



Водород как основа
низкоуглеродной экономики

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Школа-конференция
Киров, 26–27 сентября 2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

Центр компетенций НТИ
«ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Вятский государственный университет"

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет»

«Водород как основа низкоуглеродной экономики» Школа-конференция Центра компетенций НТИ

26 -27 сентября 2024 г.

Киров, Россия

Сборник тезисов

Новосибирск-2024

УДК 544.47 + 662.769.2
ББК 24.54 + 35.115 + 24.120.11
В624

В624 ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ

Школа-конференция Центра компетенций НТИ, Сборник тезисов
(26-27 сентября 2024 г., Киров, Россия)

[Электронный ресурс] / под редакцией д.х.н. П.В. Снытникова,
к.х.н. Д.И. Потемкина, к.х.н. Кузьмина А.В.

– Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2024.

– ISBN 987-5-906376-61-9

– URL: <https://h2nti-2024.tilda.ws/>

В надзаг.:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Центр компетенций НТИ
«ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Вятский государственный университет"

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»

Сборник включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Основные темы научной программы школы-конференции:

- Секция 1 Технологии получения, хранения и транспортировки водорода
- Секция 2 Технологии использования водорода в производственных процессах
- Секция 3 Технологии водородного (наземного, водного и воздушного) транспорта
- Секция 4 Технологии водородной энергетики
- Секция 5 Технологии водородной безопасности

ISBN 987-5-906376-61-9

УДК 544.47 + 662.769.2
ББК 24.54 + 35.115 + 24.120.11
© Институт катализа СО РАН, 2024

Организаторы



Центр компетенций НТИ «ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»



Вятский государственный университет



ФИЦ Институт катализа СО РАН



Новосибирский государственный университет

Члены консорциума Центра



ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

ФОНД НТИ

приоритет2030^
лидерами становятся

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

**д.х.н.
Павел Валерьевич Снытников** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Заместители председателя:

**к.х.н.
Дмитрий Игоревич Потемкин** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**к.х.н.
Антон Валериевич Кузьмин** Вятский государственный университет, Киров

Члены организационного комитета:

**д.х.н., профессор РАН
Денис Владимирович Козлов** Новосибирский государственный университет,
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**д.х.н., профессор РАН
Екатерина Александровна Козлова** Новосибирский государственный университет,
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**д.х.н.
Вадим Анатольевич Яковлев** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**к.х.н.
Владимир Николаевич Рогожников** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Михаил Николаевич Симонов ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Анна Михайловна Горлова ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**к.х.н. Алексей Александрович
Печенкин** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Денис Анатольевич Козулин Вятский государственный университет, Киров

Дмитрий Андреевич Зубов Вятский государственный университет, Киров

к.х.н. Наиля Саетовна Саетова Вятский государственный университет, Киров

Секретариат:

к.х.н. Анна Юрьевна Строева Вятский государственный университет, Киров

Марина Сергеевна Суворова ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Ольга Сергеевна Бервицкая Вятский государственный университет, Киров

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-9

**Центр компетенций НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики":
реализуемые проекты для достижения технологического суверенитета**

Снытников П.В., Потемкин Д.И., Рогожников В.Н., Козлов Д.В., Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

pvsnyt@catalysis.ru

Деятельность Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», созданного в конце 2021 года на базе Института катализа СО РАН после победы в конкурсе Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы, ориентирована на выполнение комплексных проектов, реализуемых одноименным Консорциумом [1]. В докладе обсуждаются основные научные направления проводимых Центром НТИ исследований и полученные результаты в рамках сформированных Проектов. Их комплексное выполнение на стыке катализа, электрохимии, материаловедения и химической технологии, демонстрация преимуществ разрабатываемых технологических подходов и конструкторских решений обеспечит достижение технологического суверенитета Российской Федерации в областях генерации водорода и его применения в качестве сырья для химических производств, энергоносителя в промышленности, транспорте и в быту. Сокращение выбросов углерода в окружающую среду будет достигаться, в том числе, за счет технологий переработки сырья растительного происхождения, разработки технологий улавливания CO₂ и последующего его использования для получения ценных химических продуктов и перспективных материалов. Это заложит основу для снижения зависимости человечества от невозобновляемых источников углеводородов и эволюционного, безопасного для энергобаланса Российской Федерации, увеличения доли возобновляемых источников энергии в энергосистеме.

Благодарности: Работы выполняются при финансовой поддержке Фонда НТИ.

Литература:

[1] Сайт Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» <https://h2nti.ru/>

ПЛ-2

**Разработка металл-ионных аккумуляторов и аккумуляторных батарей в ЦК
НТИ «Мобильные накопители энергии»**

Иткис Д.М.

Московский физико-технический институт, Долгопрудный

ПЛ-3

Модульные электрохимические генераторы на основе ТОТЭ

Сивак А.В.

ООО «НИЦ «ТОПАЗ», Москва

Батарея ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции для энергоустановок, работающих на природном газе

Бурмистров И.Н.¹, Агаркова Е.А.¹, Шарафутдинов А.У.¹, Яловенко Д.В.¹, Скоморохин В.С.²,
Шершнева В.А.², Бредихин С.И.¹

1 – Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна (ИФТТ РАН), Черноголовка

2 – ООО «Бирюч»

buril@issp.ac.ru

Переход к конструкции топливных элементов с несущим электродом или внешней механической поддержкой позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики энергоустановок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Например, использование несущего анодного электрода (АП-ТОТЭ) дает возможность уменьшить толщину электролитической мембраны до 1-10 мкм и, при сохранении высоких электрохимических характеристик элемента, снизить рабочие температуры в область 700–800°C. Высокие удельные характеристики в сочетании со снижением рабочих температур позволяют разрабатывать батарею ТОТЭ с улучшенными массогабаритными характеристиками. Стоит отметить, что для практической применимости разрабатываемых устройств важна работоспособность батареи ТОТЭ не только на чистом водороде, но и при использовании углеродсодержащих топлив.

На рисунке 1 приводится фотография разработанной в ИФТТ РАН батареи анод-поддерживаемых ТОТЭ номинальной мощностью 800 Вт. Масса и объем батареи АП-ТОТЭ оптимизированной конструкции составили 5,429 кг и 1 л, соответственно.

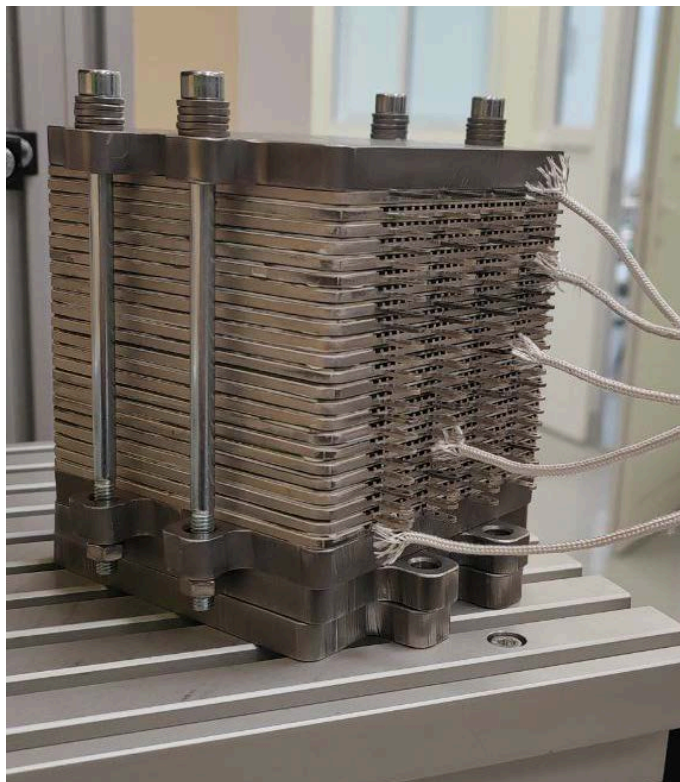


Рис. 1. Батарея ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции.

ПЛ-4

Аттестация электрохимических характеристик разработанной батареи проводилась при работе как на сухом и влажном водороде, так и на углеродсодержащем топливе, моделирующим продукты паровой конверсии метана при $O/C=3$ (Рисунок 2).

