесенных на нее переходных металлов (Ni, Co, Cu и т. д.).

Известно, что все катализаторы обладают различной активностью. Одной из характеристик, которая отвечает за величину активности, является адсорбционная способность. Изучение данной особенности катализаторов позволяет понять, какое количество водорода может прореагировать на определенном объеме катализатора. В этой связи была поставлена цель — изучить адсорбционные характеристики различных катализаторов с помощью метода химического обезводороживания.

Описанным методом определялось общее содержание водорода в системе как реакционно-способного, так и структурного (не участвующего в реакциях). Определение величины максимальной адсорбции водорода проводилось по методике, описанной в [1–4], метод основан на классической схеме обратного титрования.

Химическое обезводороживание проводили следующим методом. Катализатор восстанавливали при температуре от комнатной до 450 °С со скоростью подъема температуры 4 °С/мин в токе водорода. Далее катализатор переносился в стеклянный реактор с мешалкой под слоем выбранного растворителя. Температура в ре-

* Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

акторе поддерживалась на уровне 30 °С. Система герметизировалась, и реактор подсоединяли к мерным бюреткам. После герметизации системы в реактор вводилась соляная кислота в избытке и включали перемешивающее устройство. С помощью мерных бюреток, подключенных к реактору, определяли количество водорода, выделившегося в ходе реакции, протекающей в реакторе.

Следующей стадией являлось определение количества водорода, выделяющегося от реакции взаимодействия кислоты с активным восстановленным металлом. Катализатор также восстанавливали до 450 °С, продували систему инертным газом (аргоном) и повышали температуру восстановления до 600 °С. Далее следовала процедура, описанная выше.

Результаты, полученные в ходе исследования, представлены в таблице 1 где a_m количество выделившегося водорода.

Таблица 1

Величины адсорбции реакционно-способного водорода катализаторов реакций с участием водородсодержащего газа

№ п/п	Состав катализатора	Процесс	a_m см ³ , г. кат (с Ar)	a_m см ³ , г. кат (без Ar)
1	Ni ₁₇ /γ-Al ₂ O ₃	Паровая конверсия природного газа	0	14,7
2	Cu _{54,95} Zn _{21,96} /γ-Al ₂ O ₃	Синтез метанола	0	1,2
3	Ni _{28,5} MgO _{4,7} /γ-Al ₂ O ₃	Метанирование	9,6	10,55
4	Co _{6,3} Mo ₁₅ /γ-Al ₂ O ₃	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	0	2,1
5	Скелетный никель Ni _{99,1} Al _{0,9}	Жидкофазная гидрогенизация	10÷20	18
6	Ni _{47,3} /γ-Al ₂ O ₃		7,6	82,6
7	Ni _{44,75} /γ-Al ₂ O ₃		17,6	51,85
8	Ni _{35,46} /γ-Al ₂ O ₃		0,25	33,5
9	Co _{7,6} /γ-Al ₂ O ₃		0	0,45

№ п/п	Состав катализатора	Процесс	a_m см ³ , г. кат (с Ar)	a_m см ³ , г. кат (без Ar)
10	Co _{6,08} /γ-Al ₂ O ₃		1,6	1,85
11	Co _{4,2} /γ-Al ₂ O ₃		0	0
12	Ni _{9,65} Co _{3,8} /γ-Al ₂ O ₃		0	0
13	Ni _{6,98} Co _{3,04} /γ-Al ₂ O ₃		0	0
14	Ni _{4,8} Co _{2,1} /γ-Al ₂ O ₃		6,4	7,5

Из полученных данных был сделан вывод, что чем выше значение a_m , тем выше активность катализатора (полученные данные коррелируют с ранее полученными активностями катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования). Кроме того, можно заметить, что введение в каталитическую систему меди или кобальта снижает значение величин адсорбции водорода практически до нуля.

Список источников

1. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата : Изд-во Акад. наук КазССР, 1962. 488 с.
2. Койфман О. И., Улитин М. В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново : Ивановский гос. химико-технологический ун-т, 2009. 256 с.
3. Закономерности адсорбции водорода на палладиевых катализаторах / Д. А. Прозоров, А. В. Барбов, Д. В. Филиппов и др. // Журнал физ. химии. 2014. № 88 (6). С. 1026–1031.
4. Сокольский Д. В. Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата : Наука КазССР, 1970. 435 с.

Кремнийоксиглеродные адсорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты*

Д. Н. Смирнова¹, И. С. Гришин², Н. Н. Смирнов²

¹ *Институт химии растворов*

им. Г. А. Крестова Российской академии наук

² *Ивановский государственный*

химико-технологический университет

В зависимости от качества минерального фосфатного сырья экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) оказывается загрязненной примесями (примеси составляют 7–10 %). К основным примесям относят фторид-, сульфат-ионы, катионы железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия, а также редкоземельные элементы (РЗЭ), которые, благодаря своим свойствам, являются основным материалом для развития высокотехнологичных отраслей [1; 2]. Несмотря на большие запасы РЗЭ в России, наиболее перспективным является попутное извлечение их при комплексной переработке апатита. С ростом потребления и ассортимента фосфорной кислоты, а также значительным сокращением производства термической фосфорной кислоты в настоящее время проблема комплексной очистки ЭФК и извлечения редкоземельных элементов является важной задачей.

В работе изучены различные типы углеродных адсорбентов: активированный уголь, графит, сажа. Рассмотрены способы активации углеродного материала. Наиболее активными адсорбентами являются системы на основе «уголь — оксид кремния». Изучены системы с различным соотношением уголь: оксид кремния, полученные механохимическим методом в зависимости от времени активации.

Механохимический синтез проведен в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 с энергонапряженностью 878 Вт/кг. Механической

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

обработке в течение 15 мин подвергались несколько смесей АУ и БС с различным массовым соотношением компонентов.

Путем механохимического модифицирования активированного угля марки БАУ оксидом кремния с различной химической активностью был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент для очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов, содержащий в своем составе карбид и оксикарбид кремния [3].

Потенциометрическими исследованиями установлено, что в ЭФК фторид-ионы образуют устойчивые растворимые комплексные соединения с катионами двух-, трех- и четырехвалентных металлов. Поэтому первый этап очистки кислоты связан с разрушением комплексных соединений фтора с катионами.

Дефторирование кислоты проводят при температуре 80–120 °С в аппаратах с развитой поверхностью границы раздела фаз. Данный процесс сопровождается удалением в газовую фазу соединений фтора и образованием осадка труднорастворимых соединений алюминия, железа, кальция и РЗЭ. Установлено, что применение кремнийоксиуглеродного адсорбента существенно повышает скорость разрушения фторсодержащих комплексов и увеличивает сорбционную емкость адсорбентов по отношению к примесям, содержащимся в ЭФК.

Основная часть фтора в кислоте — комплексные соединения с Al, Fe, Si, РЗЭ. В процессе удаления фтора лимитирующая стадия связана с разложением фторсодержащих комплексных соединений. Кремнийоксиуглеродные адсорбенты, адсорбируя на своей поверхности продукты разложения в виде фосфатов Al, Fe, РЗЭ, выполняют роль катализатора в процессе удаления фтористых соединений, ускоряют процесс разрушения комплексов, сдвигая равновесие в сторону образования летучих фтористых соединений, которые удаляются в газовую фазу в виде HF и SiF₄ [4; 5]. Наличие кремнийсодержащих соединений снижает температуру дефторирования за счет увеличения доли SiF₄ в газообразных продуктах, что позволяет повысить производительность и сократить энергетические затраты на дефторирование.

Список источников

1. Беглов Б. М., Жекеев М. К. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе экстракционной фосфорной кислоты // Хим. промышленность. 2002. № 5. С. 1–3.
2. Кочетков С. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты : монография. Иваново : ГОУ ВПО ИГХТУ, 2007. 304 с.
3. Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Смирнов Н. Н. Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 2. С. 81–86.
4. Пухов И. Г., Смирнов Н. Н., Гордина Н. Е. Способ получения очищенной фосфорной кислоты // Хим. технология. 2010. № 8. С. 462–466.
5. Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования / Д. Н. Смирнова, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 12. С. 3–10.2.

.....

Получение никельсодержащей наноструктурированной поверхности на стеклоуглеродном электроде*

Е. А. Соловьев^{1,2}, П. Я. Эндерс^{1,2}, Т. П. Султанов^{1,2},
С. Т. Минзанова^{1,2}, К. В. Холин^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова

²Казанский национальный исследовательский
технологический университет

.....

В последнее время получение наноструктурных покрытий имеет широкое применение в области электроники, катализа, оптики и т. д. В данный момент существует несколько эффективных способов получения наноструктур, в зависимости от которых можно

* Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

получить нанообъекты от 10 до 100 нм. Наиболее популярными из них являются литография, метод термовакuumного испарения, электрохимическое осаждение и другие [1]. Среди всех вышеперечисленных методов стоит выделить электрохимическое осаждение, так как данный метод не требует дорогостоящего оборудования и сложных условий эксперимента.

В данной работе нами был использован комплекс пектата натрия с никелем для электроосаждения никельсодержащих частиц на стеклоглеродный электрод. Электроосаждение на электрод происходило в течение 4 часов при потенциале -1500 мВ относительно электрода сравнения Ag/AgCl в водном растворе комплекса. Морфология поверхности была исследована методом растровой электронной микроскопии. На рис. 1 видно, что поверхность стеклоглерода покрылась множеством частиц размерами $80\text{--}100$ нм.



Рис. 1. Изображение поверхности стеклоглеродного электрода, модифицированного никельсодержащими наночастицами

Никельсодержащие наночастицы проявляют высокую селективность и каталитическую активность в ряде химических и электрохимических реакций, что определяет высокую практическую значимость предлагаемой методики синтеза наночастиц.

Список источников

1. Degradation mechanism and way of surface protection of nickel nanostructures / E. Y. Kaniukov et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 223. P. 88–97.

