



Российский
научный
фонд



СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Новосибирск | Академгородок

28-30 | 11 | 2022

Вторая школа молодых ученых

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА: ПРОЦЕССЫ, МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ

вторая Школа молодых ученых
(Новосибирск, 28-30 ноября 2022 г.)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск
ИХТТМ СО РАН
2022

УДК 444.6

ББК 24.57

Э45

При поддержке:

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

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Ответственный редактор

канд. хим. наук *Е.В. Шубникова*

Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии
[Электронный ресурс] : вторая Школа молодых ученых : тезисы докладов
(Новосибирск, 28-30 ноября 2022 г.) / Институт химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения Российской академии наук ; отв. ред. Е. В.
Шубникова. - Новосибирск, 2022. – 117 с. – Режим доступа:
http://www.solid.nsc.ru/school2022/Book_of_Abstracts.pdf

ISBN 978-5-60449325-1-3

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

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

ISBN 978-5-60449325-1-3

© ИХТТМ СО

РАН, 2022

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

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

Основная проблематика школы:

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

Спонсоры конференции:



Российский
научный
фонд

Российский научный фонд

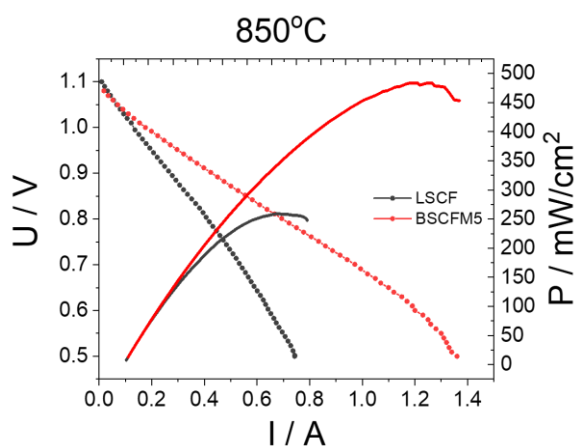
КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТОТЭ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИКИ

А.П. Немудрый

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

Эффективность работы твердооксидного топливного элемента во многом определяется способностью материала катода обмениваться с кислородом газовой фазы: восстанавливать молекулярный кислород до оксид-ионов (oxygen redaction reaction) и их доставкой к кислородпроводящему электролиту. Таким образом, поиск новых или модификация известных катодных материалов направлены на улучшение таких характеристик как увеличение скорости кислородного обмена на поверхности оксида и коэффициента диффузии оксид-ионов, что снижает поляризационные потери на катоде ТОТЭ. Важными характеристиками катодных материалов является устойчивость в атмосфере содержащей CO_2 и отсутствие фазовых превращений. На сегодняшний день лучшими функциональными свойствами обладают нестехиометрические кубические перовскиты на основе кобальтита и феррита стронция: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SC) и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SF). Для их целенаправленной модификации необходимо учитывать принадлежность кобальтита и феррита стронция (и их производных) к классу сегнетоэластиков, что предполагает двойникование в ходе фазовых превращений с изменением точечной симметрии.

В работе показано, что допирование перовскитов на основе SC и SF



высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) приводит к уменьшению размеров двойников до нанометров, размытию фазовых переходов, стабилизации катодных материалов в атмосфере CO_2 и улучшению обменных характеристик.

В результате микротрубчатые ТОТЭ (μ -ТОТЭ) с модифицированными катодами демонстрируют более высокие мощностные характеристики (рис. 1).

Рис. 1. Сравнение вольтамперных характеристик μ -ТОТЭ со стандартным катодным материалом LSCF и BSCF, модифицированным 5% катионами молибдена.

НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.В. Антипов

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

Быстрый прогресс в массовом применении металл-ионных аккумуляторов активизирует поиск новых электродных материалов для Na- и K-ионных аккумуляторов в качестве возможной альтернативы уже развитой литий-ионной технологии. Подобно литий-ионным интеркаляционным системам, смешанные оксиды и полианионные материалы на основе Na и K интенсивно исследуются в качестве потенциальных катодов с целью достижения высоких значений удельной энергии и мощности, стабильности при циклировании. Слоистые оксиды характеризуются большей объемной плотностью энергии, однако, полианионные материалы обычно демонстрируют лучшую циклическую и термическую стабильность и большую устойчивость к циклированию при высоких скоростях из-за ковалентно связанных структурных каркасов. Полианионные соединения также характеризуются большим разнообразием кристаллических структур, что значительно расширяет область поиска новых материалов с привлекательными для практического применения электрохимическими характеристиками. Дополнительные преимущества ожидаются от присутствия различных анионов (например, $(\text{PO}_4)^{3-}$ и F^-) в кристаллических структурах.

В настоящее время фторидо-фосфаты AMPO_4F ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M}=\text{V}$ и Ti) со структурами типа KTiOPO_4 (КТР) рассматриваются как перспективные катодные материалы для металл-ионных аккумуляторов, благодаря кристаллохимическим характеристикам каркаса MPO_4F , в котором одновременно реализуются высокая диффузионная подвижность катионов щелочных металлов и высокие значения потенциалов, соответствующих переходам $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ при интеркаляционных процессах. В настоящем докладе

будет представлен обзор исследований этих перспективных материалов с особым акцентом на взаимосвязь между химическим составом, условиями синтеза, особенностями кристаллической структуры и их электрохимическими свойствами.

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БАТАРЕЙ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ И ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.И. Бредихин

*ФГБУН Институт физики твердого тела РАН,
ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, 142432 e-mail: bredikh@issp.ac.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизные элементы (ТОЭлЭ) являются наиболее перспективными системами для производства электрической энергии и эффективного получения водорода, соответственно. Промышленное производство энергоустановок и электролизных установок невозможно без разработки и внедрения промышленных технологий изготовления их элементной базы. В докладе представлены разработки ИФТТ РАН в области разработки промышленной технологий:

- изготовления трехслойных мембран для ТОТЭ и ТОЭлЭ первого поколения на несущем электролите;
- изготовления двухслойных анодов для ТОТЭ и ТОЭлЭ второго поколения на несущем аноде;
- изготовления отечественной ферритной стали аналога Crofer 22 APU\$
- нанесения высокотемпературных стеклогерметиков для сборки батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ.

В работе рассмотрены особенности структуры и состава композиционных катодов и анодов ТОТЭ и ТОЭлЭ и представлены основные направления создания технологии изготовления электродов для батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТИОН-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОКСИДОВ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Н.В. Косова

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

Почти все известные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) имеют хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, в которой ионы лития и d-металлов занимают собственные структурные позиции. Материалы с разупорядоченной структурой ранее не рассматривались как кандидаты для катодов ЛИА из-за отсутствия диффузионных каналов, а также метастабильной природы многих разупорядоченных фаз. В последние годы повышенный интерес вызывает новый класс литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock-salt, DRX) состава $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$, в которой ионы Li и переходных металлов с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия лития происходит путем перескока от одного октаэдра к другому через промежуточную тетрапустоту (o-t-o диффузия) [1,2]. Для поддержания макроскопической миграции ионов Li диффузионные каналы должны образовывать перколяционную сеть. Необходимым условием транспорта лития в DRX является превышение содержания Li над M не менее чем на 10% (порог перколяции). Один тип M, имеющий электронную конфигурацию d^0 , повышает структурную устойчивость DRX, в то время как другой тип является электрохимически активным. Преимуществом DRX перед классическими упорядоченными катодными материалами является их высокая обратимая емкость (более 300 мАч/г), которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной $\text{TM}^{(n+1)+}/\text{TM}^{n+}$ (TM=Mn³⁺, Fe³⁺, Mo³⁺ и др.) и анионной O^{2-}/O^- редокс-пар.

В данной работе DRX оксиды на основе Mn³⁺, Nb⁵⁺(d^0) и Ti⁴⁺ (d^0) получали механохимически стимулированным твердофазным синтезом [3]. Использован комплексный подход для изучения их кристаллической и локальной структуры, морфологии и электрохимических свойств.

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

Список литературы

- [1] Lee J., Urban A., Li X., et al. // Science. – 2014. – V. 343. – P. 519.
- [2] Yabuuchi N. // Chem. Rec. – 2019. – V. 19. – P. 690.
- [3] Косова Н.В., Мищенко К.В., Подгорнова О.А. и др. // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – Стр. 366-372

НОВЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Р. Оганов

Сколковский Институт Науки и Технологий,

Большой бульвар, 30, стр. 1, Москва, 121205, e-mail: a.oganov@skoltech.ru

До середины 2000х гг. считалось, что кристаллические структуры невозможно предсказать. Это изменилось во многом благодаря созданию эволюционного алгоритма USPEX. Этот метод можно рассматривать как применение искусственного интеллекта, и позволяет легко предсказывать стабильные кристаллические структуры для заданного состава, предсказывать стабильные составы из заданных элементов, и предсказывать состав и структуру, соответствующие требуемым свойствам. В этом докладе я расскажу о следующем:

1. Об открытии новых химических явлений при высоких давлениях: прозрачный неметаллический натрий, контринтуитивные новые хлориды натрия, новые соединения гелия, предсказание и синтез новых рекордных высокотемпературных сверхпроводников, приближающихся к комнатной сверхпроводимости.

2. Недавнее расширение метода USPEX на конечные температуры, и первые результаты для планетообразующих фаз.

3. Новые коэволюционные методы - COPEX (для предсказания всех стабильных соединений в сложных системах) и Менделеевский поиск (для поиска фаз с оптимальными свойствами среди всех возможных соединений всех элементов).

Список литературы

Компьютерный дизайн новых материалов:

- Oganov A.R., Saleh G., Kvashnin A.G. (Editors). *Computational Materials Discovery*. Royal Society of Chemistry. ISBN: 978-1-78262-961-0. (2018).
- Oganov A.R., Pickard C.J., Zhu Q., Needs R.J. Structure prediction drives materials discovery // *Nature Rev. Mater.* – 2019. – V. 4. – P. 331-348.

Метод USPEX:

- Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 244704.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // Comp. Phys. Comm. – 2013. – V. 184. – P. 1172-1182.
- Kruglov I.A., Yanilkin A.V., Propad Y., Oganov A.R. // Crystal structure prediction at finite temperatures // Submitted. – 2021.

Коэволюционные методы:

- Liu X., Niu H., Oganov A.R. COPEX: co-evolutionary crystal structure prediction algorithm for complex systems // NPJ Comput. Mater. – 2021. – V. 7. – P. 199.
- Allahyari Z., Oganov A.R. Coevolutionary search for optimal materials in the space of all possible compounds // NPJ Comput. Mater. – 2020. V. 5. – P. 55.

Новые вещества под давлением:

- Dong X., Oganov A.R., Goncharov A.F., et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure // Nat. Chem. – 2017. – V. 9. – P. 440-445.
- Zhang W.W., Oganov A.R., Goncharov A.F., et al. Unexpected stoichiometries of stable sodium chlorides // Science. – 2013. – V. 342. – P. 1502-1505.
- Ma Y., Eremets M.I., Oganov A.R., et al. Transparent dense sodium // Nature. – 2009. – V. 458. – P. 182-185.
- Semenov D.V., Kvashnin A.G., ..., Oganov A.R. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH₁₀: synthesis and properties // Mater. Today. – 2020. – V. 33. – P. 36-44.
- Troyan I.A., Semenov D.V., ..., Oganov A.R. Anomalous high-temperature superconductivity in YH₆ // Adv. Mater. – 2021. – Article 2006832.
- Semenov D.V., Troyan I.A., ..., Oganov A.R. Superconductivity at 253 K in lanthanum–yttrium ternary hydrides // Mater. Today. – 2021. – V. 48. – P. 18-28.

ПРИМЕНИМОСТЬ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

М.В. Патракеев¹, А.А. Марков², О.В. Меркулов²

¹*ФГБУН Институт физики твердого тела РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432, e-mail: patrakeev@issp.ac.ru*

²*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, e-mail: merkulov@ihim.uran.ru*

В докладе рассматриваются методы получения водорода восстановительным расщеплением воды и в процессе парциального окисления метана (ПОМ). На основе сопоставления условий, необходимых для удаления кислорода из различных оксидов, оценивается их применимость для этих методов. Отмечается, что хорошие перспективы применения имеют сложные железосодержащие оксиды. Сравниваются преимущества и недостатки получения водорода в циклических процессах, где ферриты используются в качестве носителя кислорода, и в мембранных реакторах, где ферритные кислородные мембраны обеспечивают стационарные условия протекания процесса.

Подробно рассматриваются особенности ПОМ процесса на кислородной мембране из ферритов со смешанной проводимостью. Термически активированный процесс переноса кислорода в ферритной мембране обуславливает положительную обратную связь и термическую нестабильность ПОМ процесса. Степень нестабильности возрастает по мере повышения селективности процесса по СО. Обсуждаются приемы улучшения управляемости процесса. Одним из таких приемов является эксплуатация реактора в режиме сопряженных процессов парциального окисления метана (экзотермического) и расщепления воды (эндотермического). Приводятся примеры экспериментальной реализации сопряженных процессов.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОСУЛЬФАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

В.Г. Пономарева¹, И.Н. Багрянцева¹, Н.Ф. Уваров^{1,2}

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

²Новосибирский Государственный Технический Университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073

Четвертичные аммониевые соединения R_4N^+X (R-алкил, арильная группа) находят широкое применение в качестве поверхностно-активных веществ и катализаторов. При этом гидросульфаты замещенного аммония $Alkyl_4NHSO_4$ (Alkyl=Me, Et, Pr, Bu) остаются слабо изученными. Для этих соединений известны структурные характеристики при нормальных условиях, а также температуры плавления. Увеличение длины углеродной цепи в алкильной группе приводит к снижению температуры плавления и снижению симметрии элементарной ячейки от ромбической до моноклинной. Ранее электротранспортные свойства гидросульфатов замещенного аммония не были изучены. Между тем, в ряде солей замещенного аммония обнаружены высокопроводящие фазы при относительно низких температурах.

В данной работе проведено изучение термических свойств и протонной проводимости гидросульфата тетрабутиламмония. Определен диапазон термической устойчивости Bu_4NHSO_4 , показано, что соединение стабильно вплоть до температуры 270°C, после чего наблюдается его медленное разложение. Энтальпия плавления соли при $T=165^\circ\text{C}$ составляет -48.4 Дж/г. Показано, что электропроводность Bu_4NHSO_4 изменяется в широком диапазоне: от 10^{-8} См/см при 60°C до 10^{-2} См/см при 180°C в расплаве, и при 50–125°C следует Аррениусовской зависимости с энергией активации проводимости 0.8 эВ. Наиболее важным фактором, определяющим низкие значения проводимости исследуемого соединения, являются наличие изолированных димеров сульфатных тетраэдров, связанных сильными водородными связями. Подобная особенность кристаллической структуры препятствуют образованию проводящих путей и приводят к низким величинам протонной проводимости в низкотемпературной фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-13-00302.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОСУЛЬФАТА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В.Г. Пономарева¹, И.Н. Багрянцева¹, Н.Ф. Уваров^{1,2}

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

² Новосибирский Государственный Технический Университет
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073

Проведен подробный анализ структурных, термодинамических, спектральных свойств и протонной проводимости гидросульфата тетраэтиламмония Et_4NHSO_4 . Исследовано высокотемпературное поведение соли, показано наличие обратимых фазовых переходов в области температур 147°C и 160°C с энтальпиями -3.28 Дж/г и -8.99 Дж/г. При 160°C образуется тетрагональная фаза, существующая вплоть до температуры плавления Et_4NHSO_4 ($T=245^\circ\text{C}$). Определены пространственная группа и параметры элементарной ячейки высокотемпературной тетрагональной фазы: $I4_1/acd$ $a=14.0394$ Å, $c=25.7265$ Å. Наличие в кристаллической структуре низкотемпературной фазы димеров из сульфат-анионов, связанных сильными водородными связями со значительными расстояниями, препятствует эффективному переносу протона и определяет низкие величины проводимости при высокой энергии активации, тогда как тетрагональная фаза характеризуется более высокой степенью разупорядочения сульфатных тетраэдров. Так, протонная проводимость Et_4NHSO_4 варьируется в широких пределах от 10^{-8} См/см при 90°C до максимальных значений $\sim 10^{-2}$ См/см при температурах близких к плавлению соли. Энергия активации проводимости изменяется в зависимости от температуры, от 1.2 эВ при низких температурах (до 140°C), снижается до 0.58 эВ в интервале 145-210°C.

Проведены исследования электротранспортных и структурных характеристик композиционных электролитов на основе Et_4NHSO_4 и однороднопористого диоксида кремния ($S_{\text{уд.}} 300$ м²/г), которые показывают возможность создания высокопроводящих протонных систем в широком диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-13-00302.

КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Садыков, Н.Ф. Еремеев

ФГБУН Федеральный исследовательский центр Институт катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр-т. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail:

sadykov@catalysis.ru

Для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов актуальными проблемами являются создание эффективных и стабильных нанокompозитных катодов, устойчивых к воздействию примеси CO₂ в воздухе и не реагирующих с YSZ, а также анодов, способных работать в режиме внутренней конверсии топлив без зауглерживания. Оба типа материалов должны также обладать высокой ионной-электронной проводимостью и подвижностью кислорода. Наши исследования показали, что для катодов эти проблемы решаются синтезом нанокompозитов из допированного CeO₂ и перовскитов/оксидов со структурой Раддлсдена –Поппера (Р-П) Ln₂(NiCo)O₄ (Ln=Pr, La, Nd), не содержащих катионов щелочноземельных элементов, а для анодов - нанокompозитов NiO/YSZ с перовскитами (LaPrMnCrO) или флюоритами (PrSmCeZrO), допированными Ru. Ключевыми моментами являются развитая межфазная граница и сильное взаимодействие между нанодоменами разных фаз, включая перераспределение между ними элементов, что было достигнуто использованием для синтеза модифицированного метода Пекини и радиационно-термического/микроволнового спекания с контролем реальной структуры комплексом структурных и спектральных методов. Оценка кислородной подвижности методом термопрограммированного изотопного обмена с C¹⁸O₂ и анализ ее зависимость от реальной структуры материалов позволил оптимизировать их состав и условия синтеза. Показано наличие быстрых каналов диффузии по межфазным границам в нанокompозитах и кооперативного процесса в структурах Р-П с участием кислорода как в межузельных, так и регулярных позициях. Показана совместимость катодных и анодных нанокompозитов с анодом/электролитом и стабильность при контакте с

воздухом и топливной смесью, соответственно. Удельные мощности ТОТЭ с нанокompозитными катодами и анодами не уступают таковым для традиционных катодов (La-Sr-Co-O), а при работе на смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ – мощности на чистом H_2 .

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина

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

Многие соли замещенного аммония обладают высокотемпературными ориентационно - разупорядоченными пластическими фазами. При этом в литературе имеется мало работ, посвященных исследованию ионной проводимости кристаллических солей замещенного аммония. Тем не менее, имеющиеся данные представляют интерес. Так ранее в работах японских авторов обнаружена высокая анионная проводимость в некоторых четвертичных солях замещенного аммония. В частности, было показано, что в соединении $(C_4H_9)_4NI$ имеется фазовый переход в состояние с относительно высокой ионной проводимостью. По данным ЯМР, в этой фазе наблюдаются высокие коэффициенты диффузии как иодид-анионов, так и органических катионов. Большой вклад в исследование проводимости органических солей внесли австралийские ученые. Несмотря на то, что основными объектами их исследований были ионные жидкости, этими учеными была обнаружена высокая ионная проводимость кристаллических солей пирролидиния и имидазолия, содержащими четвертичные атомы азота. Интересно, что с помощью допирования этих солей соединениями лития, были получены твердые электролиты с высокой ионной проводимостью по ионам лития, которые можно использовать в литиевых источниках тока. В настоящем докладе представлены результаты наших исследований, проведенных в лаборатории в течение последних 5 лет. Проведены исследования проводимости ряда солей замещенного аммония, обнаружены корреляции между термодинамическими свойствам солей и ионной проводимостью изоструктурных солей. Найдены наиболее перспективные системы, которые характеризуются низкими значениями энтропии плавления и высокой ионной проводимостью. Обсуждаются результаты первых работ по изучению композиционных твердых электролитов на основе четвертичных солей замещенного аммония, а также перспективы использования данных систем в твердотельных электрохимических устройствах.

Работа проведена при поддержке РФФ, проект № 20-13-00302.

ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.С. Цветков, В.В. Середа, Д.А. Малышкин, И.Л. Иванов, Н.С. Цветкова,
Р.Е. Яговитин, А.Ю. Зуев
*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, e-mail: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru*

Оксиды привлекают внимание исследователей, как материалы для самых передовых технологий и устройств, в том числе связанных с получением и преобразованием энергии. В этом контексте оксидные материалы интенсивно изучаются для использования в топливных элементах, мембранах для парциального окисления углеводорода, разделения газов и электрохимического синтеза, устройствах для расщепления воды, основанных на термохимических циклах, и во многих других приложениях.

Наибольший интерес для отмеченных практических приложений представляют оксидные материалы, обладающие высокой смешанной (ионно-электронной) электропроводностью и способные к обратимому поглощению-выделению кислорода. Последнее свойство обуславливает, как непосредственное применение оксидных материалов, например, в термохимическом цикле расщепления воды, так и сильную зависимость их состава, а значит и других характеристик, от условий (температура, состав окружающей атмосферы) эксплуатации. Изучение термодинамики процессов окисления-восстановления оксидных материалов, таким образом, приобретает особое значение, как с практической точки зрения, так и с фундаментальной, поскольку является источником информации о реальной (дефектной) структуре.