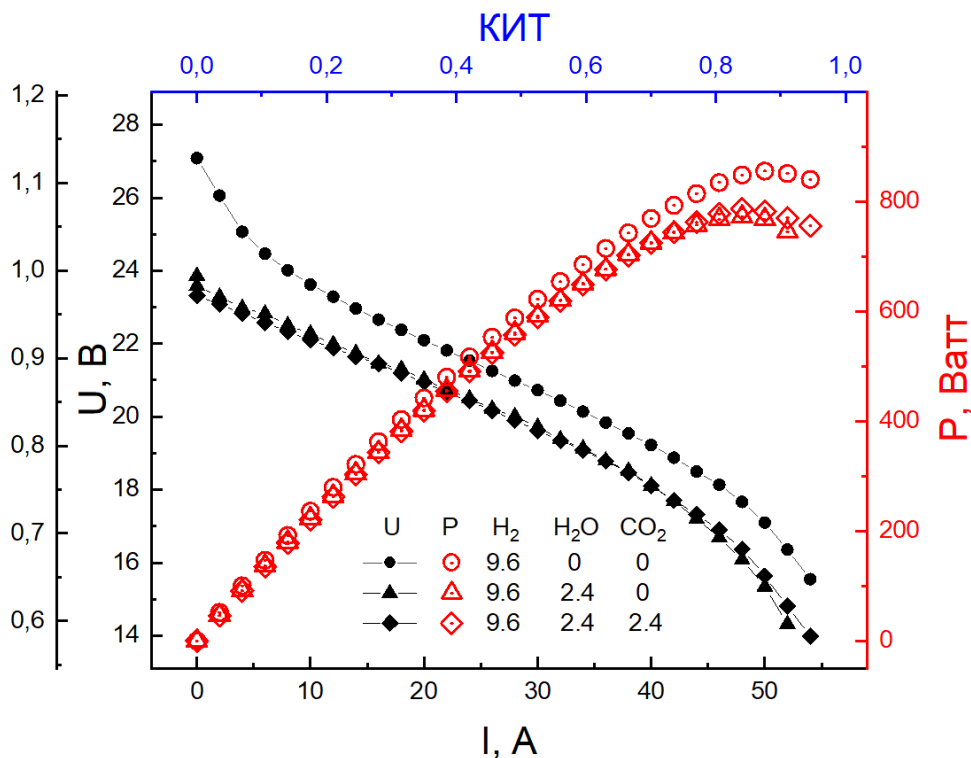


Рис. 2. Вольтамперные (черные) и мощностные (красные) зависимости разработанной в ИФТТ РАН батареи ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции при работе на сухом (круги) и влажном (треугольники) водороде, а также модельном углеродсодержащем топливе (ромбы). Скорость подачи реагентов приведена в нл/мин.

Как видно из рисунка, при работе на сухом водороде напряжение открытой цепи составляет 26,9 В (1,121 В в пересчете на единичный МЭБ) а снимаемая мощность при коэффициенте использования топлива (КИТ) более 0,85 превышает 830 Вт. Переход к водороду высокой влажности и модельному углеродсодержащему топливу приводит к пропорциональному степени обеднения топливной смеси снижению напряжения на батарее во всем диапазоне исследуемых токов нагрузки. Стоит отметить, что состав топливной смеси на оказывает заметного влияния на внутреннее сопротивление разработанной батареи.

Испытания при работе на углеродсодержащем топливе, моделирующим продукты паровой конверсии метана при $O/C=3$, показали, что при токе нагрузки $I_{load}=46$ А (КИТ = 0.81) гравиметрическая и волюметрическая плотности мощности для разработанной батареи достигают 136 Вт/кг и 740 Вт/л, соответственно.

Разработка микротрубчатых твердооксидных топливных элементов в ИХТТМ СО РАН

Тропин Е.С., Сивцев В.П., Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

evg22306@mail.ru

В докладе приводится информация о компетенциях ИХТТМ СО РАН в области разработки, изготовления и исследования микротрубчатых твердооксидных электрохимических устройств. Описаны возможности, преимущества и недостатки трех методов получения микротрубчатых пористых анодных подложек ТОТЭ. Обсуждаются особенности микроструктуры функциональных слоев топливных элементов и ее влияние на механическую прочность и электрохимические характеристики изделий. Предлагается использование оксидов на основе кобальтито-феррита бария-стронция, допированного высокозарядными катионами, обладающих одними из самых высоких скоростей кислородного обмена, в качестве материала катодного функционального слоя (КФС). Для выбора материала катодного токосъемного слоя (КТС) проведены измерения электропроводности ряда сложных оксидов в интервале рабочих температур ТОТЭ и отобраны материалы с минимальным омическим сопротивлением.

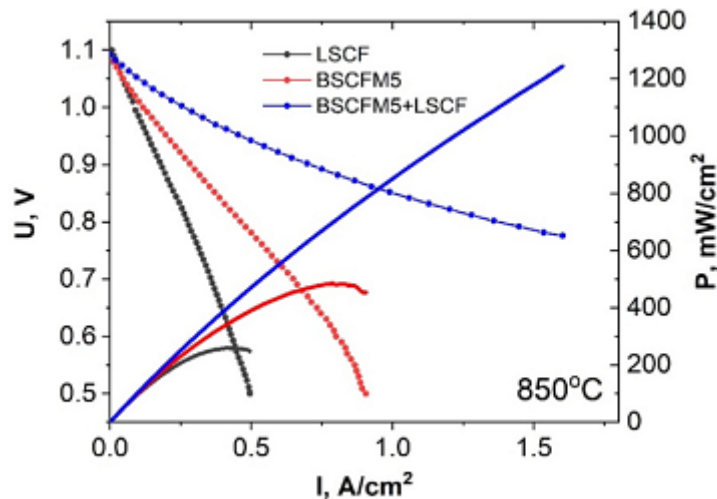


Рис. 1. Вольтамперные и мощностные характеристики МТ ТОТЭ с различной комбинацией катодных материалов: 1- LSCF одновременно в качестве КФС и КТС, 2- BSCFM5 одновременно в качестве КФС и КТС и 3 – (BSCFM5 – КФС) + (LSCF – КТС).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-79-30051

Проблемы герметизации в ТОТЭ с использованием стеклогерметиков

Саева Н.С.^{1,2}, Толстобров И.В.¹, Широкова Е.С.¹, Вепрева А.И.¹,
Дубовцев Д.Ю.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

1 – Вятский государственный университет, Киров

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
n.saetova@yandex.ru*

Стекланные и стеклокерамические материалы (стеклогерметики) наиболее часто используются для герметизации сочленений высокотемпературных устройств, в том числе твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Несмотря на то, что на рынке представлено значительное количество таких материалов, по-прежнему ведутся работы по совершенствованию уже имеющихся и разработке новых составов стёкол, поскольку свойства герметики необходимо подстраивать под меняющиеся материалы и условия работы ТОТЭ. Стоит отметить, что разработка герметиков на основе отечественных компонентов является необходимой задачей при создании отечественных энергоустановок на основе ТОТЭ и вносит существенный вклад в достижение технологического суверенитета. Разработка стеклогерметиков и интерконнекторов на базе отечественных материалов ведётся в рамках проекта центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Несмотря на распространённость герметиков, по-прежнему не решён ряд проблем, связанных с их использованием. Наиболее широко распространённые бариевые герметики обладают высокой склонностью к кристаллизации при температуре работы ТОТЭ и требуют тщательного подбора режима склейки, обеспечивающего формирование фаз с термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), соответствующим сочленяемым материалам. Кроме того, барий, входящий в состав стекла, может взаимодействовать с образующимися в ходе деградации интерконнектора соединениями хрома, образуя хромат бария, являющийся нежелательным продуктом взаимодействия. Стёкла, не содержащие оксид бария, как правило содержат оксиды щелочных металлов, имеют более низкую склонность к кристаллизации, а сам процесс кристаллизации является более предсказуемым. Однако при их использовании могут образовываться хроматы щелочных металлов, а их реакционная способность может быть выше, чем у барий-содержащих аналогов за счёт неполной кристаллизации стекла.

Другой проблемой использования стеклогерметиков, которая наиболее выражена при сборке ТОТЭ трубчатой геометрии, является необходимость формирования изделий сложной формы из стеклополимерных композиций для обеспечения герметичности соединения. Решением этой проблемы может стать использование технологии FDM (Fused Deposition Modelling), однако при формировании филаментов для печати существует проблема относительно низкой предельной степени наполнения, что не позволяет получить монолитный слой стекла после проведения склейки. Эта проблема может быть решена путём подбора полимерного связующего и режима выжигания полимера в процессе

склейки, поэтому использование изделий сложной формы, полученных с помощью технологии FDM, позволяет получить надежное газоплотное соединение трубчатых ТОТЭ в батарее.

На рисунке 1а представлены изображения единичного топливного элемента, вклеенного в посадочные отверстия металлических интерконнекторов из стали 08Х17Т с защитным покрытием на основе Co-Mn шпинели с помощью герметиков, сформованных методом FDM печати.