Исследование свойств стабилизированного оксидом лантана оксида алюминия

П. А. Солодовникова¹, К. А. Харисова², М. А. Машковцев¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого

Президента Б. Н. Ельцина

² Санкт-Петербургский государственный университет

Оксид алюминия широко применяется как носитель катализаторов, в том числе из драгоценных металлов в системе двигателей внутреннего сгорания [1]. В реальных эксплуатационных условиях, где рабочие температуры достигают 1000–1100 °С, удельная площадь поверхности материала-носителя катастрофически уменьшается. С целью предотвращения такого эффекта применяются стабилизирующие поверхность добавки — модификаторы [2]. Действие модификатора зависит от свойств исходных алюмооксидных систем и методов их введения, их количества и условий термообработки

В данный момент на территории РФ не производится стабилизированный гамма-оксид алюминия для применения в составе автомобильных катализаторов. Разработанная авторами технология позволит организовать отечественное производство, направленное на импортозамещение, и получать порошки модифицированного лантаном оксида алюминия с требуемыми высокой удельной поверхностью, термостабильностью и развитой пористой структурой.

Методом контролируемого двухструйного осаждения были получены гидроксиды алюминия с последующими промывкой, сушкой и обжигом, при этом варьируемыми параметрами являлись рН-осаждения, процентное содержание и способ ввода модификатора, состав исходного сырья, температура обжига. Исследуемыми параметрами были удельная поверхность и пористость образцов, а также вязкость оксида алюминия в составе рабочей суспензии. Проведенные исследования позволили получать образцы оксида алюминия с оптимальным соотношением удельная поверхность/вязкость.

Список источников

1. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / отв. ред. В. А. Садыков. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.
2. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of γ - Al_2O_3 modified by rare earths // J. Less-Common Metals. 1990. Vol. 162, № 2. P. 297–308.

Ионный, электронный и дырочный перенос в иттрий-допированном станнате бария

Г. Н. Старостин, И. А. Звонарева,
М. Т. Акопян, Д. А. Медведев

¹Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Поиск новых оксидных материалов с выраженным протонным транспортом является важным аспектом для создания электрохимических устройств, способных конвертировать энергию с высокой эффективностью. В качестве наиболее перспективных электролитов для таких устройств считаются протонопроводящие оксиды на основе $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$. Однако соединения на основе цератов-цирконатов бария не лишены недостатков. Высокое зернограничное сопротивление цирконатов, а также химическая нестабильность цератов бария по отношению к $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ являются основными факторами, препятствующими их широкому распространению [1]. Материалы на основе станната бария формируют относительно новый класс протонпроводящих соединений, которые выступают альтернативой устоявшимся электролитам на основе $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$. Настоящая работа посвящена изучению транспортных свойств Y-допированного станната бария.

Порошки состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) были синтезированы классическим твердофазным методом из карбоната бария (BaCO_3), четырехвалентного оксида олова (SnO_2) и оксида иттрия (Y_2O_3) при

температуре 1200 °С 5 ч. Затем порошки измельчали с добавлением 0,5 масс. % оксида меди (CuO) в качестве спекающей добавки и прессовали при давлении 140 МПа. Спекание керамики происходило на воздухе при 1500 °С 5 ч. Измерения общей проводимости при различных парциальных давлениях кислорода были проведены четырехзондовым методом в ячейке из YSZ, оборудованной электрохимическим кислородным насосом.

Опираясь на полученные зависимости (рис. 1), представляется возможным разделить общую проводимость на парциальные составляющие. Для слабо ($x = 0,1$) и сильно ($x = 0,4$) допированных образцов в окислительной области наблюдается уменьшение общей проводимости при снижении pO_2 (рис. 1 а, б). Такое поведение с характерным наклоном $1/4$ указывает на доминирование дырочной проводимости (p -тип). В области промежуточных значений pO_2 ($-12 \leq \log pO_2 \leq -6$) зависимости выходят на плато, что позволяет отнести эти значения проводимости к ионной (значения ионных проводимостей указаны на рис. 1 а, б). В восстановительных условиях ($\log pO_2 \leq -12$) материалы ведут себя по-разному: для составов с низким содержанием акцепторной примеси ($x = 0,1$) проводимость растет наряду с уменьшением pO_2 только в высокотемпературном диапазоне 800–900 °С, чего не наблюдается для сильно легированного образца ($x = 0,4$). Такой вид зависимости с наклоном $-1/4$ указывает на доминирование электронной проводимости (n -тип) при низких pO_2 .

Наиболее вероятно, что в станнатах существуют не только свободные, но и локализованные электроны, поскольку процесс десорбции кислорода может происходить при восстановлении Sn^{4+} до Sn^{2+} с характерным наклоном общей проводимости $-1/2$, что и наблюдается для $x = 0,1$ в восстановительной области при 900 °С.

Стоит отметить, что наблюдается небольшое снижение общей проводимости в восстановительных областях ($-18 \leq \log pO_2 \leq -15$) для сильно легированных станнатов. Это типичное поведение для протонпроводящих оксидов, поскольку водяной пар, присутствующий в атмосфере источника, начинает разлагаться в сильно восстановительных условиях по равновесным причинам, согласно уравнению:



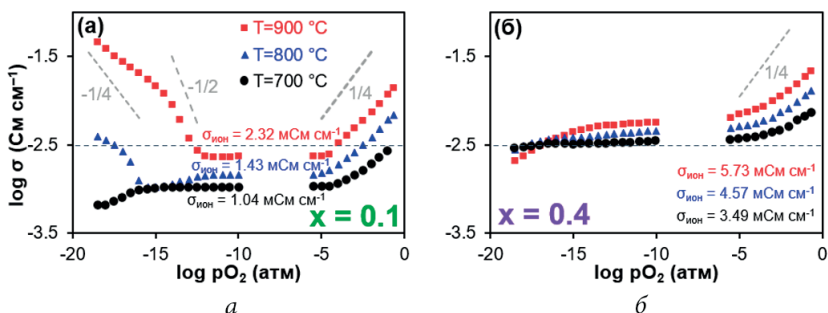


Рис. 1. Электрические свойства керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: зависимости общей проводимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Значение $p\text{H}_2\text{O}$ было установлено на уровне 0,03 атм. $^\circ\text{C}$

В результате общая проводимость протонпроводящих материалов имеет тенденцию к снижению из-за уменьшения протонной составляющей ($\sigma_{\text{H}} \sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/2}$).

Транспортные свойства материалов на основе BaSnO_3 значительно отличаются от традиционных пар на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 , что можно объяснить уникальными особенностями ионов олова. Преобладает либо ярко выраженный электронный транспорт n - и p -типа (при низких x), либо ионный транспорт (при высоких x) в зависимости от состава. Другими словами, допирование иттрием улучшает транспортные характеристики, включая более высокую ионную проводимость и более широкую границу электролитической области.

Список источников

Медведев Д. А., Мурашкина А. А. BaCeO_3 : Materials development, properties and application // Progress in Materials Science. 2014. № 60. P. 72–129.

Совершенствование функциональных свойств электродов ТОТЭ на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с помощью допирования медью

А. П. Тарутин^{1,2}, Н. А. Данилов^{1,2}, Д. А. Медведев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Водородная энергетика в настоящее время признана одним из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики. Использование топлива на основе водорода позволяет добиться значительного повышения энергоэффективности и экологически безопасной эксплуатации. Твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) являются одними из наиболее конкурентоспособных устройств. Среди их положительных характеристик — возможность достижения высокой производительности в диапазоне средних температур. Низкие рабочие температуры благоприятно сказываются на сроке службы за счет снижения взаимодействия между функциональными материалами и сохранения микроструктурных характеристик. Недостатком низких рабочих температур является более высокое омическое и поляризационное сопротивление твердооксидных электрохимических элементов. Использование тонкопленочной технологии может эффективно решить проблему высокого омического сопротивления. Поляризационное сопротивление может быть снижено за счет использования электродных материалов с высокими электрокаталитическими свойствами.

Одними из наиболее привлекательных электродных материалов для ТОТЭ-Н⁺ можно выделить группу никелитов на основе редкоземельных элементов со структурой Раддлсдена — Поппера типа $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$. Это семейство сложных оксидов совмещает в себе такие полезные свойства, как наличие смешанной ионно-электронной проводимости, хорошие термомеханические и электрохимические характеристики. Наилучшими

электротранспортными и электрохимическими свойствами среди оксидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ обладают фазы на основе никелита празеодима. Однако значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) у этих материалов несколько выше, чем у наиболее эффективных электролитных материалов, церато-цирконатов бария. Большая разница между значениями ТКЛР смежных функциональных слоев может приводить к разрушению ячеек при их термоциклировании. Поэтому приближение значений ТКЛР электродного материала к электролитным является актуальной задачей, которая может быть решена за счет частичного замещения никеля на медь.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны сложные оксиды на основе никелита празеодима ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) и его аналоги с частичным замещением никеля на медь с целью оптимизации их термомеханических, электротранспортных и электрохимических свойств. Однофазные материалы состава $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для полученных материалов были исследованы различные физико-химические свойства, включая структурные особенности (РФА + метод Ритвельда), содержание кислорода (ТГ в средах воздуха и водорода), термическое расширение, электротранспортные (электрохимическая импедансная спектроскопия (рис. 1) и четырехзондовый метод измерения проводимости).

Установлено, что допирование медью приводит к изменению кристаллической структуры материалов. При содержании меди $x = 0,3$ пространственная группа изменяется из орторомбической $Fm\bar{m}m$ в тетрагональную $I4/m\bar{m}m$. Замещение никеля в умеренных количествах приводит к улучшению термомеханических свойств материалов, при этом значения ТКЛР составляют $13,0 \cdot 10^{-6}$, $12,7 \cdot 10^{-6}$, $13,0 \cdot 10^{-6}$ и $13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0; 0,1; 0,2$ и $0,3$, соответственно. Кроме того, у допированных составов не наблюдается резкого изменения ТКЛР при температурах около 350°C , предположительно связанного с протеканием фазового перехода. Выявлено, что медьсодержащие электроды демонстрируют несколько большие значения поляризационных сопротивлений, измеренных для симметричных ячеек на основе церато-цирконата бария. При 650°C эти значения составили $0,85; 1,76; 1,91$ и $3,56 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ для образцов $x = 0; 0,1; 0,2;$

0,3. Можно заключить, что, несмотря на некоторое снижение электрохимической активности электродных материалов, допирование медью в небольших количествах ($x = 0,1$) может рассматриваться как приемлемое направление для достижения компромисса между термомеханическими и электрохимическими характеристиками.