В докладе на ряде практических примеров будут продемонстрированы возможности различных методов определения термодинамических параметров процесса окисления-восстановления оксидных материалов со смешанной проводимостью и приложение этих методов к анализу реальной (дефектной) структуры оксидных материалов и к объяснению и прогнозированию их практически важных свойств.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ РЗЭ, ЩЗМ И 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Черепанов

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620000, e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Сложные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и 3d-переходных металлов (Fe, Co) с перовскитоподобной структурой являются перспективными электродными материалами, используются как мембраны для разделения газов, катализаторы окислительно-восстановительных реакций.

В таких системах наблюдается формирование оксидов соответствующих формуле $(Ln,M)TO_{3-\delta}$ ($M=ЩЗМ$; $T=Co, Fe$). Однако отношение Ln/M и кристаллическая структура зависят от природы и соотношения радиусов РЗЭ и ЩЗМ.

Область гомогенности в системах $(Ln_{1-x}Sr_x)TO_{3-\delta}$ смещается в сторону составов обогащенных стронцием при уменьшении радиуса в ряду РЗЭ (La–Y). Для кобальтитов с РЗЭ средних радиусов (Sm, Gd) наблюдается упорядочение Ln и Sr в А-подрешетке. Замена Sr на Ba приводит к формированию слоистых двойных перовскитов $LnBa_2O_{6-\delta}$, в которых ионы РЗЭ и ЩЗМ располагаются в последовательно чередующихся слоях. Двойные кобальтиты термодинамически стабильны в воздушной атмосфере, тогда как аналогичные ферриты получены при $P_{O_2} \approx 10^{-16}$ атм. Для РЗЭ малых радиусов в воздушной атмосфере образуются слоистые фазы тройных перовскитов $LnBa_2Fe_3O_{8+\delta}$, в которых слои РЗЭ последовательно чередуются с двумя слоями бария. В системах с РЗЭ средних размеров (Sm, Eu, Gd) доказано образование пятислойной перовскитоподобной сверхструктуры $a_p \times a_p \times 5a_p$. В ней наряду со слоями РЗЭ и бария имеются смешанные Ln/Ba слои. В воздушной атмосфере в системах с Ln=La, Pr образуются неупорядоченные перовскиты $(Ln_{1-x}Ba_x)FeO_{3-\delta}$.

Формирование конкретного типа сверхструктуры с трехслойным или пятислойным упорядочением, и также переход от неупорядоченных к частично упорядоченным структурам зависит от природы РЗЭ, соотношения Ln/Va и частичного замещения железа кобальтом. Последнее стабилизирует образование пятислойной упорядоченной сверхструктуры.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.М. Абакумов

Сколковский институт науки и технологий,

ул. Нобеля, 3, Москва, 121205, e-mail: A.Abakumov@skoltech.ru

Кристаллическая структура, химическая связь и электронная структура играют ключевую роль в функциональных свойствах электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Степень ковалентного взаимодействия d-орбиталей переходного металла М и 2p-орбиталей кислорода обуславливает основные особенности зонной структуры материалов катода (положительного электрода). Диаграмма молекулярных орбиталей октаэдрического кластера MO_6 дает достаточно полное качественное представление о вкладе различных атомных орбиталей в наиболее важные энергетические зоны вблизи уровня Ферми, которые во многом определяют окислительно-восстановительные свойства пары $M^n/M^{(n+1)}$. Электронная конфигурация катиона переходного металла и ковалентность/ионность связи М-О являются основными факторами, влияющими на окислительно-восстановительный потенциал пары $M^n/M^{(n+1)}$, который можно настроить путем изменения координационного окружения или природы группы XO_n в материалах полианионных катодов. Эволюция зонной структуры катодного материала при (де)интеркаляции катионов щелочных металлов объясняет наблюдаемые изменения кристаллической структуры и гибридизации М nd и О 2p орбиталей, а также тенденцию к окислению анионной подрешетки в конце заряда. При определенных условиях кислород может стать активным участником окислительно-восстановительного процесса, который может протекать обратимо или необратимо, приводя к увеличению электрохимической емкости в первом случае или к нежелательному выделению кислорода во втором. Вышеупомянутые аспекты будут проиллюстрированы на примерах слоистых катодных материалов и полианионных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке РФФ 20-43-01012.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И НАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

А.А. Кабанов^{1,2}

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

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

В настоящее время теоретическое материаловедение, основанное на широком применении математических моделей материалов и методов моделирования их свойств, занимает важное место в науке, позволяя проводить масштабные исследования новых веществ *in silico*. В докладе сделан обзор современных методов атомистического моделирования ионной проводимости в твердых телах и дан краткий обзор геометрико-топологический подхода, моделирования методом валентных усилий связи, методом кинетического Монте-Карло, квантово-химического моделирования на основе теории функционала электронной плотности и классической молекулярной динамики [1].

Указанные методы показывают особенно хорошие результаты когда используются в комбинации, взаимно дополняя друг друга и позволяя исследовать материал с разных точек зрения. Кроме того, указанные теоретические методы позволяют организовать «скрининг» большого объема данных (т.е. большого количества материалов) с целью выявить материалы с требуемыми свойствами, в данном случае – с высокой ионной проводимостью [2]. Использование данных методов позволило создать базы данных теоретических свойств материалов, такие как Materials Project, BatteryMaterials и пр.

Список литературы

[1] Kabanov, A.A., Morkhova, Y.A., Bezuglov, I.A., Blatov, V.A. Computational design of materials for metal-ion batteries // Compr. Inorg. Chem. III, in press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00062-5>

[2] Morkhova, Y.A., Rothenberger, M., Leisegang, T., Adams, S., Blatov, V.A., Kabanov, A.A. Computational search for novel Zn-Ion conductors—a

crystallochemical, bond valence, and density functional study // J. Phys. Chem. C, –
2021. – V. 125(32). – P.17590-17599.

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ, СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Н.В. Лысков

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

Увеличение ресурса и стабильности работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) неразрывно связано со снижением области рабочих температур. Однако при эксплуатации ТОТЭ в интервале средних температур 600-800°C электрохимическая активность традиционно используемых катодных материалов на основе манганитов лантана-стронция (LSM) существенно падает. Данная проблема может быть решена за счет внедрения новых катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних температур, или использования различных методов модификации поверхности катодных материалов электрокаталитически активными добавками.

В рамках представленного доклада на примере нового перспективного катодного материала на основе $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO) рассмотрены возможности его адаптации к условиям средних температур. С использованием метода инфильтрационного введения оксидов празеодима, кобальта и марганца проведена его модификация с целью поиска эффективных добавок, повышающих электрохимическую активность электрода в реакции восстановления кислорода. Анализ результатов по исследованию влияния природы добавки на электрохимическую активность модифицированного электрода катода показал, что при прочих равных условиях использование добавки Pr_6O_{11} по сравнению с оксидами кобальта и марганца является наиболее предпочтительным. Осуществлена апробация методики формирования композитного катода на основе PLCO, модифицированного инфильтрацией Pr_6O_{11} , для применения в составе планарного ТОТЭ анод-несущей конструкции. Показано, что с понижением рабочей температуры

наблюдается существенно меньшая динамика падения удельной мощности образца ТОТЭ.

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

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

М.П. Попов, И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: petrov@solid.nsc.ru

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП оксиды) привлекают большое внимание благодаря их применению в качестве катодных материалов для топливных элементов, разделительных мембран для производства кислорода и кислородных датчиков. Поскольку область функционирования СИЭП оксидов лежит в высокотемпературной области при различных значениях парциального давления кислорода, то стехиометрия оксида может изменяться в широких пределах, оказывая влияние на кристаллическую и электронную структуру оксида [1], что, в свою очередь, влияет на каталитические и транспортные свойства оксида. В этой связи особый интерес представляет связь между электронной структурой, кристаллической структурой и термодинамическими характеристиками оксида. В ряде работ было показано, что описание равновесных свойств кобальт-содержащих оксидов следует рассматривать с точки зрения металлоподобного строения электронной зоны, степень заполнения которой определяет уровень Ферми электронов [2].

В качестве объекта исследования был выбран ряд перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью на основе феррита-кобальтита стронция, представляющих практический интерес.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-79-30051.

Список литературы

- [1] Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V., Cherepanov V.A., Kofstad P. // Solid State Ionics. – 1995. – V. 80. – P. 189.
- [2] Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Vervweij H. // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 133. – P. 555.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОММУТАЦИИ ТОТЭ В БАТАРЕЕ

Н.С. Саева^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

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

²ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000

Коммутация единичных элементов в батарее является слабым местом при переходе от лабораторных макетов к реальным энергоустановкам на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Это, главным образом, связано со сложностью подбора материалов, удовлетворяющих требованиям по химической и термической стабильности, а также не оказывающих значительного влияния на себестоимость готовой продукции. Так, например, в качестве интерконнекторов могут использоваться керамические материалы на основе LaCrO_3 , обладающие высокой устойчивостью в условиях работы ТОТЭ, но стоимость их получения слишком высока. С другой стороны, в качестве интерконнекторов могут быть использованы жаростойкие стали и сплавы, которые подвержены коррозии и содержат компоненты, отравляющие другие функциональный материалы, но являются относительно дешевыми. С точки зрения обеспечения герметичности соединения можно выделить широко используемые уплотнительные материалы на основе слюд, при использовании которых не важна термическая совместимость, но возможно смешивание газовых атмосфер и необходимо использование дополнительного поджима. Основным конкурентом таких материалов являются стёкла и стеклокерамики, обеспечивающие необходимую газоплотность, но обладающие меньшей стабильности в условиях работы ТОТЭ и требующие детального изучения перед внедрением в производство реальных устройств.

В данном докладе рассматриваются материалы, используемые для коммутации ТОТЭ, и особенности их разработки с акцентом на стеклянные и стеклокерамические герметики и жаростойкие стали с защитным покрытием.

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

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: СОСТОЯНИЕ ДЕЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.И. Титков

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

Аддитивные технологии имеют огромный потенциал роста и развития, особенно в областях, которые характеризуются высокой сложностью изделий, необходимостью индивидуальной модификации, большей свободой дизайна изделия, упрощенной сборкой, минимальными материальными потерями и быстрым повторным проектированием. Работы по освоению аддитивных технологий активно развиваются организациями и предприятиями Минпромторга России, Минобрнауки России, Роскосмоса, Государственной корпорации «Ростех», Госкорпорации «Росатом» и другими.

В докладе представлен обзор современного состояния дел в области аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для электроники и энергетики, в частности компонентов электрохимических устройств. Наряду с широко используемыми в настоящее время процессами аддитивного производства (AM), в том числе стереолитографией и ее аналогами, экструзией материала и спеканием/сплавлением порошкового слоя, различные варианты гибридной печати, объединяющие преимущества нескольких методов печати и лазерной обработки, активно исследуются и разрабатываются как AM-процессы следующего поколения для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов [1]. Различные варианты аддитивных технологий были использованы для изготовления металл-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также топливных элементов различных типов [2]. Многочисленные исследования направлены на разработку технологий аддитивного изготовления компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [3,4]. В обзоре приведены примеры изготовления и исследования характеристик анод- и электролит-несущих ТОТЭ как «коммерческими» технологиями», так и развивающимися «гибридными» вариантами печати, в частности представлены эксперименты по печати двумерных и трехмерных

объектов на гибридном 3D-принтере с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля, циркония и церия с интегрированной послойной лазерной постобработкой.

Работа с анодными материалами выполнена в рамках гранта РФФИ (№. 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

Список литературы

- [1] Bourell D., et al. Manufacturing Technology // CIRP Annals. 2017 – V. 66. – P. 659–681;
- Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. // Chem Rev. – 2017. – V. 117. - P. 10212-10290, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074;
- Wu W. //Nanoscale. – 2017. – V. 9. – P. 7342–7372
- [2] Tagliaferri S., Panagiotopoulos A., Mattevi C. // Mater. Adv. – 2021. – V. 2. – P. 540-563; Wang L., Chen S., Shu T., Hu X. // Chem. Sus. Chem. – 2020. – V. 13. – P. 1330 – 1353
- [3] Ruiz-Morales J.C., Tarancón A., Canales-Vázquez J., Méndez-Ramos J., Hernández-Afonso L., Acosta-Mora P., Marín Rueda J.R., Fernández-González R. // Energy Environ. Sci. – 2017. – P. 846–859.
- [4] Anelli S., et al. Hybrid-3D printing of symmetric solid oxide cells by inkjet printing and robocasting //Additive Manufacturing. – 2022. – V. 51. – P. 102636.

ЧТО ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ОКСИДЕ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ ПОЗВОЛЯЕТ ПОНЯТЬ В МЕХАНИЗМЕ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КИСЛОРОДОМ?

М.П. Попов, И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: stas@solid.nsc.ru

Кинетика реакции нестехиометрических оксидов с кислородом в газовой фазе, как и практически любая кинетика реакции с участием твердого вещества, исключительно мало информативна для решения основной задачи исследования кинетики – установления механизма реакции. Хорошо известной особенностью рассматриваемой реакции является степенная зависимость эффективной константы скорости поверхностной реакции от равновесного давления кислорода при текущей стехиометрии $3-\delta$, $k_{chem} \sim pO_2^n$. Величину показателя n часто интерпретируют как эффективный порядок реакции по давлению кислорода в газе, $1 > n > 0.5$ соответствует лимитирующей стадии с участием молекулы кислорода, $n < 0.5$ – лимитирующей стадии с участием атома кислорода.

Более адекватный подход может быть основан на аналогии нестехиометрических оксидов с рядами химических гомологов. Широкий диапазон стехиометрии таких оксидов приводит к значительному изменению их термодинамических и кинетических характеристик, их зависимости от $3-\delta$. Линейное энергетическое соотношение между энергией активации и энергией Гиббса реакции кислорода с оксидом приводит к степенной зависимости, в которых $n = \beta/\lambda$, β – параметр симметрии активационного барьера лимитирующей стадии, λ - стехиометрический коэффициент (1 для молекул, 2 для атомов кислорода).

Оксид состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$, как и ряд других перовскито-подобных кобальтитов, претерпевает изосимметрический фазовый переход (с сохранением симметрии кубического перовскита) при $3-\delta$, соответствующей средней степени окисления Co^{+3} . Экспериментально обнаружено изменение n от 0.7 до 0.3 в точке перехода, что можно трактовать как изменение λ от 1 к 2

при почти неизменном β . При сопоставлении этого результата с известными квантово-химическими моделями реакции кислорода с оксидом сделано предположение, что в фазе с большей стехиометрией (P1, $n=0.7$) лимитирующей стадией может быть диссоциация хемосорбированной молекулы O_2 либо миграция к ней поверхностной кислородной вакансии, а в фазе P2 – миграция поверхностной вакансии к хемосорбированному атому кислорода.

Работа выполнена за счёт средств РФФИ, проект № 21-79-30051.

МОБИЛЬНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭХГ С МИКРОТРУБЧАТЫМИ ТОТЭ

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

Синицын, Н.В. Лысков¹

ООО «Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ»»,

2-ой Котляковский пер., 18, Москва, 11520, e-mail: topaz@inenergy.ru

¹Институт проблем химической физики РАН,

пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432

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

В момент запуска ЭХГ в риформере поддерживается стехиометрическое соотношение топлива и воздуха для прогрева катализатора до рабочей температуры, затем содержание воздуха снижается для перевода риформера в режим парциального окисления. Для поддержания рабочей температуры батареи МТ-ТОТЭ (в диапазоне 730-780 °С) в устройстве поддерживается распределение тепловых мощностей между риформером и дожигателем в соотношении порядка 3/2 путём варьирования газовых потоков. Теплофизическая планировка ЭХГ позволяет достигать всех целевых рабочих температур реакционных блоков и при этом обеспечивать разницу температур на МТ-ТОТЭ между любыми ее областями не более 15 градусов (К).

В генераторе используется батарея МТ-ТОТЭ анод-несущей конструкции с длиной активной области порядка 60мм. Анодная основа диаметром 3 мм изготавливается из NiO-8YSZ кермета методом экструзии с фазовой инверсией, последующие слои наносятся на основу из суспензий. Материал электролита – 8YSZ, катода – композит LSCF/GDC. Микрофотография слоев МТ-ТОТЭ представлена на рис. 1.

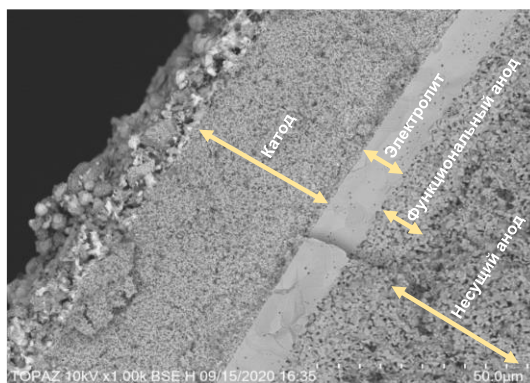


Рис.1 Микрофотография слоев МТ-ТОТЭ

На рис.2 представлены экспериментальные данные по температурам некоторых узлов экспериментального образца ЭХГ от момента включения до выхода в рабочий режим.

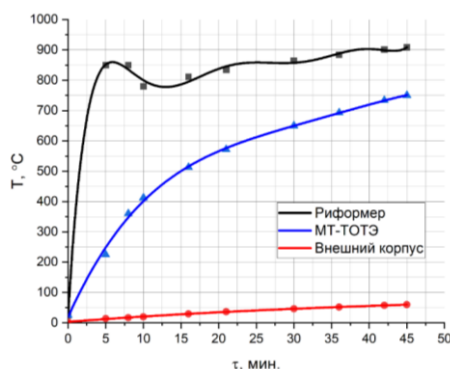


Рис.2. График выхода узлов ЭХГ на рабочие температуры. Расход топлива (пропан-бутановой смеси) – 300 мл/мин. На 5-ой минуте работы риформера в режиме полного окисления, был снижен поток воздуха до $\lambda=0.7$.

Таблица 1. Состав синтез-газа на выходе из риформера в составе образца ЭХГ, работающего в установившемся режиме.

λ	0.65	0.6	0.55	0.48	0.46
O ₂ , % об.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ , % об.	8.7	9.4	12.8	15.0	17.4
CO, % об.	0.7	0.7	2.6	3.2	4.0
CO ₂ , % об.	8.6	7.0	5.5	4.3	4.0
CH ₄ , % об.	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3

Вольтамперная характеристика электрического выхода с батареи МТ-ТОТЭ в изготовленном экспериментальном образце ЭХГ представлена на рис.3. Целевая выходная электрическая мощность для ЭХГ «Топаз» ожидается до 100 Вт при полном объеме ЭХГ до 3 литров и массе до 2 кг.

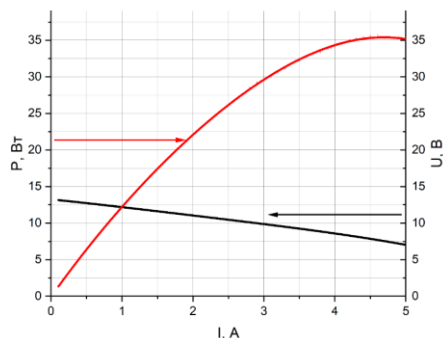


Рис.3 Вольтамперная и ватт-амперная характеристики батареи из 48 МТ-ТОТЭ в работающем образце ЭХГ на МТ-ТОТЭ. Расход топлива – 300 мл/мин, средняя температура МТ-ТОТЭ +750°С, коэффициент λ избытка воздуха в риформер – 0.5.

Компактный ЭХГ «Топаз» предназначен для использования в качестве автономного источника электропитания для дополнения встроенной аккумуляторной батареи современной мобильной электронной аппаратуры (индивидуального электротранспорта, робототехники, ноутбуков), а также для использования в качестве основного или временного источника электропитания стационарных систем различного назначения малой мощности потребления: станций фото-видеофиксации, датчиков мониторинга, сигнальных осветительных устройств и других применений. Разработка и освоение последующего производства ЭХГ «Топаз» ведется при поддержке от ООО «Инэнэрджи» и Фонда поддержки проектов НТИ.

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ CsH_2PO_4

Д.О. Дормидонова, И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

Исследования в области создания электрохимических устройств и, в частности, топливных элементов (ТЭ), являются одним из приоритетных направлений развития водородной энергетики. Значительный интерес представляют среднетемпературные (200-300°C) водородные ТЭ. Для их создания необходимы протонпроводящие мембраны и эффективные электродные композиции. Газонепроницаемые, устойчивые к водороду мембраны из дигидрофосфата цезия, CsH_2PO_4 , с проводимостью $6 \cdot 10^{-2}$ См/см при 240°C и низкой электронной составляющей, а также композиты на его основе, обладают наиболее значимым потенциалом для использования в среднетемпературных ТЭ. ТЭ с мембраной из CsH_2PO_4 имеют ряд преимуществ, таких как высокая толерантность к отравлению Pt катализатора сопутствующими газами (CO, H_2S , NH_3), высокая скорость электродных процессов, относительная простота водного менеджмента, низкая проницаемость метанола. Несмотря на новизну тематики, достигнут значительный прогресс в улучшении электрохимических характеристик среднетемпературных ТЭ. В то же время усовершенствование гидрофобных и механических свойств мембраны, снижение ее толщины, а также поиск оптимальных составов и морфологии электродов, способов создания эффективного интерфейса с электролитом, является актуальными проблемами для данного типа ТЭ.