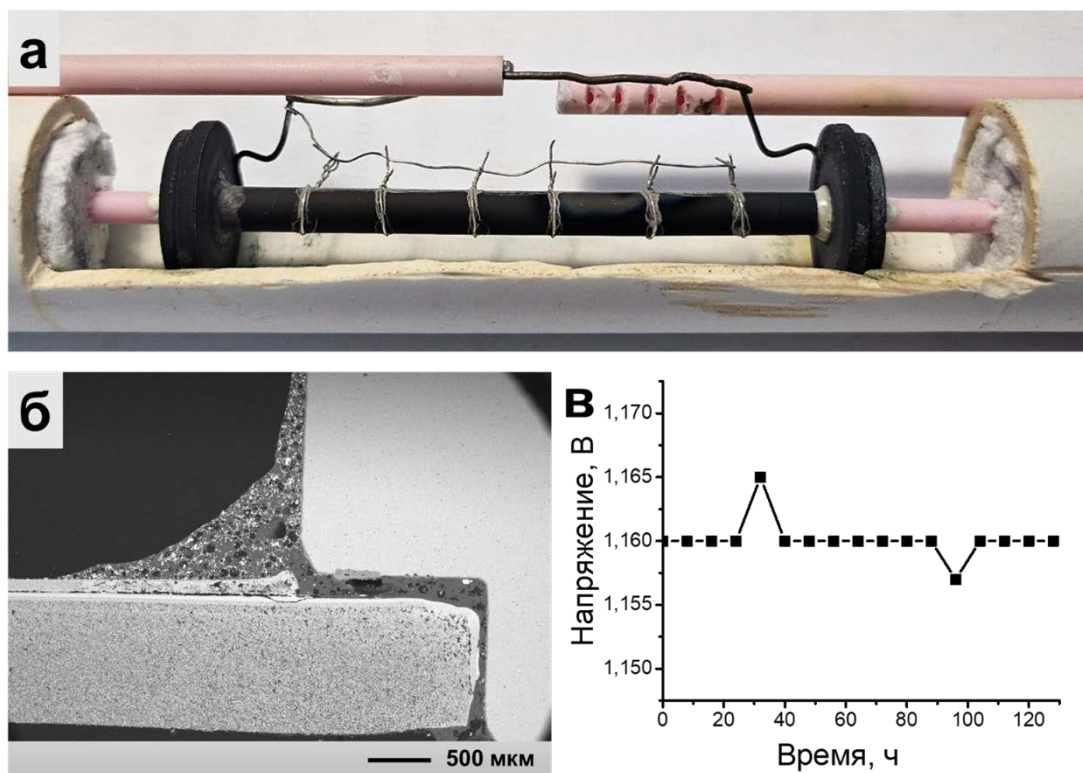


Рис. 1. Единичный трубчатый ТОТЭ, вклеенный в металлические интерконнекторы (а), микрофотография поперечного сечения фрагмента склейки (б) и результаты контрольных измерений значений напряжения разомкнутой цепи в процессе испытаний единичного ТОТЭ (в)

После проведения испытаний единичной топливной ячейки, представленной на рисунке 1а, были подготовлены шлифы областей склейки. Фрагмент изображения места контакта трубчатый ТОТЭ|герметик|интерконнектор приведён на рисунке 1б. Видно плотное прилегание герметика к сочленяемым поверхностям и равномерное заполнение пространства между трубчатым ТОТЭ и интерконнектором. Герметичность соединения была подтверждена в ходе электрохимических испытаний единичной склейки, приведённой на рисунке 1а, путём измерения напряжения разомкнутой цепи (рис. 1в).

Благодарности: Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Фотокатализаторы на основе наноструктурированных 2D-материалов для процессов возобновляемой энергетики

Козлова Е.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

kozlova@catalysis.ru

Последние десятилетия характеризуются неуклонным ростом потребления ископаемого углеводородного сырья. Естественным следствием увеличения потребления различных видов ископаемого топлива является увеличение эмиссии в атмосферу оксидов углерода. Другой проблемой, связанной со сжиганием углеводородного сырья, является вывод углерода из энергетического цикла, поскольку фотосинтез растений не может компенсировать антропогенные выбросы CO₂. Одним из наиболее эффективных способов решения вышеуказанных проблем является переход к энергетике, опирающейся на возобновляемые энергоресурсы, в частности, солнечной энергетики. Особо привлекательными считаются процессы фотокаталитического восстановления углекислого газа и получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей [1, 2].

Основным фактором, сдерживающим практическое внедрение данных процессов, является отсутствие эффективных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием солнечного света. Это обусловлено слабым поглощением фотокатализаторов излучения в видимой области, а также рекомбинацией фотогенерированных носителей зарядов. Создание композитных материалов на основе стабильных и безопасных материалов, таких как TiO₂ и g-C₃N₄, позволит решить вышеперечисленные проблемы [3]. Перспективными сокатализаторами являются 2D-структуры карбидов переходных металлов типа M_{n+1}C_n (n = 1, 2, 3), относящиеся к классу MXene, благодаря своим уникальным свойствам: высокой удельной поверхности и электропроводности, а также возможности функционализации поверхности за счет введения терминальных групп (-OH, -F и др.). Такие свойства обеспечивают повышение чувствительности композитного материала к видимому свету, увеличение времени жизни фотогенерированных зарядов и возможность настройки характеристик в зависимости от целевой реакции.

В лекции систематизированы данные о подходах, применяемых к синтезу композитных MXene-содержащих фотокатализаторов восстановления CO₂ и получения H₂. Кроме того, будет обсуждаться изучение механизма реакции восстановления углекислого газа методами DRIFTS и XAS в режиме in situ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-13-00416.

Литература:

- [1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 870-906.
- [2] Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1529-1543.
- [3] Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. // Успехи химии. 2024. Т.93. №5. RCR5124.

Инструменты и системы синтеза и исследований новых материалов энергетики с применением синхротронных и нейтронных методов

Гойхман А.Ю., Клементьев Е.С.

*НОЦ «Функциональные наноматериалы»,
Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта
aygoikhman@gmail.com*

Прогресс в разработке систем и материалов для накопления и преобразования энергии тесно связан с возможностями синтеза, диагностики и детальных исследований на пучках синхротронного излучения (СИ) и нейтронных пучках. НОЦ «Функциональные наноматериалы» БФУ им. И. Канта (НОЦ «ФН») использует несколько методик синтеза, причем в фокусе внимания находятся тонкопленочные и многослойные материалы, а также объемные материалы, перспективные для приложений в энергетике. Новые материалы синтезируются на установках импульсного лазерного осаждения, магнетронного напыления, атомно-слоевое осаждения, ионно-плазменного напыления. Тематика работ широка: начиная от НИРовских задач материаловедения по разработке принципиально новых материалов для нанoeлектроники, спинтроники и заканчивая рециклингом материалов химических источников тока. Поскольку значительная часть синтезируемых материалов относится к наносистемам, в НОЦ «ФН» имеется и используется широкий набор методик диагностики наноструктур от электронных микроскопов и дифрактометров до установок на собственном ускорителе протонов и ионов, в частности, проводится диагностика элементного состава с высокими точностью и пространственным разрешением методом Резерфордского обратного рассеяния.

Большой объем экспериментальных исследований сотрудники НОЦ проводят в центрах коллективного пользования в РФ и за ее пределами на пучках СИ и нейтронных пучках. Среди используемых методик можно назвать нейтронную и рентгеновскую рефлектометрию, дифракцию, несколько методик рентгеновской спектроскопии, а также малоугловое рассеяние. Комплементарные синхротронные и нейтронные методики, а также использование результатов измерений транспортных, магнитных, электронных и прочих макроскопических свойств позволяют исследовать структуры материалов, механизмы явлений и на этой основе разрабатывать материалы и устройства с заданными функциональными характеристиками.

В НОЦ «ФН» разработано и произведено несколько ростовых модулей для “in situ” и “in operando” исследований на станциях СИ и нейтронных установках для пользовательских центров в РФ и в Европе. Эти модули успешно работают в интересах прикладных и фундаментальных наук, на части из них эксперименты проводились сотрудниками НОЦ. Будет показан большой задел (научные результаты, методические разработки, конструкторские разработки) НОЦ «ФН» по междисциплинарным исследованиям и по научному приборостроению, в том числе и относящийся к системам хранения и преобразования энергии.

Высокоэффективные электрокатализаторы для водородных реакций щелочных электролизеров и топливных элементов с протонообменной мембраной

Потанина Ю.Ю.^{1,2}, Волостников Э.А.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.¹, Пахарукова В.П.¹, Симонов П.А.²,
Кузнецов А.Н.^{1,2}, Козлов Д.В.^{1,2}

1 –Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

2 –Новосибирский государственный университет, Новосибирск
kdv@catalysis.ru

Электрическая энергия, полученная при использовании ВИЭ, таких как солнце и ветер, может быть запасена путем разложения воды в электролизерах, с получением газообразного водорода высокой чистоты. Почему именно водорода – потому что он является наиболее интересным вторичным энергоносителем, поскольку имеет самое высокое значение удельной плотности энергии. Запасенный водород используется в различных технологиях, но наиболее перспективное – это обратное преобразование химической энергии связи молекул H_2 в электрическую энергию в топливных элементах с высоким КПД (до 70 – 80 %). При этом единственным продуктом низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной (ТЭПМ) является вода.