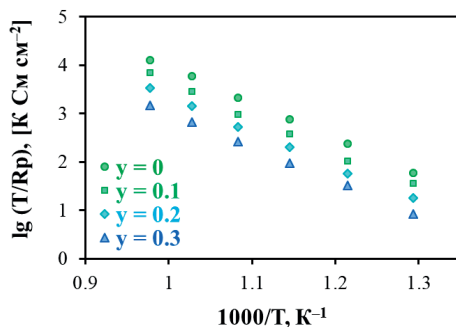


Рис. 1. Поляризационные сопротивления симметричных ячеек с электродами составов $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ и электролитом $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

**Электрохимическая активность
немодифицированных и инфильтрированных
электродов на основе BaFeO_3 для использования
в протонно-керамических топливных элементах***

Л. Р. Тарутина^{1,2}, А. В. Касьянова^{1,2}, Г. Н. Старостин^{1,2},
И. А. Звонарева^{1,2}, Г. К. Вдовин¹, Д. А. Медведев^{1,2}

¹ *Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук*

² *Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) на основе кислородных или протонпроводящих электролитов были предложены в качестве возможного решения проблем создания экологически безопасных и высокоэффективных устройств преобразования энергии благодаря их способности преобразовывать широкий спектр топлива различной чистоты, высокой энергоэффективности и отсутствию вредных выбросов. Использование протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ) рассматривается как эффективный способ снизить рабочую температуру до 500–800 °С, позволяя свести к минимуму эффект от деградационных процессов, без значительного увеличения общего сопротивления электрохимических элементов.

Сложные оксиды на основе BaFeO_3 являются перспективной альтернативой широко изученным катодам благодаря их удовлетворительной электропроводности и значениям коэффициентов термического расширения, близким к значениям популярных протонных электролитов на основе церато-цирконатов бария. Однако электрохимические характеристики материалов на основе феррита бария требуют дополнительной оптимизации, например путем модификации структуры электрода при помощи инфильтрации наночастицами электрохимически активных оксидных частиц.

* Благодарности: работа выполнена при поддержке стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам, No СП-210.2022.1.

В настоящей работе сложные оксиды состава $\text{BaFe}_x\text{Ce}_{0,7-x}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ рассматриваются в качестве воздушных электродов ПКТЭ. Целью работы было исследование и модификация электрохимических характеристик электродов $\text{BaFe}_x\text{Ce}_{0,7-x}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ для ПКТЭ посредством внедрения наночастиц PrO_x в их структуру.

Электролит состава $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и электроды $\text{BaFe}_x\text{Ce}_{0,7-x}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,5-0,7$) были получены методом цитрат-нитратного синтеза. Электролитный порошок использовали для формирования плотных электролитных пластин с целью дальнейших электрохимических исследований на симметричных ячейках состава $\text{BFCZYx|BCZYy|BFCZYx}$. Этот же электролит был использован для получения полуэлемента состава несущий анод|функциональный анод|электролит. Воздушный электрод как на симметричных ячейках, так и на полуэлементах формировали при помощи метода аэрографии. Электроактивацию припеченных электродов проводили путем их инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима. Поляризационные сопротивления электродов симметричных ячеек, так же как и электрохимические характеристики единичных ПКТЭ, были измерены методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Результаты ЭИС для ячеек симметричной геометрии свидетельствуют о благоприятном влиянии инфильтрации на уровень поляризационного сопротивления электродов, приводя к его снижению во всем диапазоне концентраций железа. Наблюдаемое снижение поляризационного сопротивления при 750°C составляет приблизительно 93, 50 и 27 % для $x = 0,5, 0,6$ и $0,7$ соответственно. Так как $\text{BCZYF}_{0,5}$, $\text{BCZYF}_{0,6}$ и $\text{BCZYF}_{0,7}$ являются смешанными ионно-электронными проводниками, в которых ионная и электронная проводимости увеличиваются с ростом концентрации железа, можно сделать вывод, что чем ниже исходный уровень ионно-электронной проводимости материала исследуемых электродов, тем более выраженное положительное влияние оказывает инфильтрация на их поляризационные характеристики, улучшая скоростьопределяющие стадии.

Электрод с $x = 0,6$ сочетает приемлемую устойчивость поляризационных характеристик до и после электроактивации, поэтому

он был использован в качестве катода единичного ПКТЭ. Электрохимические характеристики ячейки исследовали при 550–750 °С. Максимальная достигнутая удельная мощность при температуре 700 °С составила 250 мВт · см⁻². Экспериментально полученные напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) составляют 1,12 и 1,02 В (при 550 и 750 °С соответственно), теоретически рассчитанные НРЦ при тех же температурах составляют 1,14 и 1,11 В. Так как слой электролита единичного ПКТЭ имеет газоплотную микроструктуру, разница в этих значениях может быть объяснена за счет электронно-дырочного транспорта в электролите.

Парциальные сопротивления электрохимической ячейки ПКТЭ с модифицированным электродом были получены методом эквивалентных схем. Установлено, что омическое сопротивление определяет общее сопротивление ячейки при температурах выше 600 °С, свидетельствуя о том, что транспортные свойства электролита ограничивают производительность представленного ПКТЭ. Тем не менее отмечено увеличение мощностных характеристик единичного ПКТЭ с активированным катодом BCZYF0.6 по сравнению с ПКТЭ с неактивированным воздушным электродом того же состава. Это позволяет рассматривать описанный метод инфильтрации как простой и доступный способ улучшения электрохимических характеристик.

Кинетические закономерности реакции выделения водорода на дисилициде молибдена в растворах серной кислоты

В. В. Третьякова, В. В. Пантелеева
*Пермский государственный национальный
исследовательский университет*

Реакция выделения водорода (р. в. в.) — это электрокаталитический процесс, который имеет значительный интерес в связи с его применимостью в различных промышленных отраслях. Количество исследований, посвященных изучению тех или иных материалов

в качестве катализаторов р. в. в., экспоненциально растет [1–3]. Несмотря на большой прикладной интерес к данной теме, имеется недостаточно фундаментальных исследований, цель которых дать представление о поведении перспективных электрокатализаторов. Для прогнозирования и управления процессом необходим систематический подход к изучению кинетических закономерностей р. в. в., на которые влияет ряд факторов, таких как материал электрода, его структура, состояние поверхности, природа и состав электролита и др. [4]. Данная реакция также может быть осложнена наводороживанием, гидридообразованием, поверхностной диффузией и др. К материалам, используемым в качестве катализаторов, предъявляется ряд требований: относительно низкое перенапряжение выделения водорода, хорошая химическая и электрохимическая стабильность, стойкость к действию ядов, низкая стоимость и простота их изготовления [5]. Рядом авторов было показано, что силициды переходных металлов отвечают данным условиям [6–8].

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетических закономерностей реакции выделения водорода на MoSi_2 -электроде в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,5 - x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0,5; 0,35; 0,2$).

Материал электрода представлен дисилицидом молибдена (MoSi_2), который получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковых оксида молибдена квалификации «ч. д. а.» и кремния марки КР-0 в смеси с алюминием в атмосфере аргона под давлением газа 5 МПа. Исследования проведены в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,5 - x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0,5; 0,35; 0,2$), приготовленных на основе деионизованной воды (удельное сопротивление воды — 18,2 Мом · см, содержание органического углерода — 4 мкг/л) и реактивов H_2SO_4 и Na_2SO_4 квалификации «х. ч.».

На катодных поляризационных кривых MoSi_2 -электрода в изученных растворах наблюдается наличие тафелевского участка с наклоном, равным $\sim -0,073 \text{ В}$. Перенапряжение выделения водорода при $i = 1 \text{ А/см}^2$ составляет $\sim -0,50 \text{ В}$. Таким образом, можно заключить, что MoSi_2 в растворах серной кислоты относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода

и является перспективным для электролитического получения водорода. Спектры импеданса MoSi_2 -электрода при потенциалах тафелевской области во всех изученных растворах представляют собой емкостную полуокружность со смещенным центром, который располагается ниже оси действительной составляющей импеданса; на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока полуокружности соответствует несимметричный максимум. Данные полуокружности, по-видимому, состоят не менее чем из двух перекрывающихся емкостных дуг, что указывает на стадийность характера р. в. в. Из поляризационных и импедансных измерений следует, что для р. в. в. на MoSi_2 -электроде в исследованных растворах серной кислоты наблюдается выполнение механизма разряд — рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при логарифмической изотерме Темкина для адсорбированного атомарного водорода; процесс осложнен реакцией абсорбции атомарного водорода, протекающей в твердофазно-диффузионном режиме.

Список источников

1. *Eftekhari A.* Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, № 16. P. 11053–11077.
2. *Durovic M., Hnat J., Bouzek K.* Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review // Journal of Power Sources. 2021. Vol. 493. P. 229708.
3. *Verma J., Goel S.* Cost-effective electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions (HER): Challenges and Prospects // International Journal of Hydrogen Energy. 2022.
4. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 12, № 4. С. 337–347.
5. *Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G.* Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions — A Review // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, № 1. P. 256–274.
6. *Vijh A. K., Belanger G., Jacques R.* Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. Vol. 15, No. 11. P. 789–794.

7. Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / S. Wirth, F. Harnisch, M. Weinmann et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 126. P. 225–230.

8. Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите / В. В. Пантелеева, Г. А. Симонов, А. Б. Шеин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 2. С. 256–264.