В данной работе был проведен синтез различных составов электродных материалов на основе высокодисперсных частиц платины, нанесенных на одностенные углеродные нанотрубки, смешанные с высокодисперсными частицами CsH_2PO_4 , полученными различными способами. Были исследованы фазовый состав и морфологические характеристики электродных композиций, оценен размер ОКР частиц платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00298.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР КИСЛОРОДА С ТВЕРДО-РАСПЛАВНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

П.Е. Дергачева, С.В. Федоров, В.В. Белоусов

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334, e-mail: pdergacheva@imet.ac.ru*

Электрохимические генераторы кислорода (ЭГК) являются устройствами для эффективного производства чистого кислорода, который востребован во многих отраслях промышленности. Для создания высокоэффективных ЭГК необходимы новые электролитные материалы с высокой ионной проводимостью в средней области температур (600-800 °С) и селективностью по кислороду. Наибольшей кислород-ионной проводимостью (2 См/см при 750 °С) и газоплотностью обладает твердо-расплавный электролит на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ [1], что делает его лучшим кандидатом для успешного применения в ЭГК. Для создания пористых электродов необходимы материалы с высокой электронной или смешанной проводимостью и каталитической активностью. Таким материалом является рутенат висмута, а также композиты на его основе.

В настоящей работе исследовано химическое взаимодействие между материалами электролита и электродов и их микроструктура, а также определены фарадеевская эффективность, общее удельное сопротивление ячейки ЭГК и поляризационное сопротивление электродов с помощью импедансной спектроскопии. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования ЭГК на основе данных материалов и их высокую конкурентоспособность для производства чистого кислорода.

Список литературы

[1] Belousov V.V., Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells // Chem. Commun. – 2017. – V. 53. – № 3. – P. 565-568.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)(n-C_4H_9)_4NBF_4-x(n-C_4H_9)_3(CH_3)NBF_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

И.А. Стебницкий^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2,3}, В.Ю. Комаров⁴, Н.Ф. Уваров^{1,2,3}

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

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

³Новосибирский государственный технический университет,
пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073

⁴ФГБУН Институт неорганической химии СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail:
i.stebnitskii@g.nsu.ru

Интерес исследователей к новому типу твердых электролитов – к электролитам на основе пластических органических солей замещенного аммония – растет в последние годы [1]. Их отличительной чертой являются пластичность и широкое окно электрохимической стабильности. Однако транспортные свойства подобных соединений слабо изучены и значения ионной проводимости недостаточно высоки ($\sigma \sim 10^{-6}$ См/см при 150°C для соли $(n-C_4H_9)_4NBF_4$ [2]). К повышению значений ионной проводимости может привести увеличение анионных вакансий вследствие гомогенного допирования иновалентными анионами, которое в данном случае реализовать довольно сложно. Схожего эффекта можно добиться при увеличении свободного объёма в элементарной ячейке за счёт замещения части катионов меньшими аналогами.

Целью настоящей работы были синтез и исследование физико-химических свойств твердых растворов $(1-x)(n-C_4H_9)_4NBF_4 - x(n-C_4H_9)_3(CH_3)NBF_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Результаты исследований подробно обсуждаются в докладе.

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

Список литературы

- [1] Zhu H., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Forsyth M. // Trends Chem. Cell Press. – 2019. –Vol. 1. – № 1. – P. 126–140.
- [2] Uvarov N.F., Iskakova A.A., Bulina N. V., Gerasimov K.B., Slobodyuk A.B., Kavun V.Y. // R. J. Electrochem. – 2015. – Vol. 51. – № 5. – P. 491–494.

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ РУТЕНИЙ-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю.А. Положенцева, М.В. Новожилова

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

ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021,

e-mail: j.polozhentseva@mail.ioffe.ru

Водород считается идеальным источником энергии благодаря его нетоксичности, высокой энергоемкости, отсутствию негативного влияния на окружающую среду. Получение водорода путем электролиза воды является наиболее привлекательной технологией, поскольку позволяет получать готовый продукт высокой чистоты. Для реакции электрохимического выделения водорода (ЭВВ) важно разработать недорогой катализатор, который бы эффективно снижал перенапряжение реакции. Например, каталитические слои на основе оксида рутения показывают высокую электрохимическую активность в реакции ЭВВ. Поскольку реакция протекает на поверхности катализатора, важно использовать частицы нанометрового размера. Однако проблемой наноразмерных катализаторов является их низкая стабильность в сильно кислых и сильно щелочных электролитах, которая может быть связана с выщелачиваем катализатора, его агрегацией в процессе работы или недостаточной механической стабильностью. Для решения проблемы стабильности наноразмерных катализаторов предлагается использовать подслои «якорных» частиц, на который затем наносится слой наноразмерного катализатора.

Мы исследовали стабильность каталитического слоя на основе оксида рутения в реакции ЭВВ в условиях, близких к промышленным (25% раствор КОН в воде, плотность тока 1А/см²). Каталитический слой был получен в две стадии: сначала на углеродной подложке формировали слой «якорных частиц» на основе оксида рутения, затем на него наносили слой наноразмерного оксида рутения, полученного с использованием полимерной матрицы. Испытания проводились в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами в течение нескольких часов. Было показано, что подслои «якорных» частиц

позволяет значительно увеличить устойчивость работы катализатора в сильно щелочных условиях.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО КАТОДА BSCFM5-LSCF В МИКРОТРУБЧАТОМ ТОТЭ

В.П. Сивцев, Е.Ю. Лапушкина, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: sivcev@solid.nsc.ru

Топливные элементы (ТЭ) позволяют преобразовывать водородную энергию в электрическую с высокой эффективностью. Из существующих типов топливных элементов можно выделить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основными преимуществами такого типа ТЭ являются использование различного топлива за счет повышенной стойкости материалов к отравлению, высокая плотность тока и комбинированная теплоэнергетическая эффективность [1].

В качестве объектов исследования были выбраны микротрубчатые (МТ) мембраны, преимуществами которых являются улучшенная термическая и механическая стабильность, простота герметизации [2]. Исходя из литературы в качестве катодных материалов для ТОТЭ привлекли значительное внимание $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) и $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), благодаря их отличным характеристикам электронной и кислородной проводимостей. Но все еще остаются проблемы стабильности и долговечности этих материалов. В литературе известно, что использование композита LSCF-BSCF в качестве катода для ТОТЭ позволяет увеличить мощностные характеристики и стабильность такого элемента по сравнению с исходными перовскитами [3]. С другой стороны, допирование перовскитов высоковалентными катионами переходных металлов, в частности молибденом, ниобием, танталом позволяет улучшить их кислородную проводимость и стабильность. В данной работе проводились измерения вольтамперных характеристик МТ ТОТЭ с комбинированным катодом BSCFM5-LSCF. Морфологическая структура такого ТОТЭ изучалась с помощью СЭМ.

Список литературы

1. Peng J., et al. // J. Power Sources. – 2021. – V. 505. – P. 230058.

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

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДА $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

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

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

Изучение механизмов кислородного транспорта в оксидах со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) - одна из актуальных задач на сегодняшний день, ввиду широких возможностей их применения в различных отраслях промышленности [1]. К сожалению, широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость СКЭП оксидов в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [2]. Использование нового подхода к исследованию функциональных свойств СКЭП оксидов позволит сформировать достоверные представления о процессах кислородного транспорта.

Таким образом, данная работа посвящена изучению кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена оксида состава $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

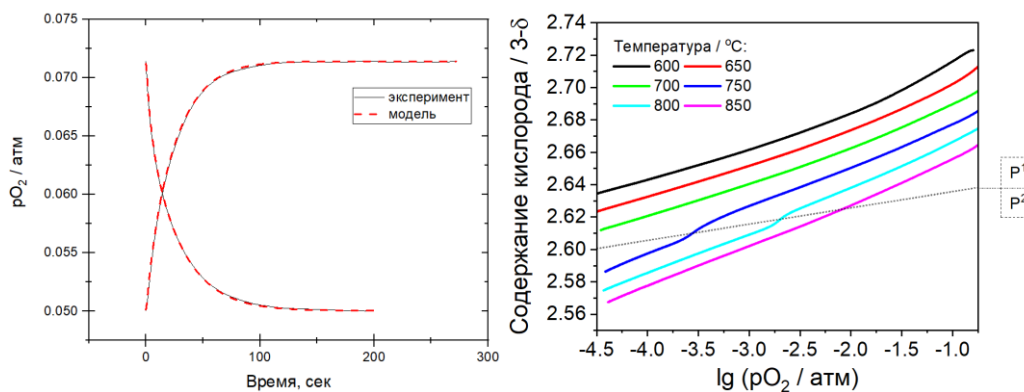


Рисунок 1. Данные РПДК (слева, $T=850$ °С, $p_{\text{O}_2}=0.07-0.05$ атм) и фазовые диаграммы состава $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (справа)

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

Список литературы

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

[2] Starkov I.A., Bychkov S.F., Matvienko A.A., Nemudry A.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. J. – 2014. – V. 16. – P.5527–5535.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.С. Павлец, А.А. Алексеенко

Южный федеральный университет,

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

Платиносодержащие наноструктурные материалы применяются в качестве основы каталитического слоя в низкотемпературных топливных элементах. Электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц (НЧ) представляют существенный интерес, с точки зрения возможности снижения содержания драгоценного металла и повышения основных функциональных характеристик [1].

Перспективным методом получения биметаллических катализаторов является применение постепенного перехода от ядра d-металла к платиновой оболочке НЧ. Ранее, мы предприняли подход для получения Pt-Cu катализаторов с НЧ «градиентной» структуры [2]. В данном исследовании мы впервые предприняли попытку применения градиентного метода синтеза к PtNi/C катализаторам, чтобы сделать такой метод универсальным. Целью исследования является получение PtM/C (M=Cu, Ni) материалов и изучение влияния небольшого количества легирующего компонента как на структуру наночастиц, так и на функциональные характеристики. Синтез отработан как граммовый метод, проводится в одной колбе, прост для проведения и воспроизведения, является перспективным для масштабирования и переходу к коммерческому производству.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Список литературы

[1] Lv H., Li D., Strmcnik D., Paulikas A.P., Markovic N.M., Stamenkovic V.R. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction // Nano Energy. – 2016. – V. 29. – P. 149–165.

[2] Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P. 3676–3687.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА С АЦЕТОНИТРИЛОМ

М.А. Гребёнкина, А.В. Гусельников, Л.Г. Булушева, А.Н. Лавров, А.В. Окотруб
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: grmariya@mail.ru

Фторирование графита позволяет получать материалы, состав и свойства которых зависят условий проведения синтеза (температура, окислители и т.д.). Фторированный графит, полученный с помощью синтеза при комнатной температуре, имеет состав вида C_2F_x . В межслоевое пространство низкотемпературного фторированного графита также могут быть внедрены посторонние молекулы. Подобные материалы представляют интерес для катодных материалов, материалов для хранения активных молекул и др. Диэлектрические и магнитные характеристики фторированных графитов с внедрёнными молекулами дают сведения о расположении внедрённых молекул и их взаимодействии с фторированным графитом и о распределении атомов фтора по слоям материала соответственно. В данной работе проводилось изучение диэлектрических и магнитных характеристик серии фторированных графитов с ацетонитрилом ($C_2F_x \cdot CH_3CN$, где $0,07 < x < 1,05$). Диэлектрические свойства показывают переход от диэлектрика к проводнику при составе $C_2F_{0,6}$. Зависимость диэлектрических свойств от температуры на 1 кГц выявило вымораживание движения внедрённых молекул ацетонитрила при $T < -100$ °С, выражающееся в уменьшении значений диэлектрической проницаемости. Магнитный отклик исследованных фторированных графитов состоит из суммы парамагнитного и диамагнитного вкладов. Содержание фтора во фторированных графитах C_2F_x , где $x > 0,6$, влияет на величину парамагнитного вклада, но практически не оказывает влияния на диамагнетизм материалов. При $x < 0,6$ на магнитные свойства оказывает существенное влияние зависимый от температуры диамагнетизм, характерный для графита. Такую связь магнитных свойств и степени фторирования образцов можно объяснить размерами и конфигурацией нефторированных участков на слоях C_2F_x . При $x < 0,6$ в материалах присутствуют островки из нескольких гексагонов,

образованные атомами углерода в sp^2 -гибридизации, что вызывает появление температурной зависимости диамагнитной составляющей.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДФУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ $c/rh\text{-In}_2\text{O}_3$ для УЛУЧШЕННЫХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Т.А. Молодцова, А.Б. Куриганова, Н.В. Смирнова

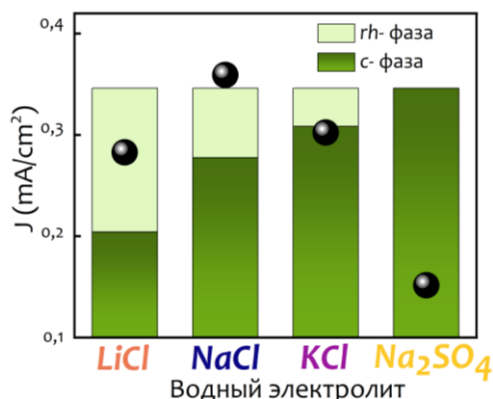
ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический

университет (НПИ) имени М.И. Платова,

ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428, e-mail: molodtsovata@yandex.ru

Фотоэлектрохимическое (ФЭХ) расщепление воды является потенциальным способом получения экологически чистого топлива (водорода). В свою очередь, создание новых фотоактивных материалов с улучшенными свойствами считается одним из приоритетных направлений ФЭХ расщепления воды. Оксид индия (In_2O_3) относят к важному полупроводниковому материалу n -типа, который может быть использован в процессах расщепления воды под действием солнечного света. Стоит отметить, что, оксид индия имеет стабильную кубическую (c -) и метастабильную ромбоэдрическую (rh -) фазы.

В данной работе была успешно получена двухфазная система оксидов индия ($c/rh\text{-In}_2\text{O}_3$) с регулируемым соотношением c/rh -фаз методом электрохимического окисления индиевых электродов под действием переменного импульсного тока. Варьирование фазового состава осуществлялось с помощью различных водных электролитов синтеза (LiCl , KCl , NaCl and Na_2SO_4). Установлено, что величина плотности тока полученной в NaCl двухфазной системы $c/rh\text{-In}_2\text{O}_3$ составила $0,35 \text{ mA cm}^{-2}$ при $1,23 \text{ V}$ относительно RHE по сравнению с образцом, содержащим только c -фазу.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10063).

ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЯДНОГО НАПРЯЖЕНИЯ ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

М.В. Новожилова, Ю.А. Положенцева

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

Разработка литий-воздушных источников тока – одна из приоритетных задач современной электрохимии, поскольку данные источники тока в несколько раз превосходят по своим удельным характеристикам ставшие традиционными литий-ионные аккумуляторы. Однако созданию коммерческого продукта препятствует ряд факторов: низкая мощность, неудовлетворительная циклируемость и низкая энергоэффективность. Существующие модели литий-воздушных аккумуляторов способны функционировать только при низких значениях плотности тока (менее 0,5 мА/см²).

В качестве катализаторов реакции электровосстановления кислорода (ЭВК) в работе предлагается использовать комплексы кобальта с основаниями Шиффа, которые хорошо зарекомендовали себя в процессах такого типа. Кроме того, способность комплексов кобальта с основаниями Шиффа к осуществлению многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов позволит значительно увеличить скорость переноса заряда при ЭВК.

Методом циклической вольтамперометрии были проведены исследования реакции ЭВК. В данной работе в качестве катализаторов ЭВК в неводной среде в присутствии солей лития среди ряда исследованных комплексов лучше всего себя проявили полимерные комплексы кобальта поли-[Co(Saltmen)] и поли-[Co(3-MeOSalen)]. На полимер-модифицированных электродах в присутствии кислорода наблюдается сдвиг начала процесса ЭВК на 0.58 В по сравнению с немодифицированными аналогами. Таким образом, обнаружены эффективные катализаторы электровосстановления кислорода в присутствии солей лития в апротонных растворителях с низким донорным числом. Апробация предложенных катализаторов в макетах литий-воздушных аккумуляторов

позволяет говорить о перспективах их применения для повышения разрядного напряжения в реальных системах.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (1-x) NaNO_2 -x Al_2O_3

Д.М. Шивцов^{1,2}, Е.В. Ильина¹, Ю.Г. Матейшина^{2,3}

¹ФГБУН Институт катализа СО РАН,

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

²Новосибирский государственный технический университет,

пр. Карла Маркса 20, Новосибирск, 630073

³ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

Интерес натрий-ионным аккумуляторам растет из года в год, что активизировало поиски важного компонента электрохимического устройства — электролита. Среди них твердые электролиты (по сравнению с жидкими или полимерными) отличаются лучшей механической прочностью и термической стабильностью. С другой стороны, их недостатком является недостаточная проводимость и неудовлетворительный контакт. Решить эти проблемы можно переходом к твердым композиционным электролитам типа «ионная соль-инертная добавка», где в качестве инертной добавки используются дисперсные оксиды (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и т. л).

Целью настоящей работы было исследование транспортных свойств твердых композиционных электролитов $(1-x) \text{NaNO}_2$ -x Al_2O_3 ($0 < x < 1$). Синтез твердых композиционных электролитов проводился по керамической методике из NaNO_2 (ООО «Хлорен Хима», хч) и высокодисперсного оксида алюминия (Al_2O_3) ($S_{\text{уд}} = 100\text{-}400 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученные композиты исследовались комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и импедансная спектроскопия). Показано, что проводимость композитов является ионной во всей исследованной области составов. Посредством гетерогенного допирования удастся увеличить значение проводимости до четырёх порядков по сравнению с исходной солью. Максимальным значением проводимости характеризуется состав $0,3\text{NaNO}_2$ - $0,7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T=200^\circ\text{C}$ $\delta=2,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$).

Список литературы

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ С ТВЕРДЫМ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

В.А. Собянин, В.Д. Беляев, С.Д. Бадмаев
*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail:
sobyenin@catalysis.ru*

Электрохимические характеристики и физико-химические свойства электрохимических ячеек с твердым кислородпроводящим электролитом имеют первостепенное значение для разработки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), и естественно, эффективных энергоустановок на их основе.

В то же время ТОТЭ уже сейчас рассматриваются не только как устройства для прямого превращения химической энергии топлива в электроэнергию, но и как электрокаталитические реакторы, которые открывают ряд новых возможностей для реализации каталитических реакций.

В настоящем сообщении на основании собственных и литературных данных будут рассмотрены:

- основные закономерности и механизмы протекания реакций окислительных превращений метана в синтез-газ и C₂-углеводороды в электрокаталитическом реакторе;
- суть и возможная природа эффекта электрохимического промотирования, а именно, нефарадеевского влияния тока на протекание каталитической реакции в электрохимической ячейке с твердым кислородпроводящим электролитом.

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-79-30051.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ НИТРИТОВ

А.А. Пелевина¹, С.И. Доровских^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, e-mail:
a.pelevina@g.nsu.ru

²ФГБУН Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail: reter16@niic.nsc.ru

Увеличение концентрации оксидов азота в выдыхаемом воздухе и его конденсате указывает на протекание воспалительных процессов в дыхательных путях. Эта особенность делает выдыхаемый воздух удобной платформой для диагностики заболеваний на ранних стадиях. Так как NO неустойчив, особое внимание уделяется определению его метаболита NO₂⁻, концентрации которого в слюне не превышают 0.1 μM. Для детекции столь малых концентрации NO₂⁻ целесообразно использовать электрохимические сенсоры. Востребованными материалами для сенсоров являются фталоцианины переходных металлов (Fe, Co), а их последующая модификация может усилить чувствительность и селективность сенсора к NO₂⁻ [1].

В настоящей работе с применением методов физического и химического осаждения из газовой фазы получены пленки FePc(R)₄, CoPc(R)₄ (R = F, Cl, tBu) и гетероструктуры FePc(R)₄ с наночастицами Au. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в фосфатном буфере (PBS) исследовано электрохимическое поведение образцов пленок FePc(R)₄ и CoPc(R)₄ в реакциях окисления NO₂⁻ (варьируя его концентрации от 0.25 до 2-2.5 мМ) при потенциалах -300-1200 мВ, и при скоростях развертки 100-500 мВ/с. Модификация поверхности FePc(R)₄ и CoPc(R)₄ наночастицами Au способствует смещению пиков окисления в сторону меньших потенциалов. Сенсорный отклик образцов на NO₂⁻ детектировали методом амперометрии в интервале концентраций 25-250 μM. Пределы детектирования (LOD) для образцов лежат в интервалах 1.4-2.2 μM для FePc(R)₄, а для гетероструктур 1.1-1.3 μM. Образцы

CoPc(R)_4 обладали соотношением сигнала к шуму ниже 3, поэтому интерпретация их результатов амперометрии затруднительна.

Исследования проведены при поддержке РФФ, проект № 21-73-10142

[1] Klyamer D., Shutilov R., Basova T // Sensors. – 2022. – V.22. – №.3. – P. 895.

МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ МЕТАНА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРМЕТОВ $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ и $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$

Д.М. Захаров¹, М.В. Ананьев², Э.Х. Курумчин¹

¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066, e-mail: stall92@mail.ru,
kurumchin@gmail.com

²Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
ул. Электродная, 2, Москва, 111524, e-mail: m.ananyev@mail.ru

Исследован механизм взаимодействия метана газовой фазы с перспективными каталитическими материалами топливных электродов твердооксидных и протонно-керамических топливных элементов $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ и $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$.

Эксперименты проведены на пористых керамических образцах $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ и $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ в форме полых цилиндров, полученных методом горячего шликерного литья с последующим восстановлением в токе смеси $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3 об.% H_2O , 5–97 об.% H_2). Удельная поверхность образцов $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ и $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ по методу БЭТ равна 1.10 ± 0.35 и 0.85 ± 0.08 м²/г, соответственно. Изучение механизма активации метана на поверхности керметов выполняли методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы при температурах 300–450 °С и давлении смеси метан + водород 2 мбар (5, 10 и 20 мол.% CH_4 , доля дейтерия в метане 99.3 ат.%). Обработку экспериментальных данных выполняли в рамках теорий трёх и пяти типов обмена водорода [1].

Обнаружено не менее двух параллельных процессов межфазного обмена водорода между смесью метан + водород и керметами $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ и $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$, что выражалось в различных наклонах временных

зависимостей средней доли дейтерия в метане и молекулярном водороде. Сопоставление наших результатов с результатами обработки литературных данных для Ni и Ni/SiO₂, указывает на вовлеченность в межфазный обмена водорода метана с керметами Ni-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} и Ni-La_{0.90}Sr_{0.10}ScO_{2.95} как адсорбционных центров на поверхности Ni, так и, вероятно, трехфазной границы оксид-газ-никель.

Список литературы

[1] Ananyev M.V., Zakharov D.M. // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 3561

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ}

О.С. Бервицкая, В.А. Ичетовкина, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин
ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: usr20264@vyatsu.ru

Скандат лантана, допированный стронцием La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-δ} La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-δ} (далее LSS) рассматривается как перспективный твердый электролит для протонно-керамических электрохимических устройств. При этом, существует необходимость поиска новых электродных материалов, которые химически и термически совместимы с электролитом LSS. Допирование В-подрешетки LSS катионами переходных металлов позволяет создавать новые материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью, которые могут быть использованы при создании электродов для протонно-керамических топливных элементов.

Методом цитрат-нитратного синтеза получен ряд твердых растворов состава La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ} La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Mn_xO_{3-δ}, где x = 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1 (далее LSSM). Данные рентгеновской порошковой дифракции подтвердили отсутствие пиков примесных фаз. Последующие исследования были направлены на изучение влияния параметров синтеза на микроструктуру спеченной керамики. Поскольку увеличение содержания марганца снижает температуру спекания образцов, была поставлена задача выявления условий синтеза, влияющих на формирование относительно одинаковой плотности образцов и размера зерен керамики.

В представленной работе показано влияние на плотность полученных образцов варьирования условий следующих этапов синтеза: предварительного прокаливания порошка, помола в присутствии изопропилового спирта и предварительного сухого помола в механической ступке, температуры и времени выдержки. Разработаны методики формирования заданной микроструктуры и пористости материалов LSSM, позволяющие получать как высокоплотную керамику для исследования физико-химических свойств данных материалов, так и формировать пористые функциональные электродные слои.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ

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

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: k.e88@mail.ru*

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

Дигидрофосфат цезия обладает высокой проводимостью, что позволяет использовать его в протонпроводящих мембранах среднетемпературных топливных элементов (200 – 400°C). В высокотемпературной фазе протонная проводимость дигидрофосфата цезия увеличивается на 4-5 порядков в сравнении с моноклинной фазой и достигает значений $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В условиях низкой влажности при температурах выше 230°C CsH_2PO_4 дегидратирует, что приводит к снижению проводимости. Введение добавок позволяет улучшить недостаточные механические свойства мембран и уменьшить растворимость соли в воде. Для синтеза систем « CsH_2PO_4 – гетерогенная добавка» могут быть использованы различные фторполимеры. В данной работе исследовалось влияние фторопласта-42 (Ф-42) на протонную проводимость и механические свойства CsH_2PO_4 . Ф-42 имеет высокую термическую и химическую устойчивость ($T_{\text{разл}} > 300^\circ\text{C}$), высокие значения прочности на разрыв (до 45 МПа), растворим в ацетоне и ДМФА, диэлектрик. Были получены композиты различного состава $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-42}$, где $x = 0.05-0.25$ (x -массовая доля) и исследованы их микротвёрдость по Виккерсу, протонная проводимость и фазовый состав. Композиты с $x = 0.05 - 0.15$ были получены из суспензии частиц CsH_2PO_4 в растворе Ф-42 в ацетоне, высушенной и спрессованной в таблетки с нанесением серебряных электродов. Системы с $x = 0.2; 0.25$ были получены в виде плёнок с использованием автоматического аппликатора методом tape-casting. Проводимость композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ф-42}$ в высокотемпературной фазе уменьшается ~в 2 раза в сравнении с проводимостью чистой соли CsH_2PO_4 , при этом механические свойства мембран улучшаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00298.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ

О.А. Брагина, А.П. Немудрый

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

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

Целью работы является получение $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ микротрубчатых мембран (МТ) с помощью метода фазовой инверсии и исследование и исследование кислородной проницаемости в зависимости от температуры, парциального давления кислорода.

Полученные методом фазовой инверсии мембраны имеют развитую микроструктуру, состоящую из газоплотного слоя толщиной 100-200 мкм, расположенного между пористыми слоями. Полученные величины кислородных потоков через МТ мембраны в 5 раз превышают значения кислородных потоков через дисковые мембраны, что связано с уменьшением толщины газоплотного слоя и снижением диффузионного сопротивления. Изучено влияние модифицирования поверхности на кислородную проницаемость МТ мембран на основе $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ оксидов.

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

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Воротников^{1,2}, С.А. Беляков², А.Ю. Строева^{1,2}, М.С. Плеханов², А.В.

Иванов^{1,2}, А.М. Дувакин², А.М. Фоминых², А.В. Кузьмин^{1,2}

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

²ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: vorotnikov130@mail.ru

Цирконаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln – элемент семейства лантаноидов) со структурным типом пирохлора востребованы в качестве электролитов для ТОТЭ, газовых сенсоров, термозащитных покрытий и в других приложениях. Известно, что структура пирохлора наиболее стабильна, когда отношение ионных радиусов $R_{\text{Ln}}/R_{\text{Zr}}$ лежит в диапазоне 1.46-1.78, а оптимальные значения кислород-ионной и протонной проводимостей достигаются, когда ионный радиус допанта близок к ионному радиусу замещаемого катиона. Твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ с этой точки зрения являются перспективными материалами, обладающими высокой термической и химической стабильностями.

С применением комплексного подхода к изучению кальций-замещенных цирконатов лантана и самария установлены пределы растворимости кальция, изучены микроструктура составов и их термические свойства, показано влияние концентрации допанта, температуры и состава атмосферы на транспортные характеристики, в том числе, получены парциальные проводимости и исследована природа протонного переноса для системы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.05, 0.1$). Показано, что наблюдаемая сегрегация допанта не вызывает негативных эффектов как во многих других материалах, а, наоборот, вызывает увеличенное количество дефектов, позволяющих повысить ионный перенос.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПАНТА НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРБОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-ПРОПИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ

А.В. Измоденова^{1,2}, А.С. Улихин¹, Н.Ф.Уваров¹

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

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

Пластические фазы различных органических ионных солей являются перспективными твердыми электролитами в различных электрохимических устройствах, в том числе литиевых батареях [1]. Известно, что гетерогенное допирование ионной соли химически инертными добавками, например оксидами может привести к существенному росту ионной проводимости. Ранее [2-4] нами было показано, что гетерогенное допирование тетрафторбората тетрабутиламмония приводит к увеличению ионной проводимости.

В данной работе представлены результаты исследования влияния природы гетерогенного допанта на термодинамические и транспортные свойства тетрафторбората н-метил-н-пропил-пиперидиния. Показано, что введение гетерогенной добавки приводит к снижению теплового эффекта, вызванного плавлением ионной соли. Помимо этого, зависимость ионной проводимости от концентрации допанта изменяется не линейно и имеет максимум. В зависимости от природы добавки наблюдается различное влияние на физико-химические свойства ионной соли. Более детальная информация будет представлена в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №20-13-00302.

Список литературы

1. Pringle J.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V.15. – P.1339–1351.
2. Ulihin A.S., Uvarov N.F. // Russ. J. Electrochem. – 2021. – V.57. – P. 1015–1018.
3. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Gerasimov K.B. // Solid State Ionics. – 2022. – V. 378. – P. 115889.

4. Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P. // Microporous Mesoporous Mater. – 2022. – V. 332. – P. 111710.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДОВ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

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

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

В последние годы повышенный интерес вызывает новый класс высокоэнергоемких (более 300 мАч/г) фторзамещенных литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (F-DRX), где ионы Li и переходного металла (ПМ) статистически распределены в катионной подрешетке. Высокая обратимая емкость достигается за счет работы как катионной $\text{PM}^{n+}/\text{PM}^{(n+1)+}$ (ПМ = Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} и др.), так и анионной O^{2-}/O^- редокс пар. Частичное замещение кислорода на фтор в анионной подрешетке приводит к повышению атомной доли ПМ и, соответственно, удельной емкости, приходящейся на электрохимически активный ПМ, а также подавляет выделение кислорода из решетки в виде O_2 в процессе циклирования. Известно, что F-DRX характеризуются своей стабильностью при циклировании, однако влияние не менее важных факторов, как: избыток лития, размер частиц, количество углерода в катодном материале и концентрация электролита на обратимые катионные и анионные редокс реакции изучены недостаточно.

В настоящей работе механохимически стимулированным твердофазным методом синтеза получены однофазные образцы литий-избыточных (26 и 33 мол.% Li) F-DRX с общей формулой $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{1,85}\text{F}_{0,15}$, где $\text{Me}(d^0) = \text{Ti}^{4+}$, Nb^{5+} , при $0,2 \leq x \leq 0,27$. Проведены исследования их морфологических и структурных характеристик, а также электрохимических свойств с использованием методов РФА, гранулометрии, СЭМ и гальваностатического циклирования. На зарядно-разрядных кривых циклирования в области 1,5-4,8 В наблюдается два плато, соответствующие работе двух редокс пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Частичное замещение кислорода на фтор приводит к обратимости реакции окисления O^{2-}/O^- . Высокую начальную разрядную емкость (275 мАч/г) демонстрируют Ti-содержащие F-DRX, имеющие значительную долю частиц

субмикронного размера за счет измельчения с углеродом шарами с диаметром 2 мкм, а использование электролита LiPF_6 с концентрацией 2 М в ЭК:ДМК (1:1) увеличивает стабильность при циклировании F-DRX при высоком напряжении.

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

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПРОТОТИПИРОВАНИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРОИЗВОЛЬНОГО ФОРМ-ФАКТОРА

А.А. Попова¹, Ж.Д. Нурымов², А.С. Захарова¹, Ф.С. Напольский¹, В.А. Кривченко¹

¹*Государственный университет Дубна*

ул. Университетская, 19/1, Дубна, 141980, e-mail: annapopova@dubna-lab.ru

²*Евразийский национальный университет*

ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан, 010000, e-mail: njd-jainar@mail.ru

Современные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) независимо от типа используемой электрохимической системы по форм-фактору делятся на два основных типа: цилиндрические и призматические. Причём последние могут иметь исполнение в мягком и жёстком корпусе. Выбор форм-фактора аккумуляторов связан с технологией формирования электродных блоков и со спецификой используемых сепараторов, в качестве которых выступают тонкие пористые полимерные ленты (полипропиленовые, полиэтиленовые и др.). При этом механической прочности сепаратора должно быть достаточно, чтобы выдерживать натяжения в процессе скрутки или укладки электродов.

В рамках данной работы предлагается новая концепция создания ЛИА, основанная на электроформовании нановолокон полимерных материалов непосредственно на электроды произвольной геометрической формы. Полученные полимерные нетканые мембраны после смачивания жидким электролитом образуют гель-полимерную электролитную систему. Такой подход позволяет снять ограничения на форм-фактор ЛИА и даёт возможность создавать накопители энергии с уникальной геометрической формой, соответствующей максимально заполненному полезному объёму внутри корпуса устройства (Рис. 1).

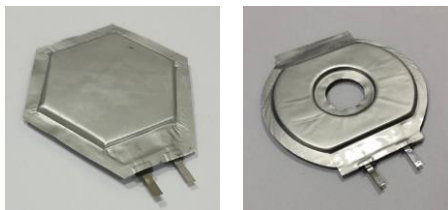


Рисунок 1. Фотографии прототипов ЛИА произвольной формы с гель-полимерным электролитом, полученным методом электроформования.

КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ПРОПАНОЛА

М.В. Арапова, Е.А. Смаль, Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федорова, М.Н. Симонов
ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, e-mail:
arapova@catalysis.ru

Важнейшей областью исследований в водородной энергетике является разработка активного и устойчивого катализатора конверсии топлив в водород и синтез-газ. Рентабельные катализаторы на основе никеля, закрепленного на оксидном носителе, известны низкой стабильностью в связи со спеканием и зауглероживанием активных частиц. Использование допированных оксидов церия-циркония в качестве носителя таких катализаторов позволяет добиться превосходной стабильности за счет высокой дисперсности металлических частиц, силы связи металл-носитель, а также активности кислорода носителя в реакциях активации окислителя и сжигания углеродных предшественников. Использование сольвотермального метода синтеза таких поликатионных оксидов обеспечивает структурную гомогенность, а также улучшенные текстурные характеристики и высокую дисперсность частиц.

В предыдущих работах была показана высокая эффективность синтеза в проточной установке в среде изопропанола при 400 °С и 12 Мпа носителей с улучшенными свойствами на основе Ce-Zr оксидов, допированных Ti и Nb [1]. Данная работа посвящена изучению свойств серии $5\%NiCe_{1-x-y}Zr_xPr_yO_2$, полученных этим методом. Было показано что Pr входит в структуру оксида с образованием однофазного флюорита. В восстановительной среде частицы металлического никеля 5-15 нм, прочно связанного с оксидным носителем, формируются в случае введения никеля в состав катализатора на стадии синтеза носителя (one-pot метод). Активность различных форм кислорода оксида определяется содержанием Pr и методом введения Ni. Катализатор $5\%Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.15}Pr_{0.1}O_2$ показал стабильную работу в реакции углекислотной конверсии метана в течение 30 часов при конверсии CH_4 40% и выходе H_2 20% ($T=700^\circ C$, $\tau=10$ мс).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 18-73-10167.

[1] Arapova M., Smal E., Bepalko Yu., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M. // Int. J. Hydrog. Energy. – 2021. – V. 46. – P. 39236-39250.

СТАБИЛИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕДОКС ПАРЫ $O^{2-}/O^{\cdot-}$ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ $Li_{1.2+y}Nb_{3y}Ti_{0.4-4y}Mn_{0.4}O_2$

О.А. Подгорнова, Н.В. Косова

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

В настоящее время литий-избыточные оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX) широко исследуются в качестве катодных материалов для высокочемких литий-ионных аккумуляторов. Высокая теоретическая емкость DRX оксидов состава $Li_y(M_1M_2)_{2-y}O_2$, где M_1 – электрохимически активный переходный металл (ПМ), M_2 – электрохимически неактивный d^0 ПМ, достигается за счет реализации многоэлектронных процессов с участием двух редокс пар: $PM^{n+}/PM^{(n+1)+}$ и $O^{2-}/O^{\cdot-}$. Хотя d^0 ПМ (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+}) являются электрохимически неактивными, они оказывают значительное влияние на работу окислительно-восстановительной пары $O^{2-}/O^{\cdot-}$. Так, для $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ наблюдается стабилизация работы пары $O^{2-}/O^{\cdot-}$ в процессе циклирования. С другой стороны, для $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ характерно заметное выделение кислорода из решетки, что приводит к постепенной деградации материала. Однако $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ обладает большей теоретической удельной емкостью, чем $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$. Таким образом, стабилизация работы редокс пары $O^{2-}/O^{\cdot-}$ в процессе циклирования с сохранением высокой удельной емкости является актуальной задачей.

В данной работе проведено исследование влияния соотношения Nb^{5+}/Ti^{4+} на стабильность работы редокс пары $O^{2-}/O^{\cdot-}$ в процессе циклирования смешанных DRX оксидов состава $Li_{1.2+y}Nb_{3y}Ti_{0.4-4y}Mn_{0.4}O_2$ (LNTMO) с $0 < y < 0.1$, полученных с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Полученные материалы LNTMO являются однофазными твердыми растворами и кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной

группой *Fm-3m*. Наличие на зарядно-разрядных кривых плато при 4.3-4.5 В указывает на активацию работы пары O^{2-}/O^- во всех LNTMO. С увеличением содержания Nb^{5+} емкость, связанная с работой пары кислорода в процессе заряда, увеличивается, а повышение содержания Ti^{4+} приводит к ее стабилизации в процессе циклирования. Наилучшими электрохимическими характеристиками и стабильностью при циклировании характеризуется образец состава $Li_{1.25}Nb_{0.15}Ti_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ с $y=0.05$.

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $TiNb_2O_7$ – АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова

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

В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. При циклировании графита ниже 1 В происходит его взаимодействие с электролитом с образованием SEI, которая приводит к ухудшению циклируемости анода. Для повышения мощностных характеристик анода было предложено использовать $Li_4Ti_5O_{12}$ с потенциалом 1,5 В. Недостатком $Li_4Ti_5O_{12}$ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 году началось изучение $TiNb_2O_7$ в качестве замены $Li_4Ti_5O_{12}$, который обладает потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г. Однако $TiNb_2O_7$ обладает чрезвычайно низкой электронной проводимостью. Повысить электронную проводимость можно путем создания электропроводящей углеродной матрицы и допирования катионами d-металлов.

В данной работе для увеличения электронной проводимости использовано два подхода: допирование ионами V^{5+} и создание композиционного материала с углеродом. Соединения состава $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7$ ($0,00 \leq x \leq 0,05$) были получены с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Для получения композитов $Ti_{1-x}V_xNb_2O_7/C$ полученные соединения диспергировали с углеродом в планетарной мельнице. Согласно

данным гальваностатического циклирования в полуячейках с литиевым анодом, значение удельной зарядной емкости для $\text{Ti}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{C}$ составило 232 мАч г^{-1} при скорости циклирования 5С по сравнению с образцом, не содержащим углерода и ионов-допантов (143 мАч г^{-1}). Улучшение электрохимических свойств можно объяснить сокращением ширины запрещенной зоны в TiNb_2O_7 за счет примесных уровней V^{5+} , и формированием электропроводящей углеродной матрицы при диспергировании с углеродом.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ КАТОДНОГО СЛОЯ ТОТЭ НА МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

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

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

Переход на альтернативные источники энергии является глобальной задачей на сегодняшний день в связи с повышением уровня CO₂ в атмосфере и парниковым эффектом. Объектом исследования в настоящей работе являются микро трубчатые твердооксидные топливные элементы для электрохимических генераторов нового поколения [1]. Цель работы заключается в оптимизации толщины катодного слоя для нахождения максимальных мощностных характеристик единичного ТОТЭ. В данной работе количество токосъемных слоев состава BSCFM варьировалось: 4, 8, 10. Катодный слой включает в себя КФС и КТС, таким образом при 4 слоях КТС катодный слой составил 63 мкм. Соответственно при нанесении 8 и 10 слоев КТС толщина катодного слоя составила 90 мкм и 110 мкм соответственно, Рисунок 1. Оптимальная толщина катодного слоя, включающего КФС и КТС не превышает 100 мкм, т.к. дальнейшее наращивание не ведет к значительному росту удельной плотности тока. При этом внутренние напряжения в покрытии будут возрастать.