Одной из проблем, сдерживающих широкое распространение технологий электролизной генерации водорода и преобразования энергии в топливном элементе, является использование дорогой Pt как основного активного компонента в составе электродов. Платина-содержащие катализаторы обладают высокой активностью как в разложении воды (реакция выделения водорода, РВВ), так и в электрохимическом окислении водорода (реакция окисления водорода, РОВ). Однако, стабильность таких катализаторов не достаточна, так как: 1) в ТЭПМ для получения электрической энергии используют дешевый водород, получаемый путем паровой конверсии метана и содержащий примеси CO, который отравляет поверхность Pt; 2) в щелочных электролизерах (ЩЭ) используют недостаточно чистые растворы щелочи, примеси в которых заметно снижают эффективность работы Pt катализатора. Поэтому создание электрокатализаторов без драгметаллов или с пониженным содержанием таковых, устойчивых, в том числе к наличию различных примесей, таких как CO, является важной задачей.

Полностью отказаться от использования Pt можно именно в электролизерах, работающих с щелочными электролитами. Тут перспективным являются системы на основе Ni или биметаллические Ni системы [1]. Для ТЭПМ наиболее устойчивые к отравлению CO являются PtMo и PtRu электрокатализаторы [2].

В данной работе представлены два метода приготовления катализаторов: катодного, не содержащего платину и обеспечивающего высокие показатели в процессе выделения водорода, для щелочного электролизера; и анодного, со сниженным содержанием платины, обеспечивающий высокую активность в РОВ и устойчивость к отравлению CO.

ПЛ-9

Катализатор для РВВ представляет собой Ni-Mo осадки, полученные методом совместного электроосаждения никеля и молибдена из растворов соответствующих солей на углеродную бумагу с нанесенной сажей KetjenBlack-600 (KB-600). Были найдены оптимальные условия формирования NiMo наноструктурированных осадков, которые обеспечивают высокую производительность и эффективность процесса электролиза щелочного водного электролита. Показано, что активность приготовленных NiMo электродов сопоставима с активностью катода, содержащего коммерческий Pt/C катализатор, при низкой плотности тока (-10 mA/cm^2), и превосходит таковую при более высокой плотности тока (-100 mA/cm^2).

Анодный Pt-Mo катализатор был приготовлен по уникальной методике, заключающейся в модификации молибденом коммерческого Pt/C катализатора путем разложения пероксокомплексов молибдена. Показано, что PtMo/C катализатор, восстановленный при 600°C , с соотношением Pt:Mo = 2:1, демонстрирует высочайшую устойчивость к отравлению CO, более чем в 100 раз превышающую таковую для коммерческого Pt/C катализатора, а также высокую активность в окислении водорода.

Полученные результаты и, в частности, разработанные методы приготовления высокоэффективного катодного катализатора для электролизной генерации водорода из щелочных электролитов и высокоустойчивого к отравлению CO анодного катализатора, со сниженным содержанием платины, для окисления водорода в ТЭПМ открывают перспективу для широкого распространения технологий преобразования энергии от возобновляемых источников с участием водорода, как одного из самых экологичных видов топлива.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Литература:

- [1] Khan N. A., Rahman G., Nguyen T. M., Shah A.U.H.A., Pham C.Q., Tran M.X., Nguyen D.L.T. // Recent development of nanostructured nickel metal-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: a review. *Top. Catal.* 2023. Vol. 66. P. 149-181.
- [2] C. Molochas, P. Tsiakaras // Carbon Monoxide Tolerant Pt-Based Electrocatalysts for H₂-PEMFC Applications: Current Progress and Challenges // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 9. – P. 1127.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-01 ÷ УД-21

Физическая модель энергетической установки с двумя водородными топливными элементами для отработки алгоритмов распределения мощности

Липужин И.А., Шалухо А.В., Бедретдинов Р.Ш., Шувалова Ю.Н.

Нижегородский государственный технический университет, Нижний Новгород
lipuzhin@nntu.ru

Технология топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) является одной из наиболее эффективных для использования в системах резервного или основного электроснабжения [1].

При необходимости создания энергетической установки с ПОМТЭ для питания потребителей средней или большой мощности, мощности единичных батарей ПОМТЭ недостаточно, и единственным вариантом является объединение нескольких батарей ПОМТЭ в составе единой энергоустановки [2]. Для таких систем актуальной задачей является разработка системы управления, реализующей оптимальное распределение нагрузки между батареями ПОМТЭ с целью снижения суммарного расхода водорода, повышения КПД установки и длительности бесперебойной работы.

Для решения данной задачи в НГТУ им. Р.Е. Алексеева разработана физическая модель энергоустановки с двумя ПОМТЭ (рис. 1) [3].



Рис. 1. Физическая модель энергоустановки с двумя ПОМТЭ

Номинальная мощность каждого ПОМТЭ составляет 1 кВт. После ПОМТЭ установлены преобразователи постоянного тока, необходимые для согласования выходных параметров ПОМТЭ с параметрами нагрузки. Преобразователи через шину постоянного тока подключены к инвертору, который формирует переменное напряжение 220 В для питания нагрузки потребителя. В состав энергоустановки также входят запорно-регулирующая

УД-01

арматура системы подачи водорода (регуляторы давления, клапаны), измерительные приборы (датчики тока, напряжения и расхода водорода), контроллер системы управления.

На физической модели проводятся экспериментальные исследования алгоритмов управления энергоустановкой с несколькими ТЭ. Для повышения эффективности эксплуатации энергоустановки разработан адаптивный алгоритм управления, который основан на принудительном распределении мощности нагрузки между ПОМТЭ с целью достижения минимального расхода водорода [4]. Оптимальная загрузка ПОМТЭ определяется в реальном времени на основе фактических характеристик зависимости расхода водорода от мощности нагрузки.

Для прогнозирования изменения характеристик используется рекуррентная нейронная сеть [5]. Исходными данными для обучения нейронной сети служат значения измеренных токов и напряжения ПОМТЭ, а также данные с датчиков расхода водорода, которые накапливаются в базе данных режима работы.

Предлагаемые решения могут быть использованы для разработки отечественных гибридных энергетических установок на базе ПОМТЭ для стационарного применения, которые могут использоваться в автономных системах электроснабжения в качестве основного или резервного источника питания.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (тема №FSWE-2022-0005).

Литература:

- [1] Родыгин А. И. и др. Особенности низкотемпературной эксплуатации топливных элементов с протонообменной мембраной и открытым катодом // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. №. 9. С. 573-576.
- [2] Ma R. et al. Recent progress and challenges of multi-stack fuel cell systems: Fault detection and reconfiguration, energy management strategies, and applications // *Energy Conversion and Management*. 2023. Т. 285. №. 117015.
- [3] Разработка физической модели энергоустановки с несколькими топливными элементами / А. В. Шалуха, И. А. Липужин, Р. Ш. Бедретдинов, Ю. Н. Шувалова // *Тинчуринские чтения - 2024 «Энергетика и цифровая трансформация»*. – Казань: КГЭУ, 2024. С. 632-635.
- [4] Липужин И. А., Шалуха А. В., Бедретдинов Р. Ш., Шувалова Ю. Н. Разработка и исследование алгоритма управления для снижения расхода водорода энергоустановкой с двумя водородными топливными элементами // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2024. № 08(425). С. 93-110.
- [5] Liu J. et al. Remaining useful life prediction of PEMFC based on long short-term memory recurrent neural networks // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Т. 44. №. 11. С. 5470-5480.

Оценка углеродного следа производства конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода

Мозжегорова Ю.В., Ильиных Г.В., Коротаев В.Н.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Пермь, Россия

E-mail juliagubaha@mail.ru

На протяжении всего жизненного цикла водорода используется большое количество конструкционных материалов для производства оборудования, устройств и систем по получению, транспортированию, хранению и использованию водорода. Основные конструкционные материалы, используемые в водородной энергетике, подразделяются на металлы и их сплавы (сталь, алюминий, никель и т.д.) и неметаллические материалы (композиты, полимеры и т.д.) [1-3]. Производство конструкционных материалов приводит к значительным воздействиям на окружающую среду, таким как выбросы парниковых газов, истощение природных ресурсов, потребление больших объемов водных ресурсов и т.д. Углеродный след конструкционных материалов может зависеть от добываемого сырья, технологий производства, источника энергии, использования переработанного сырья, технологий улавливания и утилизации углекислого газа и т.д. Таким образом, оценка углеродного следа и выявление аспектов жизненного цикла основных конструкционных материалов, используемых для производства оборудования, устройств и систем для водородной энергетике является актуальной задачей.

На основании проведенного анализа конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода, для последующей оценки были выбраны приоритетные материалы, используемые в большем количестве и/или образующие наибольший углеродный след при производстве – сталь, алюминий, никель, медь, титан и их сплавы, платина, углепластик.

Для оценки углеродного следа при производстве основных конструкционных материалов были рассмотрены различные технологии производства, использование разных источников энергии и вторичного сырья (рис. 1).