Влияние обработки осадков гидроксида циркония на свойства керамики

М. И. Тюшняков, М. А. Машковцев
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Одним из перспективных направлений решения проблем обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях, являются топливные элементы (ТЭ) [1]. Топливные элементы представляют собой устройства для превращения энергии топлива в электрическую энергию и частично в теплоту без использования процесса его сжигания. Существует множество видов ТЭ, но наиболее перспективными являются твердооксидные топливные элементы. Преимущества твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в том, что они не нуждаются в дорогом катализаторе (платине) и могут работать на многих видах топлива. В качестве электролита в ТОТЭ может применяться керамика на основе диоксида циркония.

Целью данной работы является исследование влияния промывки и гидротермальной обработки гидратированного диоксида циркония на свойства керамических изделий на основе диоксида циркония.

Порошки для прессования были синтезированы методом контролируемого двухструйного осаждения. Осаждение проводили в стеклянном реакторе при комнатной температуре при постоян-

ном перемешивании со скоростью 300 об./мин. верхнеприводной мешалкой. Значение рН-осаждения поддерживали на постоянных уровнях от 3 до 8 с шагом в 1 единицу. По окончании осаждения полученные осадки гидратированного диоксида циркония фильтровали на нутч-фильтре сушили при температуре 40 °С и затем обжигали при 800 °С.

Часть образцов гидратированного диоксида циркония после осаждения подвергали дополнительной промывке. Суспензию фильтровали на нутч-фильтре, затем влажный осадок репульпировали в водном растворе аммиака со значением рН не ниже 8 единиц, после чего снова фильтровали. После промывки осадки подвергали гидротермальной обработке. В дальнейшем порошки подвергали распылительной сушке при температуре 180–200 °С. В дальнейшем порошки были спрессованы методом холодного одноосного прессования в прямоугольной пресс-форме при давлении 35 МПа, с последующим спеканием керамики при температуре 1350 °С.

Значение удельной поверхности порошков оказывает наиболее значимое влияние на плотность изготовленной керамики, для образцов, полученных при рН 3 и 5 без обработки, находится на уровне 40 МПа, твердость — 46–76 (HV_{10}), а для образца, полученного при рН 8 без обработки, прочность — 80 МПа и твердость — 311 (HV_{10}). Прочность образцов, полученных при рН 3 и 5 после обработки, находится на уровне 110–275 Мпа, твердость — 300–691 (HV_{10}), а для образцы, полученного при рН 8 после обработки, прочность — 235 Мпа и твердость 977 (HV_{10}).

Такие значения параметров, характеризующих механические свойства полученной керамики, согласуются со значениями удельной поверхности порошков, что позволяет сделать вывод, что высокое значение удельной поверхности порошков и поры цилиндрической формы способствуют получению более плотной и прочной керамики.

Как видно на графиках, представленных на рис. 1, промывка и гидротермальная обработка гидратированного оксида циркония после осаждения позволяет существенно повысить удельную поверхность образцов гидратированного диоксида циркония и отно-

сительную плотность керамики, полученной из синтезированных порошков.

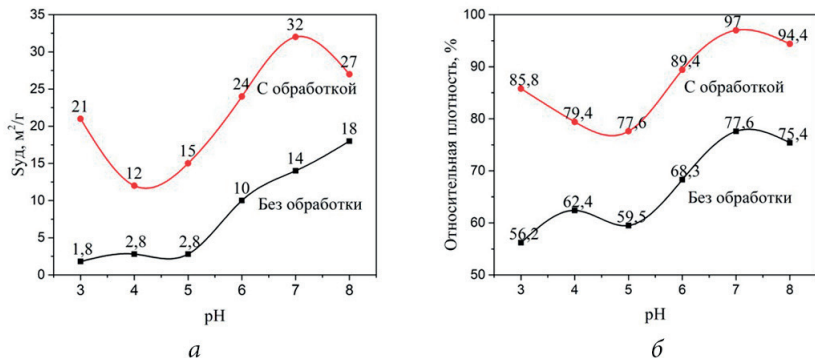


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошков ZrO₂ осаждения (а) и относительной плотности керамики (б) от pH-осаждения гидратированного оксида циркония с последующей обработкой и без

Список источников

1. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М. : Издательство МЭИ, 2005. 280 с.

.....
**Жидкофазный синтез и физико-химические
свойства нанопорошков состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-\delta}$
($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) и электродолитных
материалов на их основе***
.....

Н. Р. Локтюшкин¹, Н. В. Фараонов¹,
М. В. Калинина², С. В. Мякин¹

¹Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

²Институт химии силикатов

им. И. В. Гребеницкова Российской академии наук
.....

В настоящее время по-прежнему актуальной является проблема развития альтернативной, водородной энергетики. Решение данной проблемы открывает путь к получению «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию новых генераторов энергии — твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

На данный момент при создании твердых электролитов для ТОТЭ, работающих в среднетемпературном диапазоне (400–800 °С), часто используется диоксид церия, допированный оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ). Наиболее хорошо изучены электролитные материалы в системах $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Особый интерес в качестве твердооксидного электролита для ТОТЭ представляют материалы, имеющие высокие значения электропроводности и оптимальный уровень ионной проводимости, например керамика в системе $\text{CeO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$.

Синтез ксерогелей, порошков и керамических материалов состава $(\text{CeO}_2)_{(1-x)}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ и $0,20$) осуществлялся методом совместного осаждения гидроксидов с последующей заморозкой. Раствором гидрата аммония (~1 М) осаждали гидроксиды из разбавленных растворов (~0,1 М) азотнокислых солей

* Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).

церия и диспрозия при поддержании $\text{pH} = 10$, подобранного методом pH -метрического титрования с учетом pH -осаждения каждого из гидроксидов ($\text{pH} = 8,3\text{--}9,8$ для $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{pH} = 6,8\text{--}8,8$ для $\text{Dy}(\text{OH})_3$). Осаждение проводили при тщательном перемешивании с минимальной скоростью. Полученный гелеобразный осадок гидроксидов фильтровали, а затем замораживали при $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч для дезагломерирования и сохранения высокой дисперсности соосажденного продукта в системе $\text{CeO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$. Полученные в результате сушки ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели затем подвергались термообработке ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Далее производилась консолидация полученных нанопорошков путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч), что позволило получить требуемые материалы, перспективные для применения в качестве оксидных электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

Показано, что полученные порошки-прекурсоры имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале 2–6 нм, общий объем пор в интервале 0,028–0,082 $\text{см}^3/\text{г}$, площадь удельной поверхности — 23–66 $\text{м}^2/\text{г}$. Полученные керамические материалы обладали высокой плотностью в интервале 6,96–5,95 $\text{г}/\text{см}^3$, низкой пористостью — 5–12 %.

Образцы, синтезированные методом соосаждения гидроксидов и содержащие 15 мол. % Dy_2O_3 , обладают наибольшей ионной проводимостью в диапазоне температур 500–700 $^\circ\text{C}$: $\sigma_{700\text{ }^\circ\text{C}} = 0,39 \cdot 10^{-2}\text{ См}/\text{см}$, числа ионного переноса $t_i = 0,85\text{--}0,73$ в интервале температур 300–700 $^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Полученные керамические наноматериалы по своим механическим и электротранспортным свойствам перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

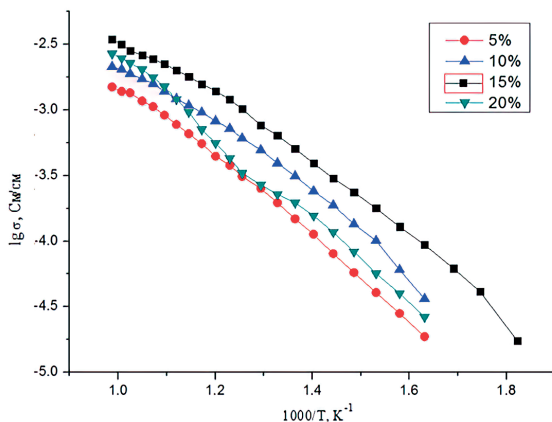


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава:
 $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$ — (●); $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (▲);
 $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$ (■); $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (▼)

.....
**Получение и физико-химическая аттестация
 Ва- и Sr-замещенных слоистых перовскитов
 на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$**

И. С. Федорова¹, Е. В. Абакумова²,
 А. О. Бедарькова^{1,2}, Н. А. Тарасова^{1,2}, И. Е. Анимица^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

Водородная энергетика — актуальная и высокотехнологичная отрасль энергетики. Разработка электрохимических устройств, создание сложнooksидных соединений, обладающих протонной проводимостью, — все это задачи, которые решают исследователи данного направления. Топливные элементы занимают особое место в области альтернативных источников энергии. Для их работы

необходимо создание новых материалов, которые будут характеризоваться определенным набором функциональных свойств.

Протонпроводящий электролит является неотъемлемой частью твердооксидных топливных элементов. Поиск новых соединений с разными вариантами кристаллической структуры (блочно-слоевые структуры) дает новые пути развития данного класса материалов, а также энергетической отрасли в целом. На данный момент перспективными соединениями считаются допированные сложные оксиды на основе $BaLa_2In_2O_7$.

Структура кристаллов изучаемых в работе соединений, основой которых стал сложный оксид $BaLa_2In_2O_7$, состоит из чередования солевых слоев, содержащих атомы лантана (координационное число 9) и кислорода, и перовскитных блоков. Каждый блок, в свою очередь, имеет два слоя октаэдров $[InO_6]$. Атомы бария располагаются в межоктаэдрическом пространстве в перовскитных блоках и характеризуются координационным числом 12.

В настоящей работе впервые получены Sr- и Ba-замещенные сложные оксиды на основе $BaLa_2In_2O_7$, изучены их структура, процессы гидратации и транспортные свойства. Синтез образцов проводился твердофазным методом. Рентгенографически подтверждена однофазность полученных образцов. Способность к диссоциативному поглощению молекул воды из газовой фазы была подтверждена методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. Электрические свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии. Исследования выполнялись в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для вычленения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной).