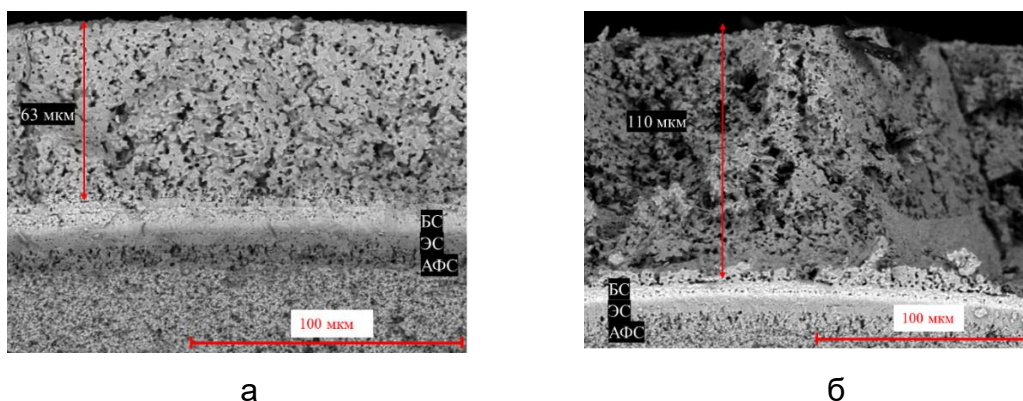


Рисунок 1 – Толщина катодного слоя включая КФС и КТС:

а) 4 слоя КТС, б) 10 - КТС

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №21-79-300512021

Список литературы

[1] Rabuni M.F., Li T., Punmeechao P., Li K. Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MTSOFC) // J. Power Sources. – 2018. – V.384. – P. 287-294.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА N-ДОПИРОВАННЫХ ГРАФЕНАХ В БОЛЬШОМ КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

В.А. Кисленко^{1,2}, С.А. Кисленко²

¹*Сколковский институт науки и технологий,*

Территория Инновационного Центра “Сколково”, Большой бульвар, д.30,

стр.1, Москва, 121205, e-mail: vitaliy.kislenko@skoltech.ru

²*ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН,*

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

Перспективной альтернативой платиновым катализаторам для реакции восстановления кислорода (РВК) являются допированные гетероатомами графеноподобные материалы, которые в щелочной среде по каталитической эффективности приближаются к Pt. Дальнейший неэмперический прогресс в данной области требует развития расчетных методов, позволяющих объяснить механизм электрокаталитического действия, и предложить молекулярный дизайн поверхности с улучшенными свойствами. В данном исследовании были проведены расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП) в большом каноническом ансамбле, используя неявную модель растворителя, что позволяет провести моделирование энергетики РВК при фиксированном потенциале электрода, самосогласованно учитывая влияние заряда на электроде/интермедиате/распределение ионов в растворителе.

В работе были проведены расчеты изменения свободной энергии элементарных стадий ΔG_{rxn} для трех систем: бездефектный графен, графен с графитовым и пиридиновым азотом. Показано, что на бездефектном графене отсутствует хемосорбированное состояние молекулы O_2 . В графене, допированном азотом, напротив, была обнаружена стабильная хемосорбция кислорода, что может является источником электрокаталитической активности N-допированных графенов. Кроме того, продемонстрировано различие двух методов расчета ΔG_{rxn} : при постоянном заряде (метод Норскова) и при постоянном потенциале. Показано, что кислород при хемосорбции стягивает на себя электронную плотность, что вызывает необходимость переноса электронов из внешней электрической цепи. Данный эффект принципиально не может быть учтен при расчетах в рамках классической ТФП.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ 22-23-00535.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОКСИДА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

А.В. Сурмин^{1,2}, Р.Д. Гуськов¹, М.П. Попов¹, А.П. Немудрый¹

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

²ФГБОУ ВО Новосибирский Национальный Исследовательский
Государственный Университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, e-mail:
chlorophyte8@gmail.com

Оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) обращают на себя внимание ученых ввиду возможности их применения в химической, газовой и энергетической областях промышленности. Такие соединения могут применяться в производстве мембранных материалов или сорбентов для получения чистого кислорода из атмосферного воздуха, электродов для твердотельных топливных элементов и кислородных датчиков [1-2].

Известно, что СКЭП оксиды существуют в широком диапазоне нестехиометрии кислорода, а также в широком диапазоне температур и одним из основных факторов, влияющих на функциональные характеристики, является структура СКЭП оксида [3].

Таким образом, данная работа посвящена изучению структуры и фазового состава оксида со смешанной кислород-электронной проводимостью $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$.

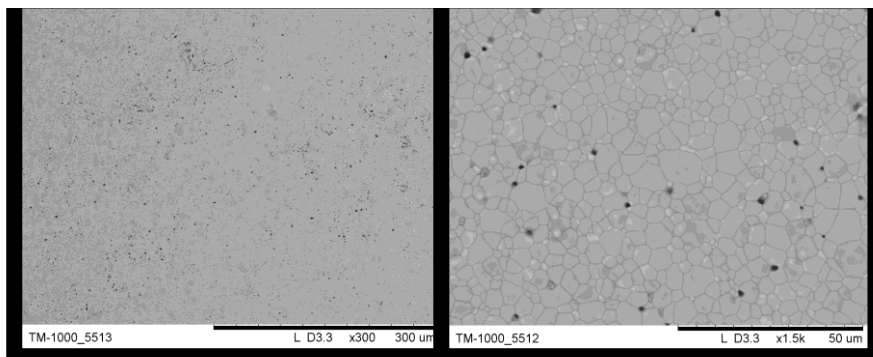


Рисунок 1. Снимки электронной микроскопии состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант № 22-73-10200).

Список литературы

- [1] Rui. Z., Ding J., Li Y., Lin Y.S. // J. Membr. Sci. – 2010. – V. 352. – P. 189-196.
[2] Wang H. H., Tablet C., Schiestel T., Werth S., Caro J. // Catal. Commun. – 2006. – V. 7. – P. 907-912.
[3] Teraoka Y., Zhang H.-M., Yamazoe N. // Chem. Lett. – 1985. – V. 14. – P. 1367-1370.

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРИСТОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ю.В. Федосеева, Е.В. Шляхова, А.А. Ворфоломеева, С.Г. Столярова,
М.А. Гребёнкина, А.А. Коцун, Л.Г. Булушева, А.А. Окотруб
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail:
fedoseeva@niic.nsc.ru

Мезопористые углеродные наноразмерные материалы, легированные атомами азота, являются перспективным материалом анода для натрий- и литий-ионных аккумуляторов (НИА и ЛИА), так как они имеют большую площадь поверхности, увеличенное межслоевое расстояние и множество активных для сорбции ионов натрия и лития состояний, высокую электрическую проводимость, термическую и механическую стабильность. Синтез азотсодержащих образцов осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы из ацетонитрила на поверхности темплатных наночастиц оксида кальция. Для улучшения электрохимических характеристик углеродных материалов использовались методы химической модификации, основанные на химической активации гидроксидом кальция, гидротермальной обработке в растворе аммиака, бромирование и травлении металл-содержащими наночастицами. Методами электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ближнего края рентгеновского поглощения были выявлены изменения в морфологии, составе, структуре и электронном строении образцов после их химической активации. Было обнаружено увеличение площади поверхности и объема нанопор, а также присоединение кислород-, азот- и

бромсодержащих функциональных групп к поверхности азотсодержащих углеродных материалов. Химическая активация образцов привела увеличению емкости в НИА и ЛИА. Были достигнуты максимальные значения обратимой емкости 330–216 мАчг⁻¹ в НИА и 845–446 мАчг⁻¹ в ЛИА при плотностях тока 0.05–1 Аг⁻¹.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10068-П).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ОКСИДА ГРАФИТА И МУНТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

К.М. Попов, В.И. Сысоев, В.Е. Архипов, А.В. Окотруб

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

В работе представлено исследование структуры и свойств композиционных материалов для электродов суперконденсаторов. В качестве основы композита использовали термически обработанный оксид графита (ТОГ), обладающий высокой удельной поверхностью (более 500 м²/г). Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) могут выступать как наполнитель, улучшающий электропроводность композита и создающий более развитую иерархическую структуру. Предлагаемые материалы получены без использования связующего материала, что увеличивает электропроводность материала и количество адсорбционных мест двойного слоя для ионов электролита.

С целью увеличения смачивания водой МУНТ были обработаны в смеси кислот H₂SO₄/HNO₃. Для приготовления композиционных материалов использовали лиофильную сушку суспензий смеси оксида графита и окисленных МУНТ. Полученный аэрогель термически обрабатывали для удаления кислородсодержащих функциональных групп. Для приготовления электрода термически обработанный аэрогель прессовали. Электрохимические свойства композитов ТОГ/МУНТ были исследованы в водных растворах электролитов (6М KOH, 1М H₂SO₄, 1М Na₂SO₄). Показано влияние температуры обработки и соотношения компонент в композите ТОГ/МУНТ на электрохимические свойства композитных электродов. Электрохимическая ёмкость электродов находится в диапазоне от 10 до 200 Ф/г в 6М растворе KOH при скоростях развёртки потенциала в диапазоне от 1000 до 2 мВ/с. Электрохимическая ёмкость электродов находится в диапазоне от 10 до 145 Ф/г в 1М H₂SO₄ при скоростях развёртки потенциала в диапазоне от 1000 до 2 мВ/с. Проведены измерения электродных материалов в двухэлектродной ячейке, используя гальваностатический режим заряда-разряда.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛЬНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРИРОВАННЫХ ЛИТИЙ-ИЗБЫТОЧНЫХ ОКСИДОВ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

Д.О. Семькина¹, А.А. Кабанов^{1,2}, В.О. Бушуев^{1,3}, Н.В. Косова¹

¹ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: rezerova_do@yahoo.com

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

³ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

Катион-разупорядоченные оксиды со структурой каменной соли вызывают интерес среди исследователей за счёт своей повышенной теоретической ёмкости – более 300 мАч/г, обеспеченной редокс активностью как переходного металла, так и кислорода. Однако они характеризуются затруднённой диффузией Li⁺ ввиду отсутствия выраженных миграционных каналов и возможным выделением O₂ в результате включения анионной редокс пары. Считается, что введение фтора может подавлять выделение кислорода и обеспечить сегрегацию лития, облегчая его миграцию.

Объектами настоящей работы стали оксиды и оксифториды общей формулой Li_{1+x}(M^{d0}, Mn⁺³)_{1-x}O_{2-y}F_y (x = 0.2, 0.3; y = 0.05, 0.10). Моделирование структур с частичной заселённостью проводили с помощью программы Supercell, позволяющей ранжировать все возможные конфигурации по значению полной электростатической энергии. Для десяти конфигураций с наименьшей энергией была проведена оптимизация структур методом теории функционала плотности. Распределение электронной плотности получали с помощью Бэйдеровского анализа. Установлено, что фтор предпочитает литий избыточные окружения FLi₆ и способствует сегрегации лития. Однако введение фтора в концентрации y = 0.05 и y = 0.10 не достаточно для образования пустот □Li₄, наиболее предпочтительных для миграции Li⁺. При одинаковом избытке лития наибольшая сегрегация Li⁺ наблюдается для случая d⁰ = Nb⁵⁺. Наибольшее отклонение бэйдеровских зарядов кислорода наблюдается для атомов, находящихся в марганец-избыточном окружении, а наличие фтора в

первой или второй координационной сфере ионов не влияет на распределение заряда.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №21-73-20064.

ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С КРАСНЫМ ФОСФОРОМ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.А. Ворфоломеева, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева
ФГБУН Институт неорганической химии СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, e-mail:
vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Элементарный фосфор является многообещающим анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой теоретической емкости 2596 мАч/г. Однако, низкая электропроводность красного фосфора и сильное объемное расширение в процессе циклирования приводят к деградации материала и нестабильной работе батареи. Использование углеродной матрицы позволяет получить проводящий материал, в котором углерод защищает и стабилизирует фосфор во время работы устройства. Внутренние полости однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) могут служить контейнером для предотвращения контакта фосфора с молекулами окружающей среды и снижения скорости разрушения фосфора при циклировании.

В нашей работе для получения гибридных материалов использовался метод испарения-конденсации. В процессе синтеза фосфор проникает как во внутреннюю полость ОУНТ, так и оседает на поверхности. Поскольку этот «незащищенный» фосфор может ухудшать свойства материала, мы разработали методику удаления внешнего фосфора с помощью раствора гидроксида натрия. Исследование материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что очистка в NaOH снижает содержание фосфора в образце с ~16 ат.% (P@ОУНТ/P) до ~8 ат.% (P@ОУНТ).

Электрохимические характеристики в ЛИА были продемонстрированы путем сравнения материалов с фосфором внутри и/или снаружи ОУНТ. Образец P@ОУНТ/P, содержащий более 63% окисленного фосфора, продемонстрировал значения емкости 579 и 275 мАч/г при плотностях тока 0,1

и 5 А/г соответственно, что в пересчете на массу фосфора дает значения 900 и 486 мАч/г. Для образца P@ОУНТ, в котором преобладающей формой был элементарный фосфор (более 75% от общего содержания фосфора), значения емкости составили 609 и 328 мАч/г при плотностях тока 0,1 и 5 А/г. Однако по емкостному вкладу фосфора они дали 1545 и 1006 мАч/ч соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-13-00219)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $Ni_{1-x}Co_x$ /SSZ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОТЭ

А.В. Иванов^{1,2}, О.С. Безкривная¹, Е.А. Пинаева¹, С.А. Чикишев¹, В.А.

Воротников^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,

ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: usr22552@vyatsu.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

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

Отсутствие инфраструктуры для транспортировки и хранения водорода создает потребность в поисках других видов топлива, в частности углеводородного, для применения в ТОТЭ. Для эффективного использования углеводородов необходимо адаптировать анодные материалы, на которых происходит окисление топлива. В качестве материала анода при работе на водороде используют никель-керамические композитные аноды. Однако при переходе на углеводороды на поверхности никеля протекает реакция Будуара с образованием сажи в порах электрода, что провоцирует ухудшение мощностных характеристик ТОТЭ и, в крайнем случае, приводит к разрушению анода. Одним из перспективных способов ослабления протекающих побочных реакций является частичная замена никеля на другие металлы в составе кермета, при этом внося ограниченные изменения в термические и механические характеристики анода. С этой целью рассмотрено применение никель-кобальтового металлического компонента композитов, что может способствовать минимизации образования углерода и обеспечить высокие удельные характеристики ТОТЭ.

В настоящей работе выполнен синтез и исследованы физико-химические свойства композитов $Ni_{1-x}Co_x$ /SSZ, при $x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6$. Полученные индивидуальные и композитные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, дилатометрии, кондуктометрии. Измерение поляризационного сопротивления композитных электродов выполнены на симметричных анодных ячейках методом электрохимического импеданса в диапазоне температур 600-900 °С.

По результату исследований выбраны составы с оптимальными свойствами, перспективные для применения в составе анодов ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда 21-79-30051.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТРОНЦИЯ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИДОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

А.С. Лесничёва^{1,2}, С.А. Беляков³, А.Ю. Строева³, А.В. Кузьмин^{2,3}

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

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

³ФГБОУ ВПО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В настоящее время активно ведутся разработки в области среднетемпературных (500-700 °С) протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ), где одной из актуальных задач является поиск электролитного материала с высокой протонной проводимостью, а также термически и химически стабильного в условиях окислительной и восстановительной атмосфер. В качестве перспективных кандидатов для твердых электролитов ПКТЭ могут быть рассмотрены керамические материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ со структурой типа перовскита. Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.35$), их микроструктуры, а также установлению влияния концентрации Sr и состава газовой фазы на термодинамику гидратации, кристаллическую структуру, линейное расширение и протонную проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ керамических материалов.

Граница области однофазности для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ находится в диапазоне $x = 0.25-0.30$. Объем элементарной ячейки в зависимости от концентрации стронция имеет нелинейный вид с максимумом при $x=0.10$. Относительная плотность керамических образцов при $x \leq 0.15$ составляет более 97 %, при $x = 0.20$ происходит уменьшение плотности до ~90 %, а при $x = 0.25$ до ~86 %. Для составов $x = 0.05-0.2$ изменение влажности и температуры приводит к изменению кристаллической структуры на локальном уровне, тогда как пространственная группа не изменяется. Во влажной атмосфере в области температур до 450 °С, протонная проводимость увеличивается с повышением концентрации стронция, в то время как выше 600 °С установлено нелинейное

поведение протонной проводимости с максимумом при $x = 0.10$. Обсуждаются причины снижения протонной проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ при $x > 0.1$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРБОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-ПРОПИЛ-ПИРРОЛИДИНИЯ ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЕВОЙ СОЛЮ

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

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

²ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

В большинстве своем органические соли имеют низкую ионную проводимость, в связи с чем они мало изучены. Но в ряду органических солей имеются соединения со свойствами ионных жидкостей в расплавленном состоянии и имеющие высокотемпературные ориентационно-разупорядоченные фазы. Варьируя их как гетерогенные добавки, с помощью этих свойств можно добиться повышения ионной проводимости композита в целом. Известно, что проводимость органических замещенных солей фосфония значительно увеличивается после добавления соли лития [1].

В настоящей работе были исследованы термодинамические и транспортные свойства органической соли тетрафторбората н-метил-н-пропил-пирролидиния, как чистой, так и допированной солью лития в широком диапазоне концентраций. Согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что данная система представляет эвтектическую смесь. Было обнаружено, что при концентрации соли лития 10% масс. ионная проводимость достигает значения $\sim 10^{-2}$ См/см при 40°C. Более детальная информация будет представлена в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №20-13-00302.

Список литературы

[1] Pringle J.M. // Phys.Chem. Chem. Phys. – 2013. – V.15. – P.1339–1351.

ГИБРИДНЫЕ ИОНОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ АЦЕТАТА

В.Д. Шибаета, А.В. Агафонов

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая, 1, Иваново, 1530045, e-mail vds@isc-ras.ru*

В настоящее время актуальной задачей электрохимической энергетики является разработка твердоподобных материалов с высокой ионной проводимостью (ионогелей). Они могут стать отличной заменой жидких электролитов в электрохимических устройствах. Создание таких материалов, позволит улучшить функциональные и эксплуатационные свойства твердотельных устройств для хранения и преобразования энергии. В связи с этим, внимание исследователей обращено к ионным жидкостям (ИЖ), которые обладают уникальными свойствами, такими как отсутствие давления паров, высокая электропроводность в сочетании с высокой химической, термической и электрохимической устойчивостью. ИЖ иммобилизованные в твердотельные нанопористые инертные матрицы и стабилизированные перколяционной сеткой глинистых частиц способны сохранять жидкоподобную динамику и подвижность ионов. Так же у ионных жидкостей есть хороший потенциал для создания новых полимерных материалов, так как они действуют как очень эффективные растворители натуральных полимеров, таких как целлюлоза. В качестве объекта исследований нами был выбран 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат. Данная жидкость обладает способностью растворять микрокристаллическую целлюлозу до 25 мас.%, за счет разрыва разветвленных сетей водородных связей в полимере.

В качестве наполнителя для стабилизации гелеобразования раствора ионная жидкость/микрокристаллическая целлюлоза, нами был выбран На-бентонит. Соединение всех трех компонентов в одном композите, позволяет получить новый материал, который обладает не только высокой электропроводностью, но и проявляет отличную термическую стабильность, вязкость и пластичность.

Свойства полученных нами ионогелей были изучены с помощью различных методов, таких как сканирующая электронная микроскопия,

рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрические и электрохимические исследования.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСИКТОВ НА ОСНОВЕ



О.В. Черендина^{1,2}, Е.В. Шубникова¹, О.А. Брагина¹

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

²ФГБОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

Твердооксидный электролизный элемент (SOEC) – это электрохимическое устройство, которое генерирует водород из различных источников. SOEC использует высокие температуры (>800°C) для высокоэффективного электролиза воды, что позволяет производить водород в больших масштабах. Согласно литературным данным [1], перовскиты состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSF) обладают хорошими показателями смешанной ионной и электронной проводимостей, и являются перспективными электродными материалами ТОЭ. Целью данной работы являлся синтез и исследование фазового состава оксидов на основе $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), а также изготовление на их основе микротрубчатых электродных материалов с помощью метода фазовой инверсии.

Оксиды состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) были синтезированы с помощью твердофазного метода из карбоната стронция, оксидов лантана, кобальта и железа. По данным рентгеноструктурного анализа все синтезированные оксиды имеют кристаллическую структуру R-3c; параметры решетки уменьшаются при увеличении содержания кобальта в структуре. Результаты ТГ и ДСК показали, что в области температур 100-1000°C и давлении кислорода 0.2 атм. оксиды состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) не претерпевают фазовых переходов. С помощью метода фазовой инверсии были изготовленные микротрубчатые мембраны на основе оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Методом сканирующей электронной микроскопии были изучены морфология, микроструктура и усадка МТ мембран.

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

Список литературы:

[1] Pandiyan A. et al. Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation //Nanomater. Energy. – 2019. – Т. 8. – №. 1. – С. 2-22.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ПИРОХЛОРОВ В ПРИМЕНЕНИИ К КАЛИЙ-ИОННЫМ АККУМУЛЯТОРАМ

М.Ю. Ташланов, С.С. Федотов

*Сколковский институт науки и технологий,
Большой бульвар, д.30, стр.1, Москва, 121205, e-mail:
mikhail.tashlanov@skoltech.ru*

Индустрия литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), являющихся наиболее развитыми системами хранения энергии на данный момент, в ближайшем будущем может столкнуться с проблемой несоответствия растущим потребностям экономики из-за ограниченных запасов и неравномерного распределения источников лития в мире. Поиск материалов для натрий-ионных (НИА) и калий-ионных аккумуляторов (КИА), которые рассматриваются в качестве альтернатив ЛИА благодаря стоимости и распространенности прекурсоров и сравнительными электрохимическими характеристиками, является важным шагом на пути к устойчивому развитию.

Анион-дефицитные пирохлоры с общей формулой $KM^xM''_{2-x}O_6$ ($M' = Nb, Ti, Al$ и пр., $M'' = W, Ta, Mo$ и др.), согласно первичному скринингу и теоретическим расчетам методами BVEL и DFT-NEB, обладают изотропной трехмерной системой миграции ионов калия с низкими энергетическими барьерами (~ 0.2 В для $KAl_{0.33}W_{1.67}O_6$). Такая особенность класса позволяет предположить высокие значения ионной проводимости, что подтверждается ограниченным числом литературных данных [1,2]. Анион-дефицитные пирохлоры, тем не менее, ранее не исследовались в качестве твердых электролитов или электродных материалов для КИА, что и стало основной мотивацией для данной работы.