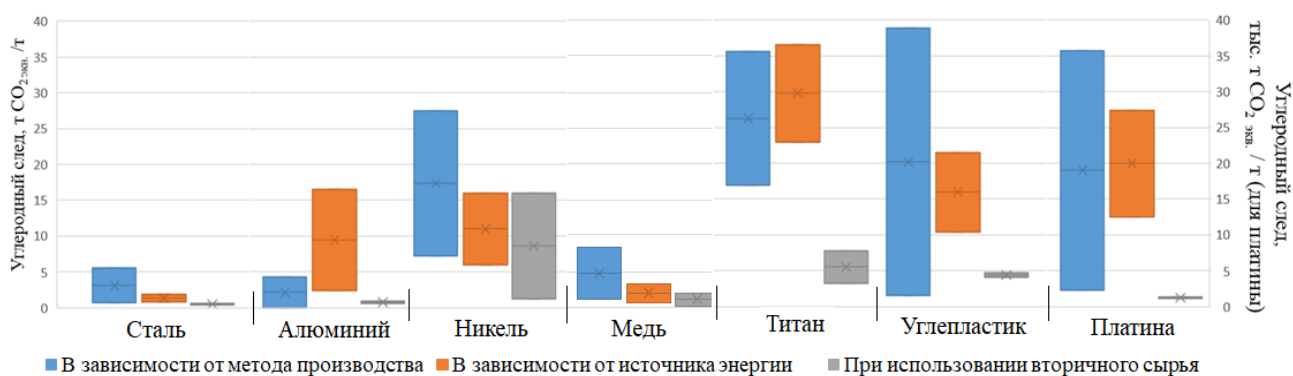


Рис. 1. Углеродный след основных конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода [4-6]

УД-02

По результатам оценки углеродного следа при производстве основных конструкционных материалов определено, что наибольший углеродный след имеет платина (2,3 - 35,6 кг $\text{CO}_{2\text{-экв.}}$ /кг), углепластик (до 39,5 т. $\text{CO}_{2\text{-экв.}}$ /т) и титановые сплавы (3,2-37,0 т. $\text{CO}_{2\text{-экв.}}$ /т). Наименьший углеродный след при производстве имеют сталь (до 5,1 т. $\text{CO}_{2\text{-экв.}}$ /т) и медные сплавы (до 8,5 т. $\text{CO}_{2\text{-экв.}}$ /т).

Таким образом, углеродный след основных конструкционных материалов, используемых в водородной энергетике, может отразиться на углеродном следе всех этапов жизненного цикла водорода. Определено, что наибольшее влияние на углеродный след конструкционных материалов оказывает метод производства, количество и вид потребленной электрической энергии. Структура электрогенерирующих мощностей различных стран, а также различных регионов в пределах одной страны значительно отличаются друг от друга и зависят от климатических и географических условий, доступности топлива, природных ресурсов, уровня промышленного и технологического развития и др.

Для определения того, какой вклад конструкционные материалы вносят при производстве устройств по использованию водорода различной мощности и массой, была проведена оценка содержания конструкционных материалов и углеродного следа для газотурбинной установки (ГТУ) и твердополимерного топливного элемента (ТОТЭ).

Установлено, что при производстве водородной газотурбинной установки основной вклад в углеродный след оказывают титановые сплавы (50,9 %) и никелевые сплавы (37,6 %), несмотря на то что более чем на 50% ГТУ состоит из стали. При производстве ТОТЭ основной вклад в углеродный след оказывают наименьшие по содержанию конструкционные материалы - платина (78,1 %) и углепластики (15,7 %) ввиду того, что имеют наибольший углеродный след на кг производимого материала. Таким образом, для снижения углеродного следа устройств по использованию водорода, необходимо использовать исходные конструкционные материалы с наименьшим углеродным следом, либо заменить на более экологичные конструкционные материалы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект FSNM-2023-0004 «Водородная энергетика. Материалы и технология хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей».

Литература:

- [1] Mori M. et al. Life cycle sustainability assessment of a proton exchange membrane fuel cell technology forecodesign purposes // International journal of hydrogen energy. – 2023. – 48. – PP. 39673 – 39689.
- [2] Kanz O. et al. Life-cycle global warming impact of hydrogen transport through pipelines from Africa to Germany // Sustainable Energy Fuels. – 2023. – 7. – P. 3014.
- [3] Quon W. A Compact and Efficient Steam Methane Reformer for Hydrogen Production / A Dissertation Presented to The Faculty of the Department of Chemical and Biomolecular, Engineering University of Houston. – 2012. August. – 432 p.
- [4] Rajulwar V.V. et al. Steel, Aluminum, and FRP-Composites: The Race to Zero Carbon Emissions // Energies. – 2023. – 16. – P. 6904.
- [5] Nilsson A. E. et al. Review of the Carbon Footprint of Cu and Zn Production from Primary and Secondary Sources // Minerals. – 2017. - 7. – P. 168.
- [6] Hwang H., Kweon T., Kang H., Hwang Y. Resource and Greenhouse Gas Reduction Effects through Recycling of Platinum Containing Waste // Sustainability. – 2024. – 16. –P. 80.

Создание автономной водородной заправочной станции на базе высшего учебного заведения

Разакова Р.И.

*Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
reginarazakova@yandex.ru*

В последние десятилетия полезные и альтернативные источники энергии стали неотъемлемой частью разговоров о будущем мировой энергетики. Водород как топливо, в частности, обозначен как один из потенциальных кандидатов для снижения углеродных выбросов и диверсификации источников энергии в автомобильной промышленности.

Одним из основных факторов, сдерживающим развитие водородного транспорта в России, является отсутствие заправочной инфраструктуры. Водородная инфраструктура требует значительных инвестиций, включая строительство станций для производства, хранения и распределения водорода. Это создает финансовые барьеры для широкого внедрения водородных транспортных систем.

На базе Казанского государственного энергетического университета создана автономная водородная заправочная станция контейнерного исполнения с производительностью 8 кг/сутки, с выходным давлением 35 Мпа (Рис.1). Водород со степенью чистоты не менее 99,995 % получается на месте методом электролиза воды.



Рис. 1. Автономная водородная заправочная станция КГЭУ

Представленная концепция архитектуры водородной заправочной станции, основана на использовании оборудования российского производства, что представляет значительный интерес. В рамках исследования проведены маркетинговые исследования рынка, оценены доступные технологии и потенциал их интеграции. ВЗС контейнерного типа, демонстрирующий применение отечественных разработок в данной области [1].

Созданная автономная водородная автозаправочная станция состоит из 5 модулей:

1. Отсек управления и силовой автоматики;

УД-03

2. Отсек генерации водорода;
3. Отсек компримирования водорода;
4. Хранилище водорода;
5. Газораспределительная колонка.

Предложенная структура водородной заправочной станции контейнерного типа обеспечивает четкое разделение функциональных зон и упрощает обслуживание.

В дальнейшем стоит задача усовершенствования: улучшение материалов, технологий хранения и распределения водорода. Все это требует продолжения исследований, разработки новых инженерных решений и тесного взаимодействия научного сообщества с промышленностью и государственными органами для достижения целей устойчивого развития и перехода к низкоуглеродной экономике.

Благодарности: Результаты получены при финансовой поддержке Минобрнауки и Минцифры России в рамках исполнения условий соглашений No 075-15-2021-1087 и No 075-15-2021-1178 от 30.09.2021 в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет – 2030».

Литература:

[1] Чичиров А.А., Разакова Р.И., Гайнутдинов Ф.Р., Гайнутдинова Д.Ф. //Водородная заправочная станция: обзор технологического состояния использования водородного топлива / Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2024. Т. 26. № 2. С. 149-165.

Разработка стеклогерметика для сборки стеков ТОТЭ и ТОЭ

Никонова В.А.^{1,2}, Ерпалов М.В.^{1,2}, Кучугуров А.В.¹

1 – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

2 – Научно-исследовательский институт водородной энергетики ХТИ УрФУ,
Екатеринбург, Россия
v.a.nikonova@mail.ru

Одной из основных проблем развития водородной энергетики является критическая зависимость предприятий топливно-энергетического комплекса от импорта технологий, оборудования, материалов и комплектующих. По этой причине в вопросах разработки стеков ТОТЭ и ТОЭ планарной конструкции и установок на их основе отмечается существенное отставание России от ряда стран, включая Японию, страны ЕС, США и Китай.

Для сборки стеков необходимо использование герметиков. Однако действие высоких температур, наличие окислительной и восстановительной атмосфер, относительно низкая механическая прочность электролита и термоциклирование предъявляют к материалам герметиков высокие требования по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР), температурам стеклования и кристаллизации, а также химической устойчивости в диапазоне температур нагрева и эксплуатации [1-4].