Когенерационная установка, работающая на продуктах дегидрирования этанола

К. М. Халяпов, С. Е. Щеклеин, А. М. Дубинин

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

В описываемой энергетической установке отсутствует реактор для воздушной или паровой конверсии этанола с целью получения синтез-газа.

Этанол на медном катализаторе подвергается дегидрированию (отщепление водорода от этанола). Водород используется для производства электрической энергии в электрохимическом генераторе, а образующаяся в этом процессе окись этилена направляется в водогрейный котел для нагрева сетевой воды, используемой для

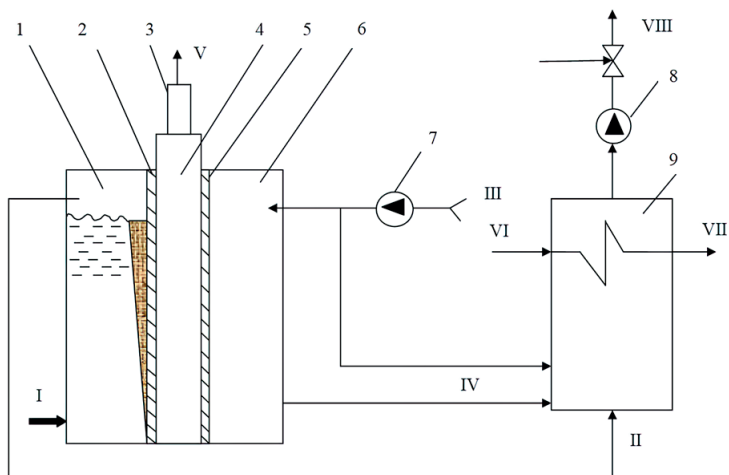


Рис. 1. Принципиальная схема энергетической установки:

- 1 — камера с этанолом; 2 — анод; 3 — инвертор; 4 — протонообменная мембрана; 5 — катод; 6 — камера окисления водорода; 7 — вентилятор; 8 — дымосос; 9 — водогрейный котел. I — ввод этанола; II — ввод окиси этилена; III — ввод воздуха; IV — вывод продуктов окисления водорода; V — вывод электрической энергии; VI — ввод сетевой воды; VII — вывод горячей сетевой воды; VIII — выход продуктов окисления

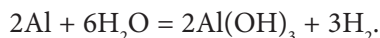
отопления и горячего водоснабжения потребителей. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Электрическая мощность 5 кВт, тепловая, отпускаемая в тепловые сети 9,54 кВт. Коэффициент использования топлива 51,5 %. Удельный расход условного топлива на производство электрической энергии — 0,131 кг у. т./кВт · ч., а тепловой энергии — 93 кг у. т./ГДж. Выработка электрической энергии на внешнем тепловом потреблении — 145 кВт · ч/ГДж. По удельным показателям энергоустановка немного уступает современным теплоэлектроцентралям, за исключением удельного расхода условного топлива на производство электрической энергии.

**Электрохимический генератор на базе
твердооксидного топливного элемента
и алюмоводородного реактора
для производства водорода**

К. М. Халяпов, С. Е. Щеклеин,
А. М. Дубинин, О. В. Баранова
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Описана когенерационная энергетическая установка на основе твердооксидного топливного элемента с алюмоводородным реактором, в котором водород получается из алюминия и воды в присутствии щелочи. В основе разработки алюмоводородного микрогенератора [1] лежит реакция:



По стехиометрии реакции на 1 г алюминия требуется 2 г воды. На самом деле закладывается большее количество воды 1 : 4. Экспериментально показано, что 5 % воды уносится с водородом, 50 % идет на реакцию и 45 % воды впитывается в продукты реакции. Водород очищается от пара.

Температурный режим поддерживается выделением теплоты в процессе экзотермической реакции. Средняя температура составляет 50 °С. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ находит применение в качестве адсорбента. В реактор закладывается 1 г алюминия и 4 мл дистиллированной воды. Скорость выделения водорода — 15 мл/мин. Энергоемкость регулировалась количеством закладываемого алюминия. Удельная энергоемкость установки 270 Вт · ч/кг алюминия. На рис. 1 показана принципиальная схема энергетической установки.

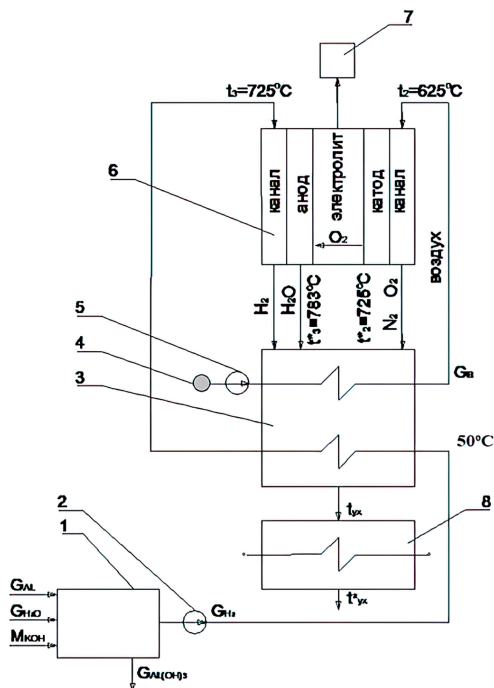


Рис. 1. Принципиальная схема энергетической установки:

- 1 — алюмоводородный реактор; 2 — компрессор; 3 — котел-утилизатор; 4 — коллектор с воздухом; 5 — воздухоудвка; батарея ТЭЭ электрохимического генератора; 7 — потребитель электроэнергии; 8 — сетевой подогреватель G_{Al} — расход алюминия, кг/с; $G_{\text{H}_2\text{O}}$ — расход воды, кг/с; M_{KOH} — масса щелочи, кг; G_{B} — расход воздуха, кг/с; $G_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ — расход байерита, кг/с; G_{H_2} — расход водорода, кг/с

Коэффициент полезного действия такого реактора — 43,7 %. Коэффициент использования топлива в энергоустановке электрической мощностью 10 кВт равен 42,3 %. Электрический коэффициент полезного действия топливного элемента — 77,2 %, доля водорода, окисленного в аноде, — 80,5 %. Удельный расход условного топлива для производства электрической энергии — 0,283 кг у. т., а на производство тепловой энергии — 78,7 кг у. т./ГДж.

Удельные показатели выше в сравнении с такими же показателями для когенерационных энергетических установок, работающих на углеводородных топливах, но меньше, чем в энергетической системе России — 0,33 кг у. т./кВт · ч.

Список источников

1. Школьников Е. И. Алюмоводородные источники тока для портативных электрических устройств // Современная электроника. 2014. № 6. С. 26–29.

Применение российской малотоннажной технологии сжижения водорода для энергоснабжения изолированных территорий

С. Д. Чердынцева

*Российский государственный университет нефти и газа
им. И. М. Губкина.*

По данным аналитического центра при Правительстве РФ, установленная мощность дизельных электростанций на изолированных территориях России превышает 1 ГВт [1]. Из-за сложной логистики стоимость дизельного топлива часто превышает 100 тыс. рублей за тонну, а стоимость электроэнергии достигает 2500 рублей за кВт · ч. К тому же дизельное топливо отличается низкой экологичностью, а его разливы способны вызвать локальные экологические катастрофы. Развитие автономной выработки тепла

и электроэнергии позволяет повысить экологичность и надежность энергоснабжения, сделать его стоимость ниже.

Одним из вариантов развития локальных автономных энергосистем является производство электроэнергии на базе возобновляемых источников энергии (ВИЭ), ветряной и солнечной энергии, с установкой систем накопления энергии (СНЭ). В условиях Арктики солнечная энергия вырабатывается только в летнее время, электроэнергия ветра вырабатывается круглогодично, но (коэффициент использования установленной мощности не превышает 50 %). В качестве ресурса для хранения энергии и ее транспортировки в соседние поселения локальной энергосистемы может выступать водород, в том числе и в криогенном виде. Водород может позволить полностью заменить дизельное топливо при выработке электроэнергии, в то время как альтернативные литий-ионные накопители более пригодны для сглаживания суточной неравномерности и мгновенных скачков. На производство водорода и на его сжижение идет электроэнергия, получаемая в моменты превышения ее выработки над спросом.

Автором предложена технология малотоннажного производства сжиженного водорода. Установка по сжижению водорода (рис. 1) состоит из трех контуров охлаждения. Первый контур — контур азота, служащий для снижения температуры водорода ниже температуры инверсии, второй контур — контур гелия. Но, учитывая тот факт, что гелий, как и водород, обладает низкой температурой инверсии, то перед дросселированием его тоже необходимо охладить ниже температуры инверсии, для этого используется третий контур — контур CO_2 .

Особенностью технологии является ставка на производимые в России природные хладагенты (азот, гелий, углекислый газ), характеризующиеся низким углеродным следом. Что касается CO_2 , то технология позволяет использовать часть уловленного углекислого газа, что тоже позитивно отражается на углеродных выбросах.

Одним из проектов, где планируется использование технологии сжижения водорода, является арктическая станция «Снежинка», проект которой прошел Главгосэкспертизу весной 2023 года.

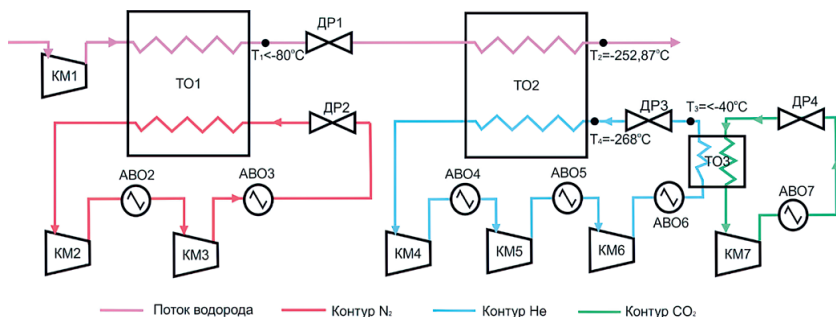


Рис. 1. Установка по сжижению водорода

Список источников

1. Аналитический центр при Правительстве РФ. URL: <https://ac.gov.ru/> (дата обращения: 18.04.2023).