В докладе будут представлены результаты синтеза, физико-химической характеристики (ПРД, СЭМ-ЭДС, ИК-спектроскопии и пр.) и электрохимических испытаний (ЭИС, ЦВА, гальваностатическое циклирование) дефектных пирохлоров.

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

Список литературы

- [1] Subramanian M.A., Subramanian R., Clearfield A. // Solid State Ionics. – 1985. – V. 15. – № 1. – P. 15. DOI: 10.1016/0167-2738(85)90101-8
- [2] Castro A., Rasines I., Turrillas X.M. // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 80. – № 2. P. – 227. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90084-4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С МУЛЬТИВАЛЕНТНЫМИ РАБОЧИМИ КАТИОНАМИ

А.В. Антонюк, Е.А. Морхова, А.А. Кабанов

Самарский государственный технический университет,
ул. Мологвардейская, 244, Самара, 443100, e-mail: al.antonuk.2001@mail.ru

Данная работа является логическим развитием работы [1], в которой был использован геометрико-топологический анализ для поиска новых кристаллических ионных проводников. Недостатком работы [1] является отсутствие количественных оценок процесса диффузии в рассматриваемых веществах. В данном исследовании проведена количественная оценка энергии миграции для 41 магний-, 124 кальций- и 80 стронций- содержащих кристаллических соединений, отобранных ранее в работе [1] как материалы, в которых потенциально вероятно катионная проводимость.

В результате моделирования, проведенного в программе softBV [2], установлено, что для 154 рассмотренных соединений ионная миграция сильно затруднена (энергия миграции $E_m(\text{Me}^{2+}) > 1.8$ эВ). Относительно низкая энергия миграции катионов установлена для 42 соединений ($E_m(\text{Me}^{2+}) < 1.0$ эВ), что позволяет идентифицировать их как вероятные катионные проводники. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа вероятных катионных проводников.

Рабочий ион	Размерность карты миграции			Наиболее перспективные вещества (код из базы ICSD)
	1D	2D	3D	
Mg^{2+}	4	8	11	$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (#27372)
Sr^{2+}	11	15	9	SrIrO_3 (#33738)
Ca^{2+}	8	13	12	$\text{Ca}_{0.958}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (#98201)

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант №19-73-10026 П.

Список литературы:

[1] Морхова Е.А., Кабанов А.А., Блатов В.А. Моделирование ионной проводимости в неорганических соединениях с мультивалентными катионами // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – №8. – Стр. 967-983.

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

УЛУЧШЕННЫЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ, АКТИВНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

К.О. Паперж, В.Е. Гутерман

ФГАОУ ВО Южный федеральный университет,

ул. Большая Садовая ул., 105/42, Ростов-на-Дону, 344006, e-mail:

kraperzh@yandex.ru

Электрокатализаторы являются одними из основных компонентов водородо-воздушных топливных элементов. Они представляют из себя наночастицы (НЧ) платины, нанесенные и распределенные по поверхности высокодисперсного, как правило, углеродного носителя. Функциональные параметры катализаторов (площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и устойчивость к деградации) непосредственно зависят от формы, размера и особенностей распределения наночастиц по поверхности подложки. Ими можно управлять дополнительными воздействиями в ходе синтеза материала такими как ультрафиолетовое излучение реакционной смеси и пропускание газа СО через нее.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (Ф), под УФ облучением (Ф-УФ) и в атмосфере СО (Ф-СО) были получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 1.8 до 2.4 нм. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 использовали в качестве образца сравнения. Разработанными in-situ методами были исследованы процессы нуклеации/роста частиц, а также их размер и массовая доля.

Значения ЭХАП полученных материалов на 30 % больше таковых коммерческого аналога HiSPEC 3000, при этом их активность в РВК в 1.5 раза выше. А остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов Ф-УФ и Ф-СО после стресс-тестирования на 40 % больше таковых катализаторов сравнения. Данный результат указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

**ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ
СТИМУЛИРОВАННОГО ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА**

А.А. Шиндров, Н.В. Косова

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

Замена жидких электролитов твердыми неорганическими электролитами существенно повысит безопасность и надежность аккумуляторов будущего. Среди таких неорганических материалов можно выделить ионные проводники со структурой типа NASICON, ионная проводимость которых соизмерима с проводимостью жидких электролитов, например, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP). Как правило, независимо от метода и условий синтеза, объемная проводимость рассматриваемых соединений не меняется, а изменение общей проводимости связано с изменением межзеренной проводимости. Одной из причин низкой межзеренной проводимости является наличие примесных фаз, образующихся в ходе синтеза. Данные фазы локализуются на границах зерен и препятствуют транспорту ионов между частицами.

В данной работе методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза были получены однофазные твердые электролиты LATP и NZSP со значением ионной проводимости, равным $0,57 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно. Измельчение синтезированных образцов с последующим спеканием позволяет достичь высокой плотности керамики до $2,51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (LATP) и $3,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (NZSP) за счет улучшения контакта между частицами, что напрямую влияет на увеличение межзеренной проводимости и, следовательно, общей проводимости (LATP - $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, NZSP - $2,13 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Низкая электронная проводимость $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, (LATP), $4,9 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (NZSP) является препятствием для роста литиевых/натриевых дендритов в процессе циклирования.

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

**ПРИМЕНЕНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,75}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ В МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

М.И. Гонгола^{1,2}, В.П. Сивцев¹, Е.Ю. Лапушкина¹, И.В. Ковалев¹, М.П. Попов¹,
А.П. Немудрый¹

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

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

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) активно исследуются в течение последних 40 лет. Большой интерес к ним вызван высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию, возможностью использования различного вида топлива, а также их химической стабильностью. На основе микротрубчатой (МТ) геометрии ТОТЭ возможно реализовать компактные электрохимические генераторы, которые будут иметь высокую удельную мощность, устойчивость к термоциклированию и обладать возможностью быстрого запуска, что является ключевыми факторами для применимости таких генераторов [1].

Современные ТОТЭ представляют собой системы, состоящие из множества функциональных и вспомогательных слоев. Каждый из этих компонентов должен обладать приемлемыми механическими характеристиками, быть химически совместимым с остальными компонентами и обладать сопоставимым коэффициентом термического расширения. При этом катодный материал должен обладать высокой электронной и кислородной проводимостью (при рабочей температуре), а также быть устойчивым к примесям в газе-окислителе. Последнюю проблему позволяет решить допирование катодного материала высоковалентными катионами переходных металлов, в частности молибденом, ниобием, танталом [2]. Более того, результаты ряда недавних работ свидетельствуют о том, что такое допирование улучшает кислородную проводимость катодного материала [3,4].

В рамках данной работы в качестве катодного материала был выбран LSCFM5 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8-x}\text{O}_{3-\delta}\text{Mo}_x$, $x = 0.05$). На его основе были получены МТ

ТОТЭ, на которых проводились измерения вольтамперных характеристик, а их морфология изучалась с помощью СЭМ.

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

Список литературы

- [1] Voloshin B.V., Koshevoi E.I., Ulihin A.S., Popov M.P., Nemudry A.P. // Russ. J. Electrochem. – 2022. – V. 58. – P. 163-167.
- [2] Vinoth K.R., Khandale A.P., Renewable Sustainable Energy Rev. – 2022. – V. 156. – P. 111985.
- [3] Chen R., Zhou D., Zhu X., Wang N., Bai J., Guo C., Ai L. // J. Alloys Compd. – 2022. V. 924. – P. 166526.
- [4] Li D., Zhang X., Jin Y., Zong X., Xiong Y. // Ceram. Int. – 2022. – V. 48. – P. 2161-2168.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

А.Е. Зазуля^{1,2}, И.В. Ковалев¹, М.П. Попов¹, А.П. Немудрый¹

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

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

Перовскиты на основе кобальтита лантана-стронция считаются перспективными материалами для катодов твердооксидных топливных элементов и кислородпроводящих мембран, которые могут быть использованы в процессе каталитической конверсии природного газа [1]. Стратегия введения высокозарядных катионов переходных металлов в структуру перовскитов зарекомендовала себя как способ увеличения их стабильности [2].

В работе описаны синтез и характеристика перовскита нового перспективного состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, который может быть рассмотрен как модификация хорошо известного перовскита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [3]. Методом рентгенофазового анализа было установлено: полученный образец является монофазным, в нормальных условиях обладает структурой гексагонального перовскита (пространственная группа Rc), что коррелирует с литературными данными [3] и свидетельствует об оптимальности подобранных параметров синтеза.

Исследование выполнено в рамках гос. задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

Список литературы

- [1] Han N., et al. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons // Sci. Total Environ. – 2022. – V. 806. – P. 151213.
- [2] Kriventsov V.V., et al. EXAFS study of Nb doped $\text{Sr}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_{3-x}$ perovskites // Phys. Scr. – 2005. – V. 115. – P. 740.

[3] Chen Y.C., et al. Crystal Structure, Oxygen Deficiency, and Oxygen Diffusion Path of Perovskite-Type Lanthanum Cobaltites $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – №. 8. – P. 5246-5254.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАПИЛЛЯРОВ

Е.С. Тропин, Е.В. Шубникова, Е.Ю. Лапушкина, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru

Металлические мембраны на основе Pd, Pt, Pd-Ag являются перспективным типом водород-селективных мембран из-за возможности получения водорода чрезвычайно высокой чистоты [1]. Однако, высокая стоимость при изготовлении ограничивают применение данных мембран в процессах получения/очистки водорода. Литературные данные показывают, что изготавливаемые промышленно капилляры из металлического никеля можно рассматривать как перспективные единичные мембраны для сепарации водорода из газовых смесей. Благодаря малому диаметру капилляров существует возможность создать высокую плотность их упаковки в мембранном модуле для очистки водородсодержащих смесей, а приемлемые значения потока водорода через данные мембраны должны обеспечить высокую производительность модуля при относительно компактном размере [2]. Целью данной работы являлось проведение исследований водородной проницаемости никелевых капилляров с различной толщиной стенки. А также определение применимости ранее разработанной математической модели для описания водородной проницаемости в никелевых капиллярах и определения основных кинетических параметров процесса водородного транспорта.

Согласно полученным результатам, поток водорода через капилляры возрастает с уменьшением толщины стенки и увеличением температуры и достигает значения $0.40 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ($L=50 \text{ мкм}$, $T=800^\circ\text{C}$ и $p_{H_2,1} \sim 0.5 \text{ атм}$). С помощью математической модели были рассчитаны основные кинетические параметры процесса транспорта водорода через никелевые капилляры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-00220).

Список литературы

[1] Ockwig, N.W., Nenoff, T.M. Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 4078.

ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Zn И W: СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Ульянкина, А.Д. Царенко

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М. И. Платова,

ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346400, e-mail: anya-

barbashova@yandex.ru

Гетерогенному фотокатализу с использованием полупроводниковых материалов посвящено большое количество научных исследований в связи с перспективой его использования в процессах, связанных с очисткой окружающей среды и производством экологически чистой энергии. Среди большого числа таких материалов к наиболее распространенным и изученным можно отнести диоксид титана и оксид цинка. Стоит отметить, что практическое использование TiO_2 и ZnO в качестве фотокатализаторов ограничено высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных зарядов и, как следствие, низкой эффективностью. Однако различия в структуре, фазовом составе, морфологии, площади поверхности, дефектности, электронно-зонной структуре играют решающую роль в фотокаталитических характеристиках фотокатализаторов. Поэтому повышение эффективности систем, основанных на использовании дешевой и безопасной солнечной энергии, в последние годы связывают с созданием фотоактивных материалов с уникальными физико-химическими свойствами и новых подходов к их синтезу. Гетероструктурные и нанокompозитные материалы относят к технологически важным фотокатализаторам, позволяющим более эффективно утилизировать солнечный свет по сравнению с однокомпонентными аналогами. В работе был предложен подход к созданию гибридных материалов состава ZnO/ZnWO_4 на основе оксидов Zn и W, электрохимически синтезированных под действием переменного импульсного тока. Установлено, что фотоэлектрохимическая активность ZnO/ZnWO_4 в качестве фотоанодного материала выше, чем чистого ZnO , и в целом определяется его количественным составом. Повышение

фотокаталитической активности гибридного материала связано с формированием в его структуре гетероперехода путем соединения полупроводников различного типа и, как следствие, повышением эффективности процессов разделения и переноса фотогенерированных зарядов на границе раздела фаз, а также увеличением их времени жизни.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-00079).

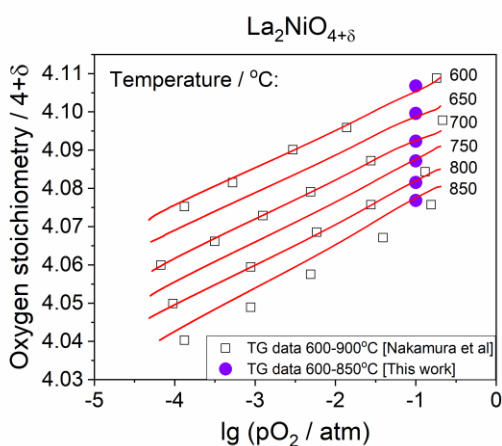
ИЗУЧЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ НИКЕЛИТА ЛАНТАНА В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ

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

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

Оксиды на основе никелита лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой Раддлесдена-Поппера привлекают внимание исследователей из-за возможности их использования в ряде электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные и электролизные элементы и мембраны для селективного выделения кислорода.

В данной работе было изучено выделение кислорода из оксида состава $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в квазиравновесном режиме. На основе полученных данных была впервые получена непрерывная фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Полученные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода хорошо согласуются с имеющимися в литературе сведениями.



Показано, что химический потенциал кислорода в оксиде при заданной температуре линейно снижается при увеличении нестехиометрии оксида, что находит объяснение в рамках модели, предложенной Ланкхорстом (RBM). В рамках модели свободного электронного газа рассчитаны значения плотности электронных состояний $g(\epsilon F)$ для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в области температур 873-1123 К.

Модель RBM указывает на зависимость термодинамических параметров нестехиометрических оксидов от электронной структуры оксида, что позволяет объяснить линейную зависимость химического потенциала кислорода от стехиометрии для содержащих никель оксидов и придать физический смысл параметрам, определяемым из фазовых диаграмм.

СОЗДАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ МЕМБРАН – ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

В.В. Зырянов

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: vladinetta@academ.org*

Турбулентность планетарного масштаба, очевидно, затрагивает и науку. Качество подготовки и профессионализм молодых ученых и инженеров будет таким же решающим фактором конкуренции, как и наличие ресурсов. По опыту экспертизы научных проектов и по работе в спецсовете можно обоснованно утверждать, что проблем в сфере подготовки кадров высшей квалификации накопилось много, причем только часть из них можно отнести к недостаточной материальной базе. На стадии обучения молодые исследователи выполняют работы под руководством исследователей с научной степенью с их постановкой задачи. При этом успехом квалификационной работы признается удовлетворение формальных требований, после чего может начаться реальная научная карьера с собственной постановкой задачи. За время работы в институте с 1976 г. умерло в прямом смысле слова немало направлений, оказавшихся тупиковыми. На постановку задачи влияет множество факторов, но в первую очередь самому исследователю необходимо определиться с горизонтом планирования. Если исследователь уверен, что пришел в науку навсегда, то он должен сам выбрать направление и поставить корректно научную задачу, используя все доступные информационные ресурсы. Интернет-платформы с поисковой системой помогают найти необходимую научную и техническую информацию, даже скрытую намеренно шумом. Однако вмешательство политики и глобального бизнеса в информационные потоки стало настолько глубоким, что большая часть информации создана намеренно для ложного целеполагания. Поэтому на примере умной кислородной селективной мембраны будет показано, как корректно ставить задачу и выполнять ее в реальных условиях ограниченных ресурсов и времени. Мембраны являются одним из наиболее перспективных зеленых направлений в науке и технологии, что связано с их исключительно малой материалоемкостью и огромным интеллектуальным вкладом. Удачные мембраны всегда являются

итогом междисциплинарных исследований и сопряженных решений, которые отвечают здравому смыслу и реальной потребности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 20-03-00349.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В СТРУКТУРАХ Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$)

Е.А. Морхова¹, Е.И. Орлова², А.В. Егорова^{3,4}, А.А. Кабанов^{1,5}, Н.А. Кабанова¹

¹*Самарский государственный технический университет,*

ул. Мологвардейская, 244, Самара, 443100, e-mail: eliztimofeeva@mail.ru

²*ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991*

³*ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066*

⁴*ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

⁵*ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (СФ ФИАН),
ул. Ново-Садовая, 221, Самара, 443011*

Интерес к оксимолибдатам РЗЭ Ln_2O_3 - MoO_3 возрос после обнаружения высокой O^{2-} -ионной проводимости ($\sim 10^{-2}$ См/см при $600^\circ C$) в структурах LAMOX.[1] Нами впервые теоретически и экспериментально исследован механизм проводимости в подобных структурах Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$). Теоретический анализ включал в себя геометрико-топологический (ГТ) анализ, расчеты методами валентных усилий связи (ВУС), кинетического Монте-Карло (КМС) и теории функционала плотности (ТФП). ГТ подход показал наличие широких каналов (r_{chan}), допускающих 3D диффузию кислорода (таблица 1). Однако, для структур с тетрагональной сингонией ($Ln = La, Nd, Pr$) ВУС и ТФП расчеты показали преимущественно 2D кислород-ионную миграцию в отличие от моноклинных структур с реализацией 3D миграции. Ионная проводимость из КМС подхода не превышала 10^{-3} См/см при $800^\circ C$.

Таблица 1. Результаты ГТ, ВУС, ТФП подходов в Ln_2MoO_6 , $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$.

Структура

Пр.гр.	ГТ анализ : r_{chan} , Å; карта миграц ии	$E_m(\text{ВУС}), \text{эВ}$	$E_m(\text{ТФП}), \text{эВ}$	$E_v(\text{ТФП}), \text{эВ}$	
--------	---	------------------------------	------------------------------	------------------------------	--

Однофазные образцы были получены твёрдофазным синтезом, их проводимость была исследована при изменении парциального давления кислорода. Было обнаружено, что структуры $Ln_2\text{MoO}_6$ являются электрон-ионными проводниками с общей проводимостью не менее 10^{-5} См/см при $T < 800$ °С. Подробнее результаты данной работы представлены в [2].

Список литературы

- [1] Lacorre P., et al. // Nature. – 2000. – V. 404(6780). – P. 856–858.
 [2] Orlova E.I., et al. // J. Phys. Chem. C. – 2022. – V. 126(23). – P. 9623–9633.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕТОДОМ ГИБРИДНОЙ 3D-ПЕЧАТИ АНОДА NiO/YSZ10 ДЛЯ ТОТЭ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО МИКРОСТРУКТУРЫ

И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, А.М. Воробьев, Т.А. Борисенко, А.И. Титков
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: petrov@solid.nsc.ru

Альтернативные методы производства электроэнергии привлекают все больше внимания в последние годы. Одним из направлений развития альтернативной энергетики являются высокотемпературные электрохимические устройства, такие как высокотемпературные топливные элементы (ТОТЭ) [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой многослойные электрические элементы на керамической основе. Твердооксидные топливные элементы обладают рядом неоспоримых преимуществ: обеспечивают высокие значения КПД прямого преобразования топлива в электрическую энергию (может достигать 70%), обладают гибкостью в выборе топлива [2]. Несмотря на все вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, они практически не производятся в промышленных масштабах ввиду сложности в масштабировании производства.

В последние годы получили значительное развитие технологии 3D-печати для изготовления функциональных устройств, в том числе элементов ТОТЭ [3]. В данной работе были разработаны и исследованы составы паст для гибридной струйной 3D-печати на основе оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного иттрием. Были проведены эксперименты печати двумерных и трехмерных объектов на 3D-принтере с использованием подобранных печатных композиций, исследованы режимы печати, для получения объектов заданной формы и размеров. Проведены эксперименты по введению порообразователей различной природы в печатные композиции с целью увеличения общей пористости готового изделия. Исследовано влияние природы порообразователей на реологическое поведение паст на их основе, показано влияние морфологии порообразователя на форму и размер пор непечатанных несущих анодов на основе композита NiO/YSZ10.

Список литературы

1. Singla M.K., Nijhawan P., Oberoi A.S. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2021. – V. 28. – Is. 13. – P. 15607-15626.

2. Khan M.Z., et al. Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: A review //J. Asian Ceram. Soc. – 2021. – V. 9. – Is. 3. – P. 745-770.
3. Tai X.Y., et al. Accelerating fuel cell development with additive manufacturing technologies: state of the art, opportunities and challenges //Fuel Cells. – 2019. – V. 19. – Is. 6. – P. 636-650.

КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ
СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, ПРИГОТОВЛЕННЫХ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПАНОЛА

Е.А. Смаль, Ю.Н. Беспалко, М.В. Арапова, В.Е. Федорова, К.Р. Валеев,
Н.Ф. Еремеев, Е.М. Садовская, Т.А. Кригер, Т.С. Глазнева, М.Н. Симонов
*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, e-mail:
smal@catalysis.ru*

Реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) привлекает внимание исследователей тем, что она позволяет утилизировать парниковые газы метан и CO_2 с получением синтез-газа, который может быть использован для синтеза углеводородов и спиртов. Никель-содержащие катализаторы известны своей активностью, однако, их основным недостатком является образование углерода на поверхности, которое приводит к их деактивации. Использование оксидов с высокой кислородной подвижностью позволяет повысить стабильность катализаторов за счёт участия кислорода носителя в газификации предшественников кокса. В качестве таких носителей широко исследуется оксид церия, в том числе допированный различными катионами (Zr, Pr, La).