Основной задачей, решаемой в данной работе, является разработка отечественного материала стеклогерметика для сборки стеков ТОТЭ и ТОЭ. На основе литературного обзора проведен анализ широкого перечня составов стекол, разработанных для применения в твердооксидных электролизерах или топливных элементах. По результатам анализа физических и эксплуатационных свойств стеклогерметиков был разработан состав алюмоборосиликатного стекла с добавлением оксидов щелочноземельных металлов. Для разработанного стеклогерметика определены фактический состав, ТКЛР, температуры стеклования T_g и размягчения T_s (таблица 1).

Таблица 1. Химический состав, ТКЛР и характеристические температуры стекла

Система	Химический состав, мол. %				ТКЛР, град ⁻¹	T_g , °C	T_s , °C
	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO + SrO + BaO			
Si-Al-B-Ca-Sr	до 5	5-10	25-30	50-60	11-11,5·10 ⁻⁶	650-660	710-720

На рисунке 1 представлены кривые изменения относительного удлинения в зависимости от температуры для компонентов стека ТОТЭ и ТОЭ, включая синтезированный стеклогерметик.

УД-04

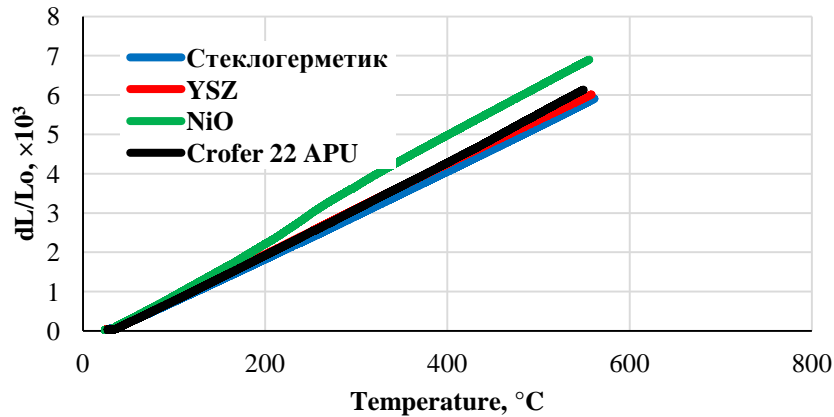


Рис. 1. Кривая изменения относительного удлинения в зависимости от температуры для компонентов стека ТОТЭ и ТОЭ

Устойчивость стекол в окислительной и восстановительной средах определена гравиметрическим методом. В платиновые тигли помещалось некоторое количество порошка стекла, фиксировалась его масса, затем платиновые тигли помещались в муфельную печь при температуре 800 °С в течение 100 часов. Атмосферы, создаваемые в печах, – водород и кислород. После окончания 100 часов фиксировалось изменение массы стеклогерметика (таблица 2).

Таблица 2. Изменение массы стеклогерметика после 100 часов

Окислительная атмосфера			Восстановительная атмосфера		
Масса Pt тигля, г	Масса Pt тигля и навески, г	Масса Pt тигля и навески после 100 ч, г	Масса Pt тигля, г	Масса Pt тигля и навески, г	Масса Pt тигля и навески после 100 ч, г
0,453	0,529	0,528	0,453	0,535	0,534

Разработанный стеклогерметик характеризуется изменением массы менее 1%, что свидетельствует об устойчивости материала как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах.

По результатам исследовательских испытаний установлено, что стеклогерметик системы Si-Al-B-Ca-Sr в полной мере соответствует предъявляемым требованиям и может быть использован для производства стеков ТОТЭ и ТОЭ.

Литература:

- [1] Бредихин С.И. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С.И. Бредихин, А.Э. Голодницкий, О.А. Дрожжин, С.Я. Истомин, В.П. Ковалевский, С.П. Филиппов. - Москва: НТФ "Энергопрогресс", Корпорация "ЕЭЭК", 2016. – 392 с.
- [2] Mahapatra MK, Lu K. Seal glass for solid oxide fuel cells. J Power Sources. 2010; 195:7129-7139
- [3] Mahapatra MK, Lu K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells. 2010; 67:65-85;
- [4] N. Lahl, K. Singh, L. Singheiser, D. Bahadur, K. Hilpert, Crystallisation kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A = Ba, Ca, Mg), J. Mater. Sci. 35 (2000) 3089-3096.

Оптимизация математической модели реактора парового риформинга энергетической установки на ТОТЭ

Гончаров М.М.^{1,2}, Краузин П.В.^{1,2}, Кондрашов А.Н.^{1,2}, Любимов А.В.^{1,2},
Арасланов Р.Д.², Долгих А.В.², Кондрашов Н.Н.², Кортаев В.Н.², Вялых И.А.²

1 – ПГНИУ, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15

2 – ПНИПУ, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29

E-mail goncharov.m.m@mail.ru

Использование природного газа для комбинированной выработки электричества и тепла представляет собой перспективный метод снижения энергопотребления в жилых домах. Один из способов разработки децентрализованной энергетической технологии включает применение электрохимических энергетических установок (ЭХЭУ) на основе твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Это повышает эффективность энергетической системы, снижает потери электроэнергии при передаче и улучшает энергетическую безопасность. В жилых зданиях часто используются ЭХЭУ с мощностью до 5 кВт. Благодаря высокой электрической эффективности, низким выбросам и возможности производства полезной тепловой энергии, ТОТЭ становится ключевым технологическим решением для повышения энергоэффективности зданий.

Многочисленные работы посвящены оптимизации размеров ЭХЭУ на ТОТЭ для применения в бытовых условиях [2]. На сегодняшний момент существуют зарубежные коммерческие ЭХЭУ с реальным опытом эксплуатации. В то же время отечественные разработки ЭХЭУ главным образом нацелены на обеспечение электроэнергией отдаленных и труднодоступных объектов газовой инфраструктуры [3,4].

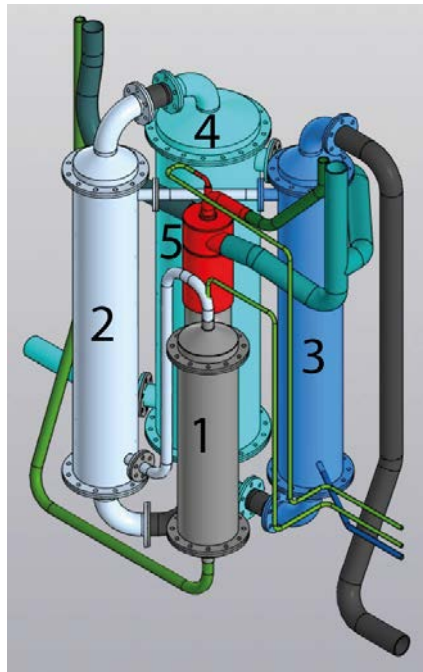


Рис. 1. Модель высокотемпературного блока ЭХЭУ: 1 — топливный процессор, 2 — пароперегреватель, 3 — реформер, 4 — воздухоподогреватель, 5 — горелка

УД-05

Сотрудниками центра инженерных разработок «Низкоуглеродные энергетические установки», который представляют авторы, разрабатывается установка ЭХЭУ мощностью 2.5 кВт. На рисунке 1 показана 3D модель высокотемпературного блока (ВТБ) ЭХЭУ. В рамках совместного проектирования необходимо разработать математическую модель, адекватно описывающая работу ВТБ, в том числе и топливного процессора, внутри которого происходит генерация синтез-газа методом парового риформинга природного газа. Для ее построения необходимо знание констант скоростей реакции, которые в свою очередь зависят от выбранного катализатора, геометрии реактора, расходов сырьевых потоков. Все вышеперечисленное привело к объемной с вычислительной точки зрения задаче. Для решения поставленной задачи был использован модуль оптимизации вычислительного пакета COMSOL Multiphysics, который позволяет проводить сопряженный с тепломассопереносом расчет кинетики реакций. В качестве целевых параметров использовались значения концентрации компонент синтез газа, полученные в ходе тестов никелевого катализатора НИАП-03-01 [5] в лабораторном реакторе на испытательном стенде.

Литература:

- [1] Ларин К.С. и др. «Результаты экспериментальной отработки энергоустановки малой мощности на основе ТОТЭ», Топливные элементы и энергоустановки на их основе, 56-57, (2015).
- [2] Roy D. et al. «Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based energy systems for decarbonising residential power and heat in the United Kingdom», Green Chemistry, vol. 26, N7, 3979-3994, (2024).
- [3] Соснина Е.Н., Веселов Л.Е. «Энергоэффективная система генерирования электроэнергии на основе ТОТЭ», Актуальные проблемы электроэнергетики, 144-148, (2017).
- [4] Соснина Е.Н., Веселов Л.Е. «Энергоустановки на ТОТЭ в системах электроснабжения энергоудаленных потребителей», Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева, N1 (120), 130-137, (2018).
- [5] Дульнев А. В., Обысов А. В. Опыт промышленной эксплуатации и пути совершенствования нанесенных Ni-катализаторов риформинга природного газа //Катализ в промышленности. – 2023. – №. 4. – С. 71-77.