Синтез и физико-химические свойства слоистых перовскитов $\text{BaLa}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}$) и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$)^{*}

П. В. Черемисина, Е. В. Абакумова,
 А. О. Бедарькова, Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица
*Уральский федеральный университет
 им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

В настоящее время протонные проводники имеют высокую практическую значимость и широкую область применения, например в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Это обуславливает активные исследования в области разработки новых керамических материалов с высоким уровнем протонной проводимости. Заметим, что использование протонных проводников в ТОТЭ по сравнению с кислородно-ион-

^{*} Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-79-10003.

ными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочей температуры и повышение эффективности ТОТЭ.

Большинство протонпроводящих сложных оксидов имеют структуру перовскита ABO_3 или производную от нее. В таких структурах перенос протона обеспечивается диссоциативным поглощением воды из газовой фазы в кристаллическую решетку твердого оксида. Блочно-слоевая структура соединений Раддлсдена — Поппера содержит солевые блоки $[A, A'-O]$, разделяющие октаэдры $[BO_6]$ перовскитных слоев $[A_{3/4}A'_{1/4}B'O_4]$, что приводит к появлению межслоевого пространства. При обработке во влажной атмосфере в структуре данных фаз формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости.

Для сложных оксидов данной структуры ранее было показано, что при введении допанта в катионные подрешетки La и In увеличивается межслоевое расстояние, что приводит к росту водопоглощения, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию протонов в структуре. В конечном счете это допирование приводит к увеличению показателей электропроводности. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в частности, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды на настоящий момент еще не установлены.

Целью данной работы было установить влияние природы допанта на значение проводимости.

**Сложные оксиды $Ba_3(InM_2)O_{7,5}$ (M — Al, Ga):
синтез, исследование электрических свойств
и химической стабильности во влажной атмосфере**

В. А. Черепанова, Н. А. Кочетова
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Изучение высоко- и среднетемпературного протонного переноса в сложных оксидах является одним из приоритетных направлений химии твердого тела. Интерес обусловлен возможностью практи-

ческого применения протонных проводников в качестве функциональных материалов электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, электролизеров, датчиков парциального давления газов и др.

Сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой, некомплектные по кислородной подрешетке, в водосодержащей атмосфере способны к диссоциативному внедрению молекул воды и проявлению протонной проводимости. В работах последних лет на предмет протонной проводимости исследованы фазы типа $Ba_3(RM_2)O_{7,5}$ (R — редкоземельный элемент, M — Al, Ga), которые характеризуются особым типом структуры, где, помимо вакантных кислородных позиций, содержатся слои конденсированных полиэдров $[M_2O_7]$ [1; 2]. Изоструктурные данным фазам сложные оксиды, содержащие в позиции R , вместо редкоземельного элемента, ионы индия, в литературе не описаны, но могут также быть интересны с точки зрения проявления протонного переноса.

Целью настоящего исследования было проведение синтеза, изучение электрических и термических свойств сложных оксидов $Ba_3(InM_2)O_{7,5}$ (M — Al, Ga).

Образцы были получены твердофазным методом синтеза из $BaCO_3$, In_2O_3 , Ga_2O_3 , либо Al_2O_3 при ступенчатом нагревании в температурном интервале от 800 до 1200 °С. Методом РФА (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония) был изучен фазовый состав образцов. Установлено, что Al-содержащий образец заданного состава получить однофазным не удалось. Ga-содержащий образец был получен однофазным, он изоструктурен фазам типа $Ba_3(RM_2)O_{7,5}$, характеризуется моноклинной симметрией (пр. гр $P/2c$), параметры элементарной ячейки: $a = 7,942(1) \text{ \AA}$, $b = 5,868(5) \text{ \AA}$, $c = 18,201(6) \text{ \AA}$, $b = 91,52(9)^\circ$.

Изучение морфологии образца $Ba_3InGa_2O_{7,5}$ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (VEGA3, TESCAN, Чехия). Было установлено, что зерна полученного порошка представлены достаточно крупными агломератами размером ~ 20 мкм, состоящими из более мелких частиц ~1–5 мкм. На СЭМ-изображении не было обнаружено примесных фаз, что подтверждает однофазность образца.

Электрические свойства образца исследовали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при $1-10^6$ Гц в интервале $200-900$ °С в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Установлено, что при увеличении влажности атмосферы общая электропроводность образца значительно возрастает, разница в значениях при 500 °С составляет около полутора порядков величины. При повторном измерении электропроводности в режиме нагрева от 500 °С и повторного охлаждения, значения электропроводности воспроизводятся. Однако при обработке ниже $450-500$ °С в атмосфере с высоким $p_{\text{H}_2\text{O}}$ на зависимости электропроводности наблюдаются максимумы, свидетельствующие о гидролизном разложении.

Процесс гидролизного разложения был подтвержден методом синхронного термического анализа (409 PC analyzer, Netzsch, Германия). Установлено, что образец, предварительно обработанный во влажной атмосфере, при нагреве теряет массу, что, согласно данным масс-спектрологии, связано с выходом воды. Общее количество воды велико, превышает 1 моль H_2O на формульную единицу состава. Удаление воды протекает в несколько ступеней, отражающих разложение гидроксидных фаз.

Из данных рентгенофазового анализа и СЕМ-изображений образца, обработанного во влажных условиях, был установлен характер взаимодействия с парами воды и формирующиеся в ходе разложения фазы: BaGa_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для исследования типа проводимости сложного оксида $\text{Ba}_3(\text{InGa}_2)\text{O}_{7,5}$ были проведены измерения общей электропроводности при вариации парциального давления кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}-0,68$ атм. (Zirconia-M, Россия) в температурном интервале $500-900$ °С в сухой и влажной атмосферах. На основании полученных данных была проведена дифференциация общей электропроводности на составляющие, а также проведен расчет вкладов парциальных проводимостей и чисел переноса.

Таким образом, исследованный в настоящей работе сложный оксид стабилен во влажной атмосфере при температурах выше 500 °С, в области $500-900$ °С проявляет протонный перенос.

Список источников

1. Oxide ion conductivity, proton conductivity, and phase transitions in perovskite-derived $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{YGa}_2\text{O}_{7.5}$, $0 \leq x \leq 3$ materials / A. Fuller, J. Murrell, D. Blom et al. // J. Chem. Mater. 2022. Vol. 34, № 4. P. 3185–3196.

2. Fuller A., Blom D., Vogt Th. Oxide ion and proton conductivity in a family of highly oxygen deficient perovskite derivatives // J. Am. Chem. 2022. Vol. 144, № 4. P. 615–624.

Исследование каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения кислорода с помощью импедансной спектроскопии*

Е. А. Черепанова, А. Д. Терещенко, В. С. Никитин

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Одним из способов получения водорода является щелочной электролиз воды, также сопровождающийся выделением кислорода. Эти реакции протекают при очень высоких перенапряжениях, поэтому для снижения энергозатрат широко используются электроды с высокоразвитой поверхностью. К таким каталитически активным материалам относятся никелевые пены, которые в дальнейшем могут служить носителями как катодных, так и анодных катализаторов.

Целью данной работы была оценка эффективности использования электролитических никелевых пен для снижения анодного перенапряжения при щелочном электролизе воды с помощью импедансной спектроскопии.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых предварительно наносили слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса ($250 \text{ г/л NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 г/л

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030»).

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3) при плотности тока 0,015 А/см². Рабочая площадь поверхности была равна 0,84 см².

Пены никеля осаждали из хлоридного раствора 0,2 М NiCl_2 , 2 М NH_4Cl (рН = 3,2) [1] при температуре 25 °С и плотности тока 0,3 А/см² в течение 5, 10 и 15 минут. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину. Ток задавали при помощи электрохимической станции Solartron 1280С.

Для оценки каталитических свойств пен снимали импедансные спектры в растворе 1 М NaOH с амплитудой входного сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 1000 до 0,01 Гц. Импедансные характеристики полученных пен сравнивали со свойствами гладкого никелевого покрытия. Рабочим электродом была никелевая пена, вспомогательным электродом — платиновая пластина, электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод, опущенный в насыщенный раствор KCl. Импедансные спектры обрабатывали в программе ZView для определения сопротивления поляризации и реальной площади поверхности никелевых пен.

Для фитинга импедансных спектров была использована эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора $R_{p-ра}$ и элемента постоянной фазы CPE, соединенного параллельно с сопротивлением переноса заряда R_n . Элемент CPE позволяет учесть распределение емкости двойного слоя на пористой поверхности электрода.

Анализ импедансных спектров показал, что использование никелевых пен в качестве электродов при щелочном электролизе позволяет снизить сопротивление поляризации R_n (табл. 1) по сравнению с гладким никелевым покрытием.

Площадь поверхности никелевых пен S рассчитывали как отношение усредненной (C_{dc}) и удельной емкости двойного электрического слоя ($C_{dc, уд}$).

C_{dc} находили по параметрам эквивалентной схемы, используя формулу [2]:

$$C_{dc} = \left(\frac{T}{\left(1/R_{p-ра} + 1/R_n\right)^{1-p}} \right)^{1/p} \quad (1)$$

Таблица 1

Результаты подбора параметров эквивалентной схемы

t , мин	0	5	10	15
R_{p-pa} , Ом	1,93	0,59	0,18	0,40
R_n , Ом	5750	4353	2174	4557
T	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
p	0,76	0,94	0,94	0,94
$C_{дс}$, Ф	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$8,74 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
S , см ²	0,84	43,5	126,5	146,1

Здесь T — емкостной параметр СРЕ; p — экспоненциальный показатель СРЕ.

Удельную емкость определяли как отношение емкости двойного слоя на гладком никелевом электроде к его рабочей площади поверхности: $C_{дс, уд} = 6,9 \cdot 10^{-6}$ Ф/см².