В данной работе смешанные оксиды $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0.15-0.45$) и недопированный CeO_2 были приготовлены с использованием синтеза в сверхкритическом изопропанол в проточной установке. 5 вес.% Ni наносили пропиткой оксидов по влагеёмкости. Все образцы прокаливали при 700°C на воздухе в течение двух часов.

По данным РФА, основной фазой для всех образцов является смешанный оксид Ce-Ti со структурой флюорита. В катализаторе с содержанием титана $x=0.15$ нанесенный никель присутствует в виде NiO, с ростом содержания титана появляется фаза перовскита NiTiO_3 . Способность образцов к восстановлению и кислородная подвижность были изучены с помощью ТПВ водородом и изотопного обмена с C^{18}O_2 . Свойства поверхностных центров были исследованы с помощью ИКС адсорбированного CO. Катализаторы были испытаны в реакции УКМ в смеси $15\%\text{CH}_4+15\%\text{CO}_2+\text{N}_2$

при температурах 500-700°C, и наибольшая конверсия метана была получена для образца с содержанием титана $x=0.15$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-73-10167.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МТ ТОТЭ

О.В. Черендина^{1,2}, Е.В. Шубникова¹, Е.С. Тропин¹, Е.Ю. Лапушкина¹, А.И. Титков¹, А.П. Немудрый¹

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

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

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – устройства, способные с высокой эффективностью генерировать энергию посредством простых электрохимических реакций [1]. В отличие от ТОТЭ планарного типа, микротрубчатые элементы обладают такими преимуществами, как высокая удельная мощность, стойкость при термоциклировании, быстрая скорость запуска и т.д. Целью данной работы является разработка и оптимизация паст на основе NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.95} для формирования микротрубчатых ТОТЭ (МТ ТОТЭ).

В ходе работы были изготовлены пасты на основе композита NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.95} с применением разных полимеров и растворителей. Исследовано влияние органических реагентов на реологические свойства пасты. Определена паста с оптимальными характеристиками для формирования анодных заготовок (АЗ) с помощью метода фазовой инверсии. Проведено сравнение микроструктуры, геометрических параметров (усадки), полученных АЗ до и после спекания при T=1200°C с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что оптимальная вязкость анодной пасты для дальнейшего приготовления АЗ достигается при содержании твердой фазы в пасте ~60%. Продемонстрировано, что АЗ, полученные при использовании полисульфона в качестве полимера имеют большую соосность стенок, в сравнении с АЗ на основе ацетилцеллюлозы, и меньшую усадку при спекании.

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

Список литературы

- [1] Ding C., Hashida T. Synthesis and evaluation of NiO–Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36(9). – V. 5567–5573.

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ КОБАЛЬТИТА ИТТРИЯ-БАРИЯ И КОБАЛЬТИТА ГОЛЬМИЯ-БАРИЯ

Р.Е. Яговитин, Д.С. Цветков, И.Л. Иванов, Д.А. Малышкин, В.В. Середа
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, e-mail: roman.iagovitin@urfu.ru

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита и формулой $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент, обладают высокой электронной и кислород-ионной проводимостью, что обуславливает их возможное применение в качестве материалов катодов твердооксидных топливных элементов. На сегодняшний день наиболее тщательно изучены физико-химические свойства двойных перовскитов, содержащих ранние редкоземельные элементы.

Настоящая работа посвящена изучению кислородной нестехиометрии кобальтита иттрия-бария и кобальтита гольмия-бария.

Образцы сложных оксидов были получены методом классического твердофазного синтеза. Фазовый состав синтезированных образцов был изучен методом дифракции рентгеновского излучения. Величина индекса кислородной нестехиометрии кобальтитов δ при различных температурах T и парциальных давлениях кислорода в атмосфере $p\text{O}_2$ была определена методом термогравиметрического анализа и методом проточного реактора. Для описания экспериментальных данных была предложена модель дефектной структуры сложных оксидов, в основу которой заложены реакция кислородного обмена оксида с атмосферой, реакция диспропорционирования атомов Co^{3+} и реакции образования кластеров между атомами редкоземельного элемента и кислородными вакансиями.

В результате обработки экспериментальных данных было показано, что величины индекса δ для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при идентичных T и $p\text{O}_2$ принимают близкие значения. Верификация модельного уравнения $\lg(p\text{O}_2) = f(\delta, 1/T)$ позволила заключить, что термодинамические функции идентичных квазихимических реакций для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют близкие значения. Предложенная модель дефектной структуры позволяет описать

экспериментальные данные в широком температурном интервале (300 – 1050 °C).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $2\text{MoS}_2/\text{rGO}$ И $3\text{MoS}_2/\text{rGO}$ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

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

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

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за низкой стоимости. Подбор нового анодного материала для сохранения фазовой стабильности и транспортных свойств НИА является актуальной проблемой. В данной работе был использован метод термоудара, позволяющий в условиях высокого локального давления выделяющихся газов создать композиты MoS_2/rGO из тиомолибдата аммония и оксида графита (2:1, 3:1). Слоистая структура, увеличенное межслоевое расстояние и высокая теоретическая ёмкость 669 мАч/г MoS_2 [1] способствует диффузии ионов натрия и компенсирует изменение объема материала электрода. Добавка восстановленного оксида графита способствует увеличению времени работы и стабильности циклов разряда/заряда аккумулятора благодаря созданию электропроводящего интерфейса C-MoS_2 . Структура и состав композитов MoS_2/rGO были охарактеризованы методами КР, РФА, РФЭС и CHNS. Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические ячейки. Определена удельная емкость образцов, спектры электрохимического импеданса и проанализированы циклические вольтамперные кривые.

Использование в качестве анодного материала в НИА наноструктурированного MoS_2/rGO демонстрирует высокие значения емкости 440, 370, 340 и 300 мАч/г при плотности тока 0.1, 0.5, 1 и 2 А/г , соответственно. Композиты MoS_2/rGO , синтезированные при 600 °С, продемонстрировали удельную емкость 252 и 199 мАч/г при высокой плотности тока 5 и 10 А/г . Наилучшую стабильность работы при длительном циклировании показал образец $2\text{MoS}_2/\text{rGO-600}$, который сохраняет удельную емкость 360 мАч^{-1} при плотности тока 0.5 Аг^{-1} в течении 500 циклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-53-12021).

Список литературы

- [1] Stephenson T., Li Z., Olsen B., Mitlin D. // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7. –
P. 209.

РАЗРАБОТКА МИКРОТРУБЧАТЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BSCFMx И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ

Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый

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

Согласно литературным данным [1], оксид состава BSCF является перспективным электродным материалом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)/твердооксидных электролизеров (ТОЭ). Тем не менее, фазовая нестабильность данного оксида в CO₂-содержащих атмосферах ставит под сомнение возможность использовать его в данных областях [2]. Ранее [2] было показано, что допирование нестехиометрического оксида BSCF высокозарядными катионами Mo⁶⁺ подавляет нежелательные фазовые переходы, и приводит к увеличению транспортных характеристик мембран на его основе. К тому же, высокие кислородные потоки Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.5}O_{3-δ} (BSCFM5) оксидов свидетельствуют о высоких скоростях кислородного обмена, что необходимо для низкой поляризуемости катода/анода.

Целью данной работы является исследование долговременной и химической стабильности микротрубчатых электродных материалов на основе перовскитоподобных оксидов состава BSCFMx (x=0; 2; 5; 10%). С помощью метода фазовой инверсии были получены микротрубчатые (МТ) мембраны на основе BSCFMx (x=0; 2; 5; 10%). Исследования кислородной проницаемости МТ мембран проводили в специально-разработанном реакторе. Эксперимент осуществляли с помощью прямого нагрева МТ мембран пропусканием через них переменного электрического тока.

Продемонстрировано, что частичное замещение катионов Co^{3+/4+} в BSCF оксиде катионами Mo^{5+/6+} увеличивает долговременную стабильность кислородных потоков в CO₂-содержащей атмосфере. Показано, что МТ BSCFMx мембраны обладают высокой стабильностью в режиме термоциклирования.

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

Список литературы

- [1] Shin F., Xu W., Zanella M., Dawson K., Savvin S.N., Claridge J.B., Rosseinsky M.J. Self-assembled dynamic perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Nat. Energy. – 2017. – V. 2. – P. 1624-1631.
- [2] Shubnikova E.V., Bragina O.A., Nemudry A.P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials //J. Ind. Eng. Chem. – 2018. –Vol. 59. – P. 242–250.

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ PEDOT:PSS В ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

М.Д. Хромова, Р.В. Апраксин

*ФГБУН Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, e-mail:
apraksinrv@mail.ioffe.ru*

В настоящее время поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) известен, как один из наиболее важных и широко используемых проводящих полимеров. Одной из ключевых особенностей PEDOT:PSS является возможность значительного изменения свойств полимерных пленок при обработке органическими растворителями, ионными жидкостями, растворами солей или кислот. Было показано, что варьирование состава и количества добавок позволяет изменять морфологию, структуру, проводимость и оптические свойства полимерных пленок.

Однако, не смотря на хорошую изученность, в литературе практически отсутствуют работы, в которых бы исследовалось влияние различных способов обработки на электрохимические свойства пленок PEDOT:PSS, особенно в неводных электролитах. В то же время PEDOT:PSS все чаще предлагается исследователями для улучшения свойств электродных материалов различных энергозапасующих устройств, где традиционно используются органические электролиты. Соответственно, модификация свойств полимера может прояснить роль полимеров и способствовать улучшению характеристик конечных устройств.

В данной работе изучалось влияния природы добавки на свойства пленок PEDOT:PSS в ацетонитриле. Была изучена серия добавок солей с варьированием природы катиона и аниона, ряд органических растворителей и водных растворов кислот (с варьированием природы аниона и pH). Изменение

электрохимических свойств пленок носит достаточно сложный характер, и сопровождается, как изменением ионного транспорта, что было показано методом *in situ* спектроскопии электрохимического импеданса, так и электронного транспорта, что демонстрируется *operando* измерениями проводимости.

Полученные закономерности могут быть полезны для дальнейших исследований и разработок материалов на основе PEDOT:PSS, в том числе для модификации электродных материалов химических источников тока.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00113.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЛИТИЕВОЙ СОЛИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

ТЕТРАФТОРБОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-ПРОПИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ

А.В. Измоденова^{1,2}, А.С. Улихин¹, Н.Ф. Уваров¹

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

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

Пластические фазы различных органических ионных солей являются перспективными твердыми электролитами в различных электрохимических устройствах, в том числе литиевых батареях [1]. Тетрафторборат н-метил-н-пропил-пиперидиния в расплавленном состоянии ($T_{пл} \sim 150^\circ\text{C}$) представляет собой ионную жидкость с удельной проводимостью порядка 10^{-2} – 10^{-1} См/см.

Эта соль является электрохимически стабильной в широком диапазоне напряжений. К сожалению, в твердом состоянии данное соединение имеет низкую проводимость, которая обусловлена анионами. Известно, что проводимость органических замещенных солей фосфония значительно увеличивается после добавления соли лития [1]. Полученные твердые электролиты обладают высокой литий-ионной проводимостью и могут быть использованы в твердотельных литий-ионных аккумуляторах.

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств тетрафторбората н-метил-н-пропил-пиперидиния допированного литиевой ионной солью, включающие в себя подробный анализ термодинамических и электрохимических свойств. Показано, что добавка литиевой соли приводит к заметному снижению температуры плавления за счет образования эвтектики. Более детальная информация будет представлена в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №20-13-00302.

Список литературы

[1] Pringle J.M. // Phys.Chem. Chem. Phys. – 2013. – V.15. – P.1339–1351.

СТРУЙНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ С ПОСЛОЙНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ АНОДА ТВЁРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА NiO/CGO И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

А.Д. Асмедьянова, А.И. Титков

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: asmedianova@gmail.com*

В последнее десятилетие активно развивается 3D печать ТОТЭ, позволяющая сократить количество технологических стадий производства, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики топливного элемента, за счет оптимизации микроструктуры, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия.

Целью данной работы являлось послойное изготовление анода ТОТЭ планарной геометрии на основе композита NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ с применением уникального метода прямой струйной печати с послойной селективной лазерной обработкой, интегрированной в лабораторный 3D-принтер [1].

Нами были разработаны и изготовлены новые композиции паст для печати с использованием жидкого помола компонентов в бисерной мельнице. Исследовано влияние органических наполнителей и параметров механохимической обработки на реологические характеристики пасты; определена паста с оптимальными характеристиками для струйной 3D печати.

Были напечатаны образцы с варьируемой плотностью энергии лазерного воздействия: от 0 до 46 Дж/см². Режим термического спекания анодных заготовок был оптимизирован исходя из данных термогравиметрического анализа. Исследована зависимость пористости и коэффициента объемной усадки при спекании от экспозиции лазера. Проведено восстановление анодных заготовок в токе водорода, определено влияние мощности лазерного воздействия на пористость и электропроводность композитных анодов Ni/CGO.

Установлено, что увеличение экспозиции лазерного спекания на этапе формирования образца позволяет увеличить электропроводность образца, что, вероятно, связано с лучшим контактом частиц оксида никеля (а при дальнейшем восстановлении- частиц никеля) между собой. Пористость композитных анодов, полученных печатью с использованием лазерной

обработки, имеет значение, удовлетворительное для использования в качестве компонента ТОТЭ, и сравнимое с литературными данными для анодов, изготовленных другими методами [2,3]. Возрастание пористости образца при увеличении экспозиции лазера коррелирует со снижением коэффициента усадки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

Список литературы

- [1] Bagishev A., Titkov A., Vorobyev A., Borisenko T., Bessmeltsev V., Katasonov D., Nemudry A. Development of composite electrode materials based on nickel oxide for additive manufacturing of fuel cells // MATEC Web of Conferences. – 2021.
- [2] Song, C., Lee, S., Gu B., Chang, I., Cho, G.Y., Baek, J.D., and Cha, S.W., A Study of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Modeling and Optimization Using Neural Network and Multi Armed Bandit Algorithm // Energies. – 2020. – V. 13. – №.7. – P. 3.
- [3] Grilo J.P.F., Macedo D.A., Nascimento R.M., Marques F.M.B. Assessment of NiO-CGO composites as cermet precursors // Solid State Ionics. – 2018. – V. 321. – P. 119.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НИОБИЕМ НА СТРУКТУРУ ПЕРОВСКИТА $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$

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

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

Перовскиты на основе ферритов лантана-стронция считаются перспективными электродными материалами для использования в различных типах топливных элементов [1,2], а стратегия модификации данных материалов частичным замещением железа высокозарядными сегнетоактивными катионами зарекомендовала себя как эффективный способ повышения их химической устойчивости [3,4]. В работе показано, что перовскит состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ образует непрерывный ряд твердых растворов замещения до концентрации ниобия $x = 0.1$ включительно. Впервые установлено, что дальнейшее увеличение концентрации приводит к изменению структуры исходного гексагонального перовскита ($P6_3mc$) на менее симметричную структуру орторомбического перовскита ($Pbnm$), образующего так же ряд твердых растворов замещения в диапазоне $0.1 < x \leq 0.25$. Дальнейшее увеличение концентрации ниобия в данной работе не исследовали. Проведены высокотемпературные дифракционные исследования составов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03; 0.05; 0.1$). Показано, что при увеличении содержания Nb в оксиде происходит увеличение температуры фазового перехода «гексагональный-кубический» перовскит.

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

Список литературы

- [1] Pena, M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // Chem. Rev. – 2001. – V. 101(7). – P. 1981-2018.
- [2] Chunwen S., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review // J. Solid State Electrochem. – 2010. – V. 14(7). – P. 1125-1144.
- [3] Chengzhi G., et al. Molten salt synthesis of Nb-doped (La, Sr)FeO₃ as the oxygen electrode for reversible solid oxide cells // Mater. Lett. – 2019. – V. 245. – P. 114-117.

[4] Hou Y., et al. Effect of high-valence elements doping at B site of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ // Ceram. Int. – 2022. – V. 48(3). P. 4223-4229.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

КОМПОЗИТОВ $0,1(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{(4-x)}(\text{CH}_3)_x\text{NBF}_4\text{-}0,9\text{C}$ ($0 \leq x \leq 4$)

И.А. Стебницкий^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,2,3}, Д.А. Банных², Н.Ф. Уваров^{1,2,3}

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

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

³Новосибирский государственный технический университет, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073, e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru

Поиск новых электролитов с заданными характеристиками остается актуальной задачей. Недавно был открыт новый класс твердотельных электролитов на основе органических солей замещенного аммония [1]. К их преимуществам относятся пластичность, относительно высокие значения проводимости и широкое окно электрохимической стабильности. Для широкого использования необходимо увеличить значения проводимости, чего можно достичь за счет гетерогенного допирования инертными добавками-оксидами. Например, значение ионной проводимости соли $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ в композите с гетерогенной добавкой – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}}=200 \text{ м}^2/\text{г}$) – увеличивается почти на 3 порядка ($4,13 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ для состава $0,1(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{-}0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ при 140°C) [2]. Переход к неоксидной инертной добавке – наноалмазам – оправдан, так как при схожем с оксидами влиянии на транспортные свойства соли, наноалмазы характеризуются меньшей массой [3].

В настоящей работе исследовалось влияние заместителя на физико-химические свойства композиционных твердых электролитов $0,1(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{(4-x)}(\text{CH}_3)_x\text{NBF}_4\text{-}0,9\text{C}$ ($0 \leq x \leq 4$). Результаты исследований подробно обсуждаются в докладе.

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

Список литературы

[1] Pringle J.M., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M. // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – № 11. – P. 2056–2062.

[2] Ulihin A.S., Uvarov N.F. // R. J. Electrochem. – 2021. – V. 57. – № 10. – P. 1015–1018.

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

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Cr_3C_2 -NiCr ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Б.К. Рахадиллов¹, Д.Н. Какимжанов^{1,2}, Д.Б. Буйткенов³, А.Б. Кенесбеков⁴, N.M. Magazov³

¹ТОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан, 070002, e-mail: rakhadilovb@mail.ru, dauir_97@mail.ru

²Восточно-Казахстанский технический университет имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан, 070002

³Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан, 070010, e-mail: buitkenovd@mail.ru; magazovn@mail.ru;

⁴Институт композиционных материалов, Усть-Каменогорск, Казахстан, 070002, e-mail: aidar.94.01@mail.ru

В работе рассматриваются результаты исследований структуры и свойства детонационного покрытия на основе Cr_3C_2 -NiCr после импульсно плазменной обработки.

Ключевые слова: импульсно-плазменная обработка, напыления, детонация, фаза, твердость.

Улучшение качественных свойств детонационных, металлокерамических покрытия возможно внешним высокоэнергичным воздействием. Наиболее эффективным является технология импульсно-плазменной обработки (ИПО), которая модифицирует поверхность: магнитным полем, электрическим током (потоком заряженных элементарных частиц), высоко градиентной тепловой струей (плазмой), содержащей металлические и неметаллические легирующие элементы.

Целью данной работы является изучение влияния импульсно-плазменной обработки на структуры и свойства детонационного покрытия на основе Cr_3C_2 -NiCr.

Покрyтия наносили на образцы из стали 12Х1МФ методом детонационного напыления (DS) на детонационной установке (CCDS 2000). Обработку импульсной плазмой осуществляли на установке «Импульс-6».

Результаты рентгено-структурного анализа показали что После ИПО на поверхности обнаружены фазы оксида хрома Cr_2O_3 а также при разных дистанциях обработки наблюдается изменения интенсивности пиков карбида хрома Cr_3C_2 , причиной которому является кратковременная активизация поверхности покрытия из за импульсной плазмы. Импульсно-плазменная обработка (ИПО) способствует снижению значения шероховатости поверхности покрытия ~ в 2 раза, увеличению микротвердость материала покрытий Cr_3C_2 -NiCr от ~12 ГПа (исходная) до ~ 16,2 ГПа;

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА α -АМИНОКИСЛОТ

А.П. Дмитриева, Е.Ф. Кривошапкина, Ю.Ю. Медведев, К.В. Медведева, А.А.

Клинкова

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
ИТМО, Международный научный институт "Растворная химия передовых
материалов и технологий" ул. Ломоносова, 9, г. Санкт-Петербург, 191002
e-mail: dmitrieva@scamt-itmo.ru*

Производство химической продукции является процессом, осуществляемым за счет использования энергии сжигания ископаемых видов топлива. Сопутствующие сжиганию топлива выбросы парниковых газов в атмосферу приводят к неконтролируемому изменению климата. Образующиеся в процессе производства стоки подлежат сложному и экономически невыгодному для предприятия процессу очистки. Таким образом существует потребность в оптимизации и эффективизации данной области промышленности. Это обстоятельство стимулирует поиск и развитие новых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Электрохимические методы являются перспективной альтернативой существующим промышленным методам синтеза ценных химических соединений, так как они могут опираться на энергию, производимую возобновляемыми источниками и преобразовывать ее в энергию химических связей.