Влияние обжига и помола диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на спекаемость керамики

Луканин Д.С.¹, Ерпалов М.В.^{1,2}

1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия

2 – УрФУ имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Россия

uraltetz@mail.ru

В данной работе синтезированный диоксид циркония был обожжён при температурах от 900 до 1200 °С, далее для исследования влияния режима помола на кинетику спекания и конечную плотность порошки подвергались мокрому помолу в шаровой мельнице, также оценивалось влияние добавления спекающей добавки, вводимой вместе с исходным порошком YSZ на стадии помола в количестве 0,25 масс.% от массы электролита. Полученные образцы прессовали и спекали на dilatометре NETZSCH DIL 402. Испытания осуществляли по следующему режиму: нагрев образцов до 1450 °С со скоростью 5 °С/мин; выдержка в течение 30 минут; охлаждение со скоростью 15 °С/мин. Результаты усадки образцов приведены на рисунке.

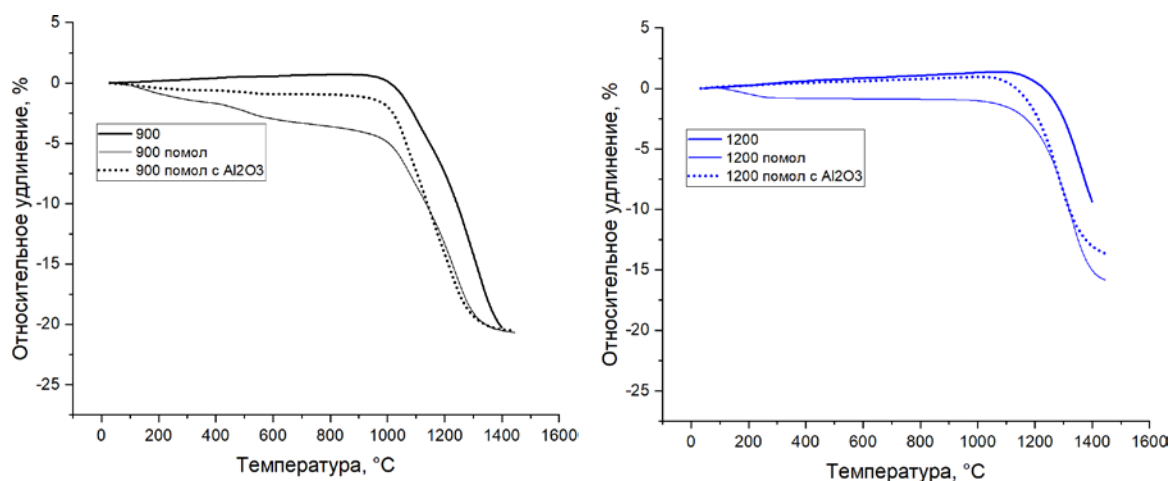


Рисунок – спекание образцов, отожжённых при 900°C и 1200°C

Конечная плотность образцов оценивалась методом гидростатического взвешивания. При этом также оценивалась открытая и закрытая пористость образцов. Результаты измерений приведены в таблице.

№ п.п.	Образец	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
1	8YSZ - 900 исходный	5,44	90,89	1,37	7,74
2	8YSZ - 1200 исходный	4,89	81,79	16,48	1,72
3	8YSZ - 900 помол без Al ₂ O ₃	5,80	97,04	0	2,96
4	8YSZ - 900 помол с Al ₂ O ₃	5,65	94,40	0	5,60
5	8YSZ - 1200 помол с Al ₂ O ₃	5,55	92,73	0	7,27

Таблица – плотность и пористость спеченных образцов при 900°C и 1200°C

Опыт применения 3d печати в герметизации трубчатых ТОТЭ

Толстобров И.В.¹, Широкова Е.С.¹, Вепрева А.И.¹,
Дубовцев Д.Ю.¹, Саетова Н.С.^{1,2}, Кузьмин А.В.^{1,2}

1 – Вятский государственный университет, Киров, Россия

2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
usr08669@vyatsu.ru

Разработка методов герметичного соединения нескольких твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в блок остается сложной задачей. Чаще всего в качестве герметизирующих материалов применяют стеклогерметики. Для герметизации планарных ТОТЭ применяются различные подходы, такие как: литье стеклополимерных лент и нанесение герметиков на каждую пластину с помощью трафаретной печати. Однако, эти методы не всегда подходят для трубчатых ТОТЭ из-за их объемной структуры, что требует специальной формы герметика. FDM-печать является одним из самых доступных и экономичных способов создания трехмерных объектов. Для этого процесса необходимы расходные материалы — стеклонаполненные филаменты. Разработка композитного материала «термопластичное связующее – стеклогерметик», который можно применять в недорогих 3D-принтерах, является актуальной задачей. В ВятГУ был разработан и протестирован ряд стеклополимерных композитных составов с высоким содержанием стеклогерметика [1,2], позволяющих печатать мелкие детали сложной геометрии. На основе этих материалов был изготовлен филамент для FDM-печати, и напечатаны изделия для герметизации ТОТЭ, содержащие 63-72 мас. % стеклогерметика (рис. 1).

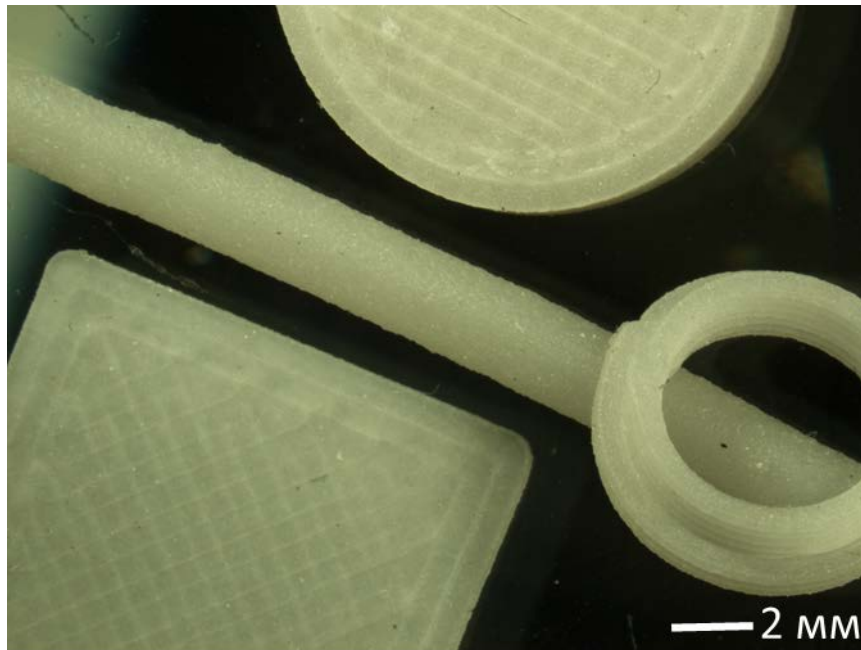


Рис. 1. Стеклополимерный филамент и напечатанные из него изделия

УД-07

Оптимизирован температурный профиль для удаления органического связующего и герметизации соединения между металлическим интерконнектором и единичным топливным элементом. Установлено, что после склейки в объеме стеклогерметика присутствуют пузырьки небольшого объема и закрытые поры, которые не влияют на герметичность соединения (рис.2).

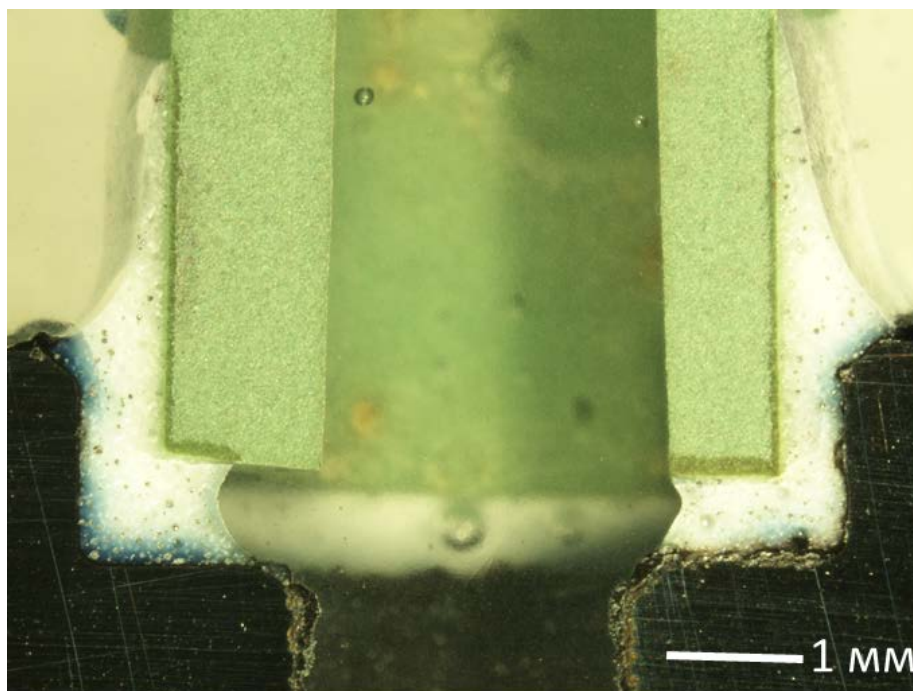


Рис. 2. Шлиф поперечного сечения склейки «трубчатый топливный элемент-интерконектор»