Таким образом, по результатам импедансной спектроскопии установлено, что сопротивление поляризации R_n на никелевых пенах существенно ниже, чем на гладком никелевом электроде, а площадь осадка растет с увеличением времени осаждения (табл. 1). Это облегчает протекание реакции выделения кислорода на никелевой пене и, как следствие, должно способствовать снижению анодного перенапряжения при электролизе воды.

Список источников

1. *Plowman B. J., Jones L. A., Bhargava S. K.* Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 4331–4346.
2. *Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A.* Impedance of porous Au based electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 572. P. 355–366.

Изготовление нержавеющей стали ферритного класса для производства стэков ТОТЭ и ТОЭ

П. А. Чугунов¹, М. В. Ерпалов^{1,2}, Д. И. Давыдов²,
М. Ю. Горшков¹, В. А. Никонова^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

²Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

В последние годы большое внимание уделяется разработке суперсталей с повышенным содержанием Cr (22–28 %), Ni (24–28 %), Mo (4–8 %) и др. В особую группу следует выделить коррозионно-стойкие стали, в состав которых обязательно входит хром в количестве 12 и более (до 30) масс. %. Стали указанной группы разработаны специально для эксплуатации в особо агрессивных условиях, что характерно для электрохимических устройств, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (ТОЭ). В основном для производства интерконнекторов для ТОТЭ и ТОЭ используются стали марок Crofer 22 APU и Crofer H, содержат 22–24 % хрома и очищены от большинства нежелательных примесей ($C < 0,03 \%$). В качестве активных добавок содержат титан, марганец и лантан. В стали Crofer H для улучшения свойств добавлены ниобий и вольфрам. Наличие титана в составе Crofer 22 APU (H) приводит к связыванию остаточного углерода с образованием TiC, который снижает склонность к росту зерен. Марганец в составе приводит к образованию на поверхности стали шпинели $MnCr_2O_4$ которая представляет собой дополнительный барьерный слой, препятствующий диффузии хрома к поверхности.

Целью представленной работы является получение стали, аналога Crofer с необходимой коррозионной стойкостью, характеристиками температурного коэффициента линейного расширения и электропроводности, превосходящими зарубежный аналог.

Работа ведется на установке индукционно-вакуумного переплава «ЭлтерМ-С», исследования образцов на микроструктуру проводятся на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN MIRA III».

Химический состав определяется на эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo с использованием индуктивно-связанной плазмы.

В ходе работы разработана методика варки стали, получены образцы сплава, определены значения ТКЛР, выполнена оценка коррозионной стойкости в среде влажного воздуха, а также определена электропроводность оксидной пленки и химический состав полученного сплава.

График изменения массы в среде влажного воздуха и графики электросопротивления оксидной пленки полученного сплава (9–23) и зарубежного аналога (3–23, 8–23) представлен на рис. 1.

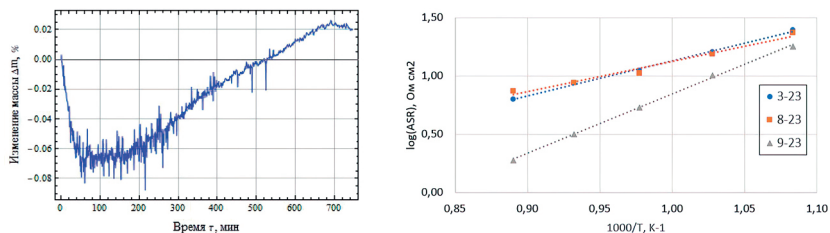


Рис. 1. График изменения массы в среде влажного воздуха и графики электросопротивления оксидной пленки полученного сплава (9–23) и зарубежного аналога (3–23, 8–23)

Твердые растворы галогенидов свинца-метиламмония как основа создания солнечных панелей нового поколения

**А. А. Шелестова, М. О. Мазурин, Д. С. Цветков,
В. В. Середа, И. Л. Иванов, Д. А. Малышкин, А. Ю. Зуев**
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Органо-неорганические галогениды со структурой перовскита являются одним из самых многообещающих направлений исследований в современной химии. Актуальность выбранной темы заключается в том, что гибридные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

рассматриваются как перспективные материалы для солнечной энергетики с эффективностью, сравнимой с коммерциализированными изделиями на основе кремния. Главной проблемой наиболее перспективных гибридных перовскитов является то, что они являются достаточно неустойчивыми соединениями и, как следствие, быстро разрушаются под действием тепла, света, кислорода воздуха и т. д. Один из способов стабилизации материалов — использование не чистых соединений, а твердых растворов замещения, в том числе по галогену. Однако для твердых растворов замещения не изучены многие аспекты, в частности термодинамические параметры, такие как энтальпии и энтропии образования, а также слабо изучены их структурные особенности.

Одной из важнейших термодинамических характеристик растворов является энтальпия смешения. Основным методом установления функциональной зависимости энтальпии смешения от состава твердого раствора является калориметрия растворения.

Целью данной работы является синтез, рентгенографическая аттестация и изучение теплот растворения, энтальпий смешения твердых растворов замещения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$.

Научная новизна полученных результатов состоит в исследовании термодинамики образования твердых растворов перовскитоподобных галогенидов свинца-метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ с шагом замещения 0,1 и расчете стандартных энтальпий смешения исследуемых твердых растворов.

В докладе представлены результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа твердых растворов, зависимость энтальпии растворения исследуемых соединений от мольной доли брома для части твердых растворов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, обсуждены результаты расчета концентрационной зависимости энтальпий смешения.

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы в дальнейшем для расчета других практически важных термодинамических свойств, например энергий Гиббса смешения, на основе которых возможно будет оценить термодинамическую устойчивость тех или иных твердых растворов, в том числе в условиях реальной эксплуатации данных соединений.

Фазовые равновесия кобальтита бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$

Р. Е. Яговитин, И. Л. Иванов, Д. А. Малышкин

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Кобальтиты щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств и могут быть использованы в качестве переносчиков кислорода. Физико-химические свойства многих кобальтитов значительно зависят от условий окружающей атмосферы, в частности от температуры T и парциального давления кислорода $p\text{O}_2$. Одной из важнейших характеристик кобальтитов является их кристаллическая структура. Так, согласно литературным источникам кобальтит бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ характеризуется наличием целого ряда фазовых переходов, однако систематическое изучение данных переходов не проводилось. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры кобальтита бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$.

Синтез образца кобальтита бария проводился методом классического твердофазного синтеза. Изучение фазовых переходов кобальтита бария при различных $p\text{O}_2$ проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием самодельного калориметра. Кристаллическая структура кобальтита бария была изучена методом высокотемпературной рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu, Япония), снабженного датчиком $p\text{O}_2$. Определение индекса δ в $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ при различных T и $p\text{O}_2$ было осуществлено методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов DунTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия).

Было выяснено, что кристаллическая структура кобальтита бария, охлажденного с 1373 до 298 К со скоростью 100 К/ч, может быть удовлетворительно описана гексагональной элементарной ячейкой с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами элементарной ячейки $a \sim 5,65 \text{ \AA}$ и $c \sim 28,58 \text{ \AA}$. Показано, что при нагревании в воздушной атмосфере кобальтит бария претерпевает два типа фазовых переходов — при температурах 1178 и 1243 К. Аналогич-

ные переходы наблюдаются и в других атмосферах ($p_{O_2} \neq 0,21$ атм). При понижении p_{O_2} наблюдается понижение температуры, при которой происходят фазовые переходы, что, по-видимому, связано с уменьшением содержания кислорода в кобальтите бария. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции показано, что в области температур $T > 1243$ К кобальтит бария имеет кубическую элементарную ячейку с пространственной группой $Rm\bar{3}m$ и параметром $a \sim 4,15$ Å. В температурном интервале 1178 К $< T < 1243$ К $BaCoO_{3-\delta}$ имеет гексагональную ячейку с пространственной группой $R\bar{3}m1$ и параметрами $a \sim 5,78$ Å и $c \sim 12,01$ Å. Интересно отметить, что переход кобальтита бария из пространственной группы $R\bar{3}m1$ в пространственную группу $Rm\bar{3}m$ в воздушной атмосфере сопровождается значительным изменением содержания кислорода в оксиде ($\Delta\delta \sim 0,4$).

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i> Ионный перенос в Ва- и Sr-замещенных слоистых перовскитах на основе $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	3
<i>Абдурахимова Р. К., Шмыгалев А. С., Туленин С. С., Суздальцев А. В.</i> Получение структур PbS/Si методом гидротермического осаждения: состав, структура и свойства.....	4
<i>Андреев Р. Д., Анимица И. Е.</i> Влияние индия на транспортные свойства гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	7
<i>Афюкин М. И., Магомедова М. В., Матевосян Д. В.</i> Энергетический анализ современных технологий получения водорода.....	9
<i>Баратов С. А., Тарутин А. П., Медведев Д. А.</i> Метод синтеза сложных оксидов на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ из низкотемпературных расплавов.....	12
<i>Буйначев С. В., Баженова Е. С., Сазонов И. М.</i> Влияние значения pH контролируемого двухструйного осаждения на свойства цирконата гадолиния.....	14
<i>Ваньшина П. А., Кудякова В. С., Сунцов А. Ю.</i> $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ как перспективный материал для систем термохимического хранения энергии.....	16
<i>Веринкина Е. М., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i> Протонная проводимость в новых содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$	18
<i>Габов А. Л., Пичкалева Д. А.</i> Изучение влияния деформации на катодное поведение Mg/Mg-Ni композитов.....	19
<i>Гарифуллин Н. А., Черемисина П. В., Абакумова Е. В., Тарасова Н. А.</i> Синтез и физико-химические свойства допированных перовскитов на основе CaZrO_3	20