На сегодняшний день в литературе сообщается о нескольких стратегиях синтеза α -АК (α -аминокислот), однако описанные методы обычно сопровождаются применением высокотоксичных цианидов, сильных кислот и альдегидов. Нами проведено детальное исследование альтернативного метода синтеза α -АК -электрокарбоксилирования (ЭК) иминов на различных металлических электродах в ацетонитриле методом циклической вольтамперометрии. В результате ЭК иминов на поверхностях Ag, Zn, Fe, Ti и Cu сопровождается наиболее эффективным образованием α -АК (>90% селективность). Кроме того, были синтезированы и электрохимически исследованы наноструктурированные палладиевые катализаторы различной формы (кубы и разветвленные звездообразные наночастицы). Все изученные наноструктурированные материалы показали высокую стабильность при

электролизе. На основании обширных экспериментальных результатов был предложен механизм образования α -АК на поверхности металлических электродов.

Выполнение проектов осуществляется при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН С НИКЕЛЕВЫМ СЛОЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ

Е.В. Шубникова, Е.С. Тропин, Е.Ю. Лапушкина, А.П. Немудрый
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru

В процессах очистки водорода, как правило, используют дорогостоящие палладиевые мембраны. Альтернативой являются никелевые мембраны, преимуществом которых перед мембранами на основе палладия является низкая стоимость материала и высокая устойчивость к воздействию отравляющих веществ [1]. В то же время они имеют более низкую водородную проницаемость по сравнению с палладиевыми мембранами. Повышения водородных потоков через никелевые мембраны можно добиться путём уменьшения толщины мембраны. [1]. Целью данной работы являлись разработка и исследование водородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран, состоящих из керметной пористой подложки с нанесенным на внешнюю поверхность газоплотным слоем никеля.

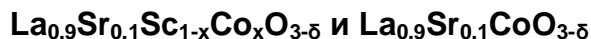
В ходе работы были изготовлены МТ подложки на основе композита состава NiO-8YSZ; проведены исследования структуры и морфологии МТ подложек до и после восстановления с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); подобраны оптимальные параметры восстановления. Впервые с помощью метода погружения (dip-coating) был получен газоплотный никелевый слой на поверхности МТ подложки толщиной 15 мкм. Были получены зависимости удельного потока водорода через МТ мембраны с никелевым слоем на поверхности от температуры в диапазоне 600–800°C.

Исследование выполнено в рамках гос. задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

Список литературы

- [1] Ockwig, N.W., Nenoff, T.M. Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 4078.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ



З.Н. Ичетовкин, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин

*ФГБОУ ВО Вятский государственный университет,
ул. Московская, 36, Киров, 610000, e-mail: zakhar1030@mail.ru*

Актуальность создания топливных элементов с протонпроводящим электролитом определяется высокой энергоэффективностью этих устройств в среднетемпературном рабочем диапазоне (500-800°C) по сравнению с твердооксидными топливными элементами, когда применяют материалы с проводимостью по ионам кислорода. Относительно пониженные температуры позволяют снизить скорость деградиционных процессов, увеличить износоустойчивость составляющих конструкций и себестоимость устройства в целом. С другой стороны, более низкая рабочая температура протонкерамических топливных элементов (ПКТЭ) предъявляет значительные требования к электродным материалам, поскольку кинетика всех происходящих реакций затрудняется.

Известны электролиты на основе скандата лантана, которые перспективны для создания ПКТЭ, так как обладают термической и химической устойчивостью в атмосферах различного состава. Изменения катионного состава скандата лантана путем допирования А и В-подрешеток позволяет значительно влиять на доминирующий тип проводимости и создавать электродные материалы, совместимые с материалом электролитов на основе скандата лантана.

В данной работе был выполнен цитрат-нитратный синтез индивидуальных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) и композитов на основе этих оксидов. Композитные материалы были получены твердофазным смешением LSSC и LSC в разных процентных соотношениях отдельных фаз с последующим прессованием и спеканием. Полученные индивидуальные и композитные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа и дилатометрии. Электропроводность

полученных образцов изучена четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и состава газовой фазы.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ MnFeNi И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Г.В. Голубцов^{1,2}, М.А. Казакова¹, А.Г. Селютин¹, D.M. Morales³, W. Schuhmann³

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

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

³Ruhr University Bochum,
Universitätsstr. 150, Bochum, Germany, 44780

Экологически чистые водородные источники энергии, такие как обратимые топливные элементы и металл-воздушные батареи привлекают все большее внимание как альтернатива природным ресурсам. Основной проблемой разработки этих устройств является создание недорогих бифункциональных кислородных электродов способных обратимо проводить реакции восстановления и выделения кислорода (РВК и РОВ) с высокой производительностью, селективностью и стабильностью.

В данной работе был предложен новый подход для повышения бифункциональной активности кислородных электродов, основанный на синергетическом взаимодействии оксидных наночастиц активных в РОВ или РВК, объединенных в единую композицию с окисленными многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Для этого методом пропитки по влагоемкости МУНТ были синтезированы триметаллические катализаторы, состоящие из $Fe_{0.3}Ni_{0.7}$ оксидных частиц, характеризующихся «эталонной» активностью в РОВ, и оксида Mn, проявляющего высокую активность в РВК. Показано, что комбинация нескольких компонентов оказывает влияние как на структурные свойства образцов, так и на их электрокаталитические свойства. Так, наиболее активный триметаллический катализатор $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}/МУНТ$ продемонстрировал существенно более низкую разность перенапряжений РВК/РОВ ($\Delta E = 0.73$ В) и лучшую селективность в отношении восстановления O_2 до OH^- через путь переноса 4 электронов с выходом пероксидных частиц менее 10% [1]. Кроме того, оптимальная триметаллическая система показала

лучшую стабильность, что имеет решающее значение для потенциальной практической реализации.

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

Список литературы

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПОКРЫТЫЕ СМОЛАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. Харченко^{1,2}, И.И. Рыжков¹, М.М. Симунин³

¹*Институт Вычислительного Моделирования СО РАН,
Академгородок 50, стр. 44, Красноярск, 660036, e-mail: harchenko@icm.krasn.ru*

²*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, 660036*

³*Красноярский научный центр ФИЦКНЦ СО РАН,
Академгородок 50, Красноярск, 660036*

Эпоксидные покрытия широко используются в качестве химически стойких и коррозионно-стойких покрытий в различных средах, поскольку создают защитную сетку. В органические покрытия можно добавлять пигменты для улучшения их защитных свойств. Таким образом, изучение антикоррозионного поведения добавок необходимо для того, чтобы знать об изменениях, происходящих на границе металл-покрытие. Композитный материал был нанесен на подложку из мягкой стали, после чего было изучено коррозионное поведение путем измерения электродного потенциала во времени и в основном методом спектроскопии электрохимического импеданса и вольт-амперных характеристик с помощью потенциостата-гальваностата *AUTOLAB PGSTAT302* с модулем *FRA2*. Измерительная ячейка содержала рабочий электрод площадью $\sim 100 \text{ см}^2$, погруженная в 0.1 М NaCl раствор, платиновый противэлектрод и хлорсеребряный электрод сравнения (ХСЭ). Разность потенциалов между рабочим и противэлектродом составляла -0.6 В относительно ХСЭ, а амплитуда сигнала - 59 мВ. Частота находилась в диапазоне от 65536 до 0.1 Гц.

В результате исследований коррозионной стойкости нанокompозитных порошковых красок, представлены следующие результаты. Для *референсного образца* ток коррозии составил 1.087 мкА/см^2 , скорость коррозии 12.63 мкм/год . Для *0.05 NFA* образца ток коррозии составил 0.978 мкА/см^2 , скорость коррозии 11.36 мкм/год . Для *0.2 NFA* образца ток коррозии составил 0.645 мкА/см^2 , скорость коррозии 7.50 мкм/год .

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы, что введение в полимерную смолу нановолокон оксида алюминия приводит к улучшению коррозионных свойств красок и тем самым улучшает защитные свойства материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 21-43-242902 р_Енисейская Сибирь «Исследование процесса компаундирования полиэфирных матриц нановолокнами оксида алюминия и их влияния на физико-механические свойства получаемых композитов».

МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ СН-СВЯЗИ МЕТАНА ФЕРРИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЛИГАНДНЫХ ПОЛЯХ ПО ДАННЫМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Н.А. Афимченко, И.Л. Зильберберг

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

Метан является распространенным источником углерода в качестве топлива и химического сырья. Однако из-за высокой энергии СН-связи получение прекурсоров из него затруднительно, поэтому низкотемпературное селективное окисление метана вызывает особый интерес в катализе.

Существует точка зрения, что наиболее активным центром катализатора предположительно является атомарный кислородный центр анион-радикального типа. Впервые эта гипотеза возникла в работах Казанского[1] и Lunsford'a[2], и получила развитие в работе Ковальского[3].

В металлсодержащих каталитических системах оксо-центры можно рассматривать в качестве фрагмента некоторого бирадикалоидного (оксильного) состояния, образовавшегося в результате разделения спинов между кислородом и металлом. Факторы, определяющие образование оксильного состояния, до сих пор неизвестны.

Возможность перехода в оксильное состояние предположительно связана с окружением FeO, поскольку известно, что феррильная группа в составе негемовых комплексов деактивирована азотным лигандным полем по сравнению с активной феррильной группой в кислородном окружении железосодержащих цеолитов.

В данной работе было исследовано образование оксильного кислорода в комплексе $[N_4PyFeO]^{2+}$ (азотное поле лиганда) и ему подобных модельных системах: $[O_4FuFeO]^{2+}$ (кислородное поле лиганда), $[C_4PyFeO]^{2+}$, $[C_4FuFeO]^{2+}$. Исследование проводилось в спин-поляризованном варианте ТФП, с функционалом B3LYP, в пакете Gaussian. Определен дескриптор, характеризующий величину энергетического барьера и маршрут реакции, протекающий через образование оксильного кислорода - величина расщепления $\pi-\sigma^*$ орбиталей FeO исходной геометрии.

Было установлено, что для большинства рассчитанных систем реализуется оксильный маршрут реакции. Из определяемого исходной геометрией π - σ^* расщепления можно делать выводы о возможности перехода FeO в активное оксильное состояние: чем меньше величина π - σ^* расщепления, тем активнее феррильная группа. Показано, что кислородное поле и отсутствие лиганда, ориентированного вдоль связи FeO, приводит к меньшему барьеру реакции по сравнению с азотным полем и присутствием последнего.

[1] Kaliaguine S.L., Shelimov B.N., Kazansky V.B. Reactions of methane and ethane with hole centers O⁻ // J. Catal. – 1978. – V. 55. – P. 384-393.

[2] Lunsford J. H. ESR of Adsorbed Oxygen Species // Catal. Rev. – 1974. – V. 8. – P. 135-157.

[3] Kovalskii V., Shubin A., Chen Y., Ovchinnikov D., Ruzankin S.Ph., Hasegawa J., Zilberberg I., Parmon V.N. Hidden radical reactivity of the [FeO]²⁺ group in the H-abstraction from methane: DFT and CASPT2 supported mechanism by the example of model iron (hydro)oxide species // Chem. Phy. Lett. – 2017. – V. 679. – P. 193-199.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С УВЕЛИЧЕННЫМ РАБОЧИМ НАПРЯЖЕНИЕМ И РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

И.И. Кочетов, И.А. Маслоченко

*НИТУ МИСИС Институт новых материалов и нанотехнологий,
Ленинский пр-т., 4, Москва, 119049, e-mail: Ivan.Kochetov@rusnano.com*

Суперконденсатор (СК) – это электрохимическое устройство, способное накапливать заряд. Принцип работы СК основан на образовании двойного электрического слоя – слоя ионов (катионов и анионов), образующийся на поверхности границы раздела электрод - электролит, в результате адсорбции ионов из раствора электролита при подаче на электроды разности потенциалов.

Основными параметрами суперконденсатора являются его мощность и энергия, которые прямо пропорциональны квадрату приложенного на электроды напряжения при этом, значение приложенного напряжения напрямую зависит от используемого электролита.

Наиболее важной составляющей суперконденсатора является используемый внутри него электролит. Электролиты для СК состоят из двух основных компонентов: растворителя и соли-ионогена, являющейся источником катионов и анионов. Для придания СК требуемых свойств в электролиты добавляют соразтворители или другие компоненты.

В рамках представленной работы был разработан органический электролит для СК, который способен стабильно функционировать при температурах от минус 65 °С до плюс 70 °С, а также при напряжении 3,25 В.

В качестве растворителя для электролита в работе использовался ацетонитрил, который обеспечивает наиболее высокую электропроводность. Расширение температурного диапазона работы электролита и, соответственно, СК, достигается за счет использования особого соразтворителя из класса простых эфиров.

Помимо соразтворителя, разработанный электролит имеет в своем составе особый ионоген (соль), а именно – 1,1-диметилпирролидиния тетрафторборат (DMP BF₄), который обладает катионом и анионом очень

малого размера (порядка 0,3 нанометров). Такой размер иона позволяет СК накапливать большой заряд, что в свою очередь улучшает его ёмкостные и мощностные характеристики.

$^{16}\text{O}_2 / ^{18}\text{O}_2$ ИМПУЛЬСНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН С ОКСИДАМИ $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.7}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ И $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

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

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,*

ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066, e-mail:

A.Khodimchuk@ihte.uran.ru

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

Оксиды семейства $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, содержащие переходные металлы, такие как Fe и Co перспективны для электрохимических приложений: в качестве кислородных электродов для твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран и пр. Оксиданионное внедрение серы в структуру перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ приводит к улучшению ионной проводимости и стабильности оксида. В литературе практически отсутствует информация о транспортных свойствах кислорода этих оксидов. Целью работы является исследование кинетики и механизма обмена кислорода газовой фазы на поверхности $\text{SrFe}_{0.2+x}\text{Co}_{0.7+y}\text{S}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x, y, z \leq 0.05$).

Исследование проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси на порошкообразных образцах $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.7}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при температурах 300 – 700 °С в токе смеси $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ при парциальном давлении кислорода 21.3 кПа. Степень обогащения кислорода изотопом ^{18}O составляет 96 %, чистота кислорода 99.9996 %. Рассчитаны значения скоростей межфазного обмена кислорода (r_H) и индивидуальных стадий: диссоциативной адсорбции (r_a) и инкорпорирования кислорода (r_i), исследовано влияние температуры на них.

Показано, что внедрение серы в структуру приводит к уменьшению скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода в решетку оксида. Значения энергии активации скоростей r_H , r_a и r_i

возрастают в ряду $\text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3-\delta} < \text{SrFe}_{0.25}\text{Co}_{0.70}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta} < \text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

В настоящей работе впервые выделены стадии обмена, и установлено, что скоростьопределяющей стадией межфазного обмена является инкорпорирование кислорода в структуру оксида. Влияя на скорость этой стадии, можно улучшить кинетические характеристики кислородных электродов для практического применения.

СОДЕРЖАНИЕ

**А.П. Немудрый КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТОТЭ КАК
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИКИ**

Авторский указатель

А

Абакумов А.М.	18
Агафонов А.В.	64
Алексеев А.А.	35
Ананьев М.В.	43
Антипов Е.В.	5
Антонюк А.В.	67
Апраксин Р.В.	87
Арапова М.В.	51, 82
Архипов В.Е.	58
Асмедьянова А.Д.	89
Афимченко Н.А.	102

Б

Багишев А.С.	80
Багрянцева И.Н.	12, 13, 30, 45
Бадмаев С.Д.	41
Баных Д.А.	92
Безкревная О.С.	61
Белоусов В.В.	31
Беляев В.Д.	41
Беляков С.А.	47, 62
Бервицкая О.С.	44
Беспалко Ю.Н.	51, 82
Борисенко Т.А.	80
Брагина О.А.	46, 65, 86
Бредихин С.И.	6
Буйткенов Д.Б.	93
Булина Н.В.	91
Булужева Л.Г.	37, 57, 60, 85
Бушуев В.О.	59
Бычков С.Ф.	74

В

Валеев К.Р.	82
Викулова М.А.	73
Воротников В.А.	47, 61
Ворфоломеева А.А.	57, 60
Г	
Гвоздков И.А.	27
Глазнева Т.С.	82
Голубцов Г.В.	98
Гонгола М.И.	70
Горшков Н.В.	73
Гребёнкина М.А.	37, 57
Гусельников А.В.	37
Гуськов Р.Д.	21, 25, 35, 56, 91
Гутерман В.Е.	68
Д	
Дергачева П.Е.	31
Дмитриева А.П.	95
Дормидонова Д.О.	30
Доровских С.И.	42
Дувакин А.М.	47
Е	
Егорова А.В.	78
Еремеев Н.Ф.	14, 82
Ж	
Железнов Д.И.	73
З	
Зазуля А.Е.	72
Захаров Д.М.	43, 105
Захарова А.С.	50
Зильберберг И.Л.	102
Зуев А.Ю.	14
Зырянов В.В.	77

И

Иванов А.В.	47, 61
Иванов И.Л.	14, 84
Измоденова А.В.	48, 88
Ильина Е.В.	40
Ичетовкин З.Н.	97
Ичетовкина В.А.	44

К

Кабанов А.А.	19, 59, 67, 78
Кабанова Н.А.	78
Казакова М.А.	98
Какимжанов Д.Н.	93
Кенесбеков А.Б.	93
Кисленко В.А.	55
Кисленко С.А.	55
Клинкова А.А.	95
Ковалев И.В.	21, 25, 34, 35, 70, 72, 91
Комаров В.Ю.	32
Косова Н.В.	7, 49, 52, 53, 59, 69
Коцун А.А.	57, 85
Кочетов И.И.	104
Кривошапкина Е.Ф.	95
Кривченко В.А.	50
Кригер Т.А.	82
Кузьмин А.В.	22, 44, 47, 61, 62, 96
Кунгурцев Ю.Е.	45
Куриганова А.Б.	38
Курумчин Э.Х.	43, 105

Л

Лавров А.Н.	37
-------------	----

Лапушкина Е.Ю. 34,
54, 70, 74, 83, 96

Левченко Е.А. 27

Лесничёва А.С. 62

Лысков Н.В. 20, 27

М

Мальбахова И.А. 80

Малышкин Д.А. 14, 84

Марков А.А. 11

Маслоченко И.А. 104

Матейшина Ю.Г. 15,
32, 40, 92

Медведев Ю.Ю. 95

Медведева К.В. 95

Меркулов О.В. 11

Мищенко К.В. 49

Молодцова Т.А. 38

Морхова Е.А. 67, 78

Н

Напольский Ф.С. 50

Немудрый А.П. 4, 21,
25, 34, 35, 46, 54, 56, 70,
72, 74, 76, 83, 86, 91, 96

Новожилов Д.В. 63

Новожилова М.В. 33,
39

Нурымов Ж.Д. 50

О

Оганов А.Р. 9

Окотруб А.В. 37, 57,
58, 60, 85

Орлова Е.И. 78

П

Паперж К.О. 68

Патракеев М.В.	11
Пелевина А.А.	42
Пинаева Е.А.	61
Плеханов М.С.	47
Подгорнова О.А.	49, 52
Положенцева Ю.А.	33, 39
Пономарева В.Г.	12, 13, 30
Попов К.М.	58
Попов М.П.	21, 25, 34, 35, 56, 70, 72, 76, 91
Попова А.А.	50
Поротникова Н.М.	105
Р	
Рахадиллов Б.К.	93
Рыжков И.И.	100
С	
Садовская Е.М.	82
Садыков В.А.	14
Саетова Н.С.	22
Селютин А.Г.	98
Семыкина Д.О.	59
Середа В.В.	14, 84
Сивак А.В.	27
Сивцев В.П.	34, 54, 70, 91
Симонов М.Н.	51, 82
Симунин М.М.	100
Синицын В.В.	27
Смаль Е.А.	51, 82
Смирнова Н.В.	38
Собянин В.А.	41
Стебницкий И.А.	32, 92

Столярова С.Г. 57, 85

Строева А.Ю. 44, 47,
62, 96

Сурмин А.В. 56

Сысоев В.И. 58

Т

Ташланов М.Ю. 66

Тимербулатов Р.С. 27

Титков А.И. 23, 80,
83, 89

Тропин Е.С. 74, 76,
83, 96

У

Уваров Н.Ф. 12, 13, 15,
32, 48, 63, 88, 92

Улихин А.С. 15, 48,
63, 88

Ульянкина А.А. 75

Ф

Федоров С.В. 31

Федотов С.С. 66

Федорова В.Е. 51, 82

Федосеева Ю.В. 57

Фоминых А.М. 47

Х

Харченко И.А. 100

Ходимчук А.В. 105

Хромова М.Д. 87

Ц

Царенко А.Д. 75

Цветков Д.С. 14, 84

Цветкова Н.С. 14

Цыганов А.Р. 73

Цыдыпылов Д.З. 53

Ч

Черендина О.В. 65, 83

Черепанов В.А. 17

Чикишев С.А. 61

Чижик С.А. 21, 25, 76

Ш

Шмбаева В.Д. 64

Шивцов Д.М. 40

Шиндров А.А. 69

Шляхова Е.В. 57

Шубникова Е.В. 65, 74,
83, 86, 96

Ю

Я

Яговитин Р.Е. 14, 84

М

Magazov N.M. 93

Majewski A.J. 105

Morales D.M. 98

S

Schuhmann W. 98