<i>Гнатюк В. Д., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i>	
Протонный перенос в слоистом перовските $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$	21
<i>Горшков Л. В., Гевел Т. А., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П.</i>	
Получение сплошных кремниевых пленок из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$	23
<i>Гришин И. С., Смирнов Н. Н., Смирнова Д. Н.</i>	
Кремнийоксиглеродный адсорбент для удаления диоксида углерода при производстве водорода из природного газа.....	24
<i>Давлетбаев К. Г., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i>	
Протонный транспорт и ионная проводимость в празеодим- замещенном слоистом перовските на основе BaLaInO_4	27
<i>Давыдова М. В., Волкова Н. Е., Черепанов В. А.</i>	
Фазовое равновесие в системах $\text{PrO}_x - 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{CoO}) - \text{BaO}$	28
<i>Двинянинов А. А., Чеботарева Г. С.</i>	
Экологические перспективы получения H_2 из биогаза методом парового риформинга CH_4	30
<i>Дмитриев Д. С.</i>	
Электрохимический темплатный синтез электродных материалов для реакций выделения водорода и кислорода из воды.....	33
<i>Домашенков М. А., Буйначев С. В., Машковцев М. А.</i>	
Исследование процесса агрегации гидратированного оксида циркония с добавлением иттрия в ходе контролируемого осаждения при постоянном значении рН.....	36
<i>Егорова А. В., Белова К. Г., Анимица И. Е.</i>	
Формирование протонной проводимости в фазах $\text{LaZn}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$).....	38
<i>Еникеева В. И.</i>	
Экологический эффект от размещения плавучих АЭС в населенных пунктах Арктической зоны на примере города Дудинка (Красноярский край).....	40
<i>Ерпалов М. В., Никонорова В. А., Кучугуров А. В., Власова С. Г., Шардаков Н. Т.</i>	
Основные проблемы при разработке стеклогерметиков для ТОТЭ и ТОЭ.....	42

<i>Жуланова Т. Ю., Иванова А. С., Пикалова Е. Ю.</i>	
Электрохимические свойства электродных материалов на основе сложных оксидов со слоистой структурой $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($y = 0,0-0,4$).....	45
<i>Завиралова В. Д., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i>	
Протонный перенос в содопированных слоистых перовскитах на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$	47
<i>Исмагулов Д. Б., Машиковцев М. А.</i>	
Исследование влияния сульфат-ионов на размер частиц гидратированного диоксида циркония.....	49
<i>Карацуклова Р. Х., Кушхов Х. Б.</i>	
Электросинтез электрокаталитических материалов на основе нанокompозитов карбида вольфрама и углерода из галогенидно- карбонатно-вольфраматной расплавленной системы.....	51
<i>Кишева Ф. А., Кушхов Х. Б.</i>	
Электросинтез интерметаллидов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl	55
<i>Костров В. С., Шардаков Н. Т., Буимакин И. М.</i>	
Принципиальная оптическая схема установки для определения внутренних напряжений в композиционном материале «металл — стекло — керамика».....	58
<i>Кузнецова Е. С., Першина С. В., Власова С. Г.</i>	
Создание перспективных материалов на основе стекол для современной энергетики.....	60
<i>Кучугуров А. В., Шардаков Н. Т., Власова С. Г., Ерпалов М. В., Андреев Е. В., Михайлов Г. А., Никонорова В. А., Першина С. В.</i>	
Кристаллизация бесщелочных силикатных стекол для стеклогерметиков.....	61
<i>Лоскутов Р. Е., Потемкина А. Г., Стахеев С. Г.</i>	
Получение водородного топлива из коксового газа.....	63
<i>Матвеев А. В., Щеклеин С. Е., Дубинин А. М., Баранова О. В., Филлипенков В. А.</i>	
Использование продуктов пиролиза автомобильных шин для производства электрической энергии.....	66

<i>Маткин Д. Е., Медведев Д. А.</i>	
Композиты на основе $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ как перспективные электроды для твердооксидных электрохимических устройств.....	68
<i>Михайлов Г. А., Андреев Е. В., Кучугуров А. В., Ерпалов М. В., Никонорова В. А., Костров В. С., Власова С. Г., Шардаков Н. Т.</i>	
Синтез и свойства бесщелочных силикатных стекол для стеклогерметиков.....	69
<i>Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Меледин А. Ю.</i>	
Гидрирование непрелельных одноатомных спиртов на механохимически нанесенных никелевых катализаторах.....	71
<i>Никонорова В. А., Ерпалов М. В.</i>	
Применение оптической дилатометрии для исследования стекол.....	74
<i>Огорелков Д. А.</i>	
Использование полных диаграмм деформирования в разработке новых материалов.....	76
<i>Пачина С. П., Белова К. Г., Корона Д. В., Анимица И. Е.</i>	
Электрические свойства твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5,5}$	78
<i>Петриев И. С., Пушанкина П. Д., Андреев Г. А., Муханов М. А., Барышев М. Г.,</i>	
Синтез и исследование нанокристаллитов с неклассическим габитусом в процессах мембранного выделения водорода.....	81
<i>Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б.</i>	
Катодное выделение водорода на силицидах марганца в кислых сульфатных средах.....	83
<i>Пономарева А. С., Останин Н. И., Останина Т. Н.</i>	
Оценка наводороживания электролитических пен никеля при получении водорода щелочным электролизом.....	86
<i>Пьянков Д. Н., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е.</i>	
Синтез и физико-химические свойства слоистых перовскитов $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, полученных методом изовалентного допирования.....	89
<i>Решетов В. А., Шардаков Н. Т.</i>	
Разработка методики определения внутренних напряжений на границе «стеклопокрытие — керамическая подложка».....	90

<i>Руденко А. Е.</i>	
Направления декарбонизации в компаниях нефтегазового сектора.....	93
<i>Смелов А. О., Корона Д. В., Анимица И. Е.</i>	
Растворный и твердофазный синтез, исследование свойств перовскита на основе CeAlO_3	94
<i>Смирнов Д. В., Прозоров Д. А., Аффиневский А. В., Сальникова Н. А., Смирнов Е. П.</i>	
Изучение адсорбционных свойств катализаторов реакций с участием водорода с помощью метода химического обезводоуживания.....	96
<i>Смирнова Д. Н., Гришин И. С., Смирнов Н. Н.</i>	
Кремнийоксиглеродные адсорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты.....	99
<i>Соловьев Е. А., Эндерс П. Я., Султанов Т. П., Минзанова С. Т., Холин К. В.</i>	
Получение никельсодержащей наноструктурированной поверхности на стеклоглеродном электроде.....	101
<i>Солодовникова П. А., Харисова К. А., Маишкoвцев М. А.</i>	
Исследование свойств стабилизированного оксидом лантана оксида алюминия.....	103
<i>Старостин Г. Н., Звонарева И. А., Акоюн М. Т., Медведев Д. А.</i>	
Ионный, электронный и дырочный перенос в итрий-допированном станнате бария.....	104
<i>Тарутин А. П., Данилов Н. А., Медведев Д. А.</i>	
Совершенствование функциональных свойств электродов ТОТЭ на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с помощью допирования медью.....	107
<i>Тарутина Л. Р., Касьянова А. В., Старостин Г. Н., Звонарева И. А., Вдовин Г. К., Медведев Д. А.</i>	
Электрохимическая активность немодифицированных и инфильтрированных электродов на основе BaFeO_3 для использования в протонно-керамических топливных элементах.....	110
<i>Третьякова В. В., Пантелеева В. В.</i>	
Кинетические закономерности реакции выделения водорода на дисилициде молибдена в растворах серной кислоты.....	112

Тюшняков М. И., Машковцев М. А. Влияние обработки осадков гидроксида циркония на свойства керамики.....	115
Локтюшкин Н. Р., Фарафонов Н. В., Калинина М. В., Мякин С. В. Жидкофазный синтез и физико-химические свойства нанопорошков состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) и эдектролитных материалов на их основе.....	118
Федорова И. С., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е., Получение и физико-химическая аттестация Ва- и Sr- замещенных слоистых перовскитов на основе $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$	120
Халяпов К. М., Щеклеин С. Е., Дубинин А. М. Когенерационная установка, работающая на продуктах дегидрирования этанола.....	122
Халяпов К. М., Щеклеин С. Е., Дубинин А. М., Баранова О. В. Электрохимический генератор на базе твердооксидного топливного элемента и алюмоводородного реактора для производства водорода.....	123
Чердынцева С. Д. Применение российской малотоннажной технологии сжижения водорода для энергоснабжения изолированных территорий.....	125
Черемисина П. В., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е. Синтез и физико-химические свойства слоистых перовскитов $\text{BaLa}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}$) и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$).....	127
Черепанова В. А., Кочетова Н. А. Сложные оксиды $\text{Ba}_3(\text{InM}_2)\text{O}_{7,5}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$): синтез, исследование электрических свойств и химической стабильности во влажной атмосфере.....	128
Черепанова Е. А., Терещенко А. Д., Никитин В. С. Исследование каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения кислорода с помощью импедансной спектроскопии.....	131

<i>Чугунов П. А., Ерпалов М. В., Давыдов Д. И., Горшков М. Ю., Никонорова В. А.</i>	
Изготовление нержавеющей стали ферритного класса для производства стэков ТОТЭ и ТОЭ.....	134
<i>Шелестова А. А., Мазурин М. О., Цветков Д. С., Середа В. В., Иванов И. Л., Малышкин Д. А., Зувев А. Ю.</i>	
Твердые растворы галогенидов свинца- метиламмония как основа создания солнечных панелей нового поколения.....	135
<i>Яговитин Р. Е., Иванов И. Л., Малышкин Д. А.</i>	
Фазовые равновесия кобальтита бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$	137

Научное издание

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА СЕГОДНЯ

Тезисы докладов
первой молодежной научной конференции

Екатеринбург, 19 мая 2023 г.

Ответственный за выпуск *П. С. Першин*
Редактор *Е. Е. Крамаревская*
Корректор *Е. Е. Крамаревская*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

*Электронное сетевое издание
размещено в архиве УрФУ
<http://elar.urfu.ru>*

Подписано 18.07.2023. Формат 60 × 84 1/16.
Уч.-изд. л. 8,4. Объем данных 7,9 Мб.
Гарнитура Minion Pro.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-90-13, 358-93-22, 350-58-20
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>