Таким образом, разработан ряд составов на основе композитных материалов «полимерная матрица–стеклогерметик», подходящих для 3D-печати на FDM-принтере. Изделия из данных филаментов могут быть использованы для надежной герметизации трубчатых ТОТЭ с высокой производительностью.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051 и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература:

- [1] Saetova N.S. et al. The development of 3D technology for the creation of glass sealants for tubular oxide fuel cells // *Int. J. Appl. Glass. Sci.*, Vol. 13, Issue 4, 2022, pp. 684–694, DOI: 10.1111/ijag.16578;
- [2] Tolstobrov I.V. et al. Fused deposition modeling of glass sealants: A new approach to SOFC sealing // *Ceram. Int.*, Vol. 50, Issue 11, Part B, 2024, pp. 19561-19570, DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.068.

Синтез и физико-химические свойства металл-керамических анодных материалов на основе сплава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ для твердооксидных топливных элементов

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

1 – ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, Киров, Россия

2 – Институт твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
alehaww@gmail.com

Высокие рабочие температуры и сильно восстановительная среда в анодном пространстве твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) серьезно ограничивает выбор анодных материалов до ряда металлов и некоторых оксидов. Вместе с тем анодные материалы должны удовлетворять широкому ряду требований, особенно для топливных ячеек с анод-поддерживающей конструкцией. Поэтому никель-керметы – композитный материал, состоящий из металлического никелевого каркаса и материала электролита, зачастую стабилизированного оксида циркония, стали практически безальтернативными анодными материалами твердооксидных топливных элементов [1]. Но и они не лишены недостатков, таких как: отравление серой и углеродом при работе на углеводородном топливе, деградация микроструктуры при работе в атмосферах с высоким парциальным давлением воды, низкая окислительно-восстановительная и термическая цикличность [1–3], что диктует необходимость в разработке более эффективных и стойких анодных материалов. Наиболее близким по свойствам к никелю является кобальт, однако работ посвященных никель-кобальтовым керметом не много, их физико-химические и электрохимические свойства либо не исследованы, либо рассмотрены в узком диапазоне. Показано, что с ростом концентрации кобальта на порядки увеличивается стабильность при термическом и окислительно-восстановительном циклировании [4].

В настоящем исследовании была разработана стратегия синтеза композитных анодных материалов с концентрацией кобальта до 80 % мол., проведено изучение физико-химических и электрохимических характеристик анодов и топливных элементов на основе никель-кобальтовых керметов. По результатам исследований предложены наиболее перспективные составы для функционального и коллекторных слоев анодов ТОТЭ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051).

Литература:

- [1] Liu Y. et al. // Materials Reports: Energy. Elsevier, 2021. Vol. 1, № 1. P. 100003.
- [2] Tsvetkov M. V., Polianczyk E. V., Zaichenko A.Y. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. Maik Nauka Publishing / Springer SBM, 2018. Vol. 52, № 5. P. 837–845.
- [3] Ephraim A. et al. // Waste and Biomass Valorization. Springer Netherlands, 2019. Vol. 10, № 11. P. 3435–3446.
- [4] Alem N., Dravid V.P., Li S. // Journal of Materials Research. Cambridge University Press, 2007. Vol. 22, № 7. P. 1797–1805.

Влияние микроструктуры на транспортные свойства протон-проводящих электролитов $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$ для ПКТЭ

Воротников В.А.^{1,2}, Строева А.Ю.¹, Дувакин А.М.¹, Чикишев С.А.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹ – ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, Киров, Россия

² – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
vorotnikov130@mail.ru

Цирконаты редкоземельных элементов со структурой пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ традиционно рассматриваются в качестве высокостабильных ионных проводников для электрохимических устройств. Среди указанных соединений особое внимание уделяется материалам на основе цирконата лантана, поскольку при акцепторном допировании они демонстрируют заметную протонную проводимость в области средних и низких температур и могут быть рекомендованы в качестве электролитов протон-керамических топливных элементов (ПКТЭ). Помимо известной зависимости влияния катионного состава на транспортные свойства, уровень протонной проводимости может существенно лимитироваться микроструктурными параметрами, поскольку в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$ экспериментально зафиксирована сегрегация допанта к границам зерен. Вопрос влияния размера и протяженности границ зерен на электротранспортные свойства цирконатов в литературе практически не рассмотрен. Цель данной работы – установить влияние параметров микроструктуры $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$ на физико-химические свойства для дальнейшего применения в ПКТЭ.

Образцы $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$ синтезированы методом ультразвукового соосаждения, проведена их комплексная аттестация (таблица 1). Подтверждена воспроизводимость концентрирования допанта на границах зерен при различных условиях спекания керамики. Эффект приводит к увеличенному разупорядочению на поверхности зерен, что подтверждено измерениями вкладов сопротивления объема и границ зерен методом импедансной спектроскопии. Установлено влияние изменения относительной плотности керамики (на 3% и 5%) на общую электропроводность. Предложен подход в формировании требуемой микроструктуры цирконатов лантана, заключающийся в введении малых концентраций спекающей добавки Co_3O_4 . Этот приём оказался успешным, так как позволил снизить температуру спекания до 1400 °С при сохранении стабильности фазового и элементного составов $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$. Использование поверхностных свойств цирконатов лантана оказывается наиболее перспективным, за счет гранично-зеренной разупорядоченности.

Таблица 1 – Данные для $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$, полученных при разной температуре спекания

Образец	Спекание	ρ , %	D_3 , мкм	$\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	$\sigma_{\text{Общ.}}$, мСм/см (900°С)	$\sigma_{\text{Общ.}}$, мСм/см (700°С)
LCZ-1650	1650°С; 5 ч	98	1.7		4.9	0.8
LCZ-1550	1550°С; 5 ч	93	0.9	9.3	0.1	0.01
LCZ-1400	1400°С; 5 ч	97	2.4		3.7	0.4

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №22-23-01121.

Изготовление нержавеющей сплава ферритного класса для производства стэков ТОТЭ и ТОЭ

Чугунов П.А., Ерпалов М.В., Горшков М.Ю., Солодянкин А.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

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

Целью представленной работы является разработка альтернативных нержавеющей сплавов, подходящих для использования в стэках ТОТЭ и ТОЭ. Основными задачами в ходе работы являлись: определение угара легирующих компонентов в процессе нагрева и охлаждения сплава, температурного режима нагрева-охлаждения сплава, оптимального давления инертной среды, а также последовательности добавления, набора и соотношения компонентов в сплаве.

Работа выполняется на установке индукционно-вакуумного переплава ЭлтерМ-С, исследования полученных образцов на микроструктуру проводятся на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA III, TESCAN. Химический состав определен на эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo с использованием индуктивно-связанной плазмы.

По результатам работы установлено: скорость нагрева не оказывает влияния на получившийся химический состав, скорость охлаждения влияет на размер зерен в полученной стали. Установлены опытным путем последовательности введения компонентов сплава для получения заданных составов, эксплуатационные свойства полученных сплавов, а также проведено исследование коррозионной стойкости в среде влажного воздуха и измерение электропроводности образовавшихся оксидных пленок.

Список литературы

1. Subhash C.S. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications / C.S. Sunhash, K. Kendall. - New York: Elsevier Inc., 2003 – 430 p.
2. VDM Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4046 May 2010 – Publisher: VDM Metals GmbH, Plettenberger Straße 2 58791 Werdohl Germany.
3. Yavoysky V. I., Theory of steel production processes, 2nd ed. Steelmaking. edited by A.M. Samarina. May 2008. Moscow. Russia.

Защитное покрытие токовых коллекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии на основе $MnCo_2O_4$

Бушув А.Н.¹, Саетова Н.С.^{1,2}, Пугачева А.В.¹,
Толстобров И.В.¹, Елькин О.В.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

1 - ФГБОУ ВО «ВятГУ», 610000, Киров, Кировская обл., ул. Московская, д.36

2 - ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская область, ул. Кутателадзе, д.18
an_bushuev@vyatsu.ru

Одной из ключевых задач при конструировании энергетических установок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является создание интерконнекторов стойких в условиях высокотемпературной коррозии. Оксиды, образующиеся на поверхности сталей, обладают высоким удельным электрическим сопротивлением, что приводит к падению электрической проводимости интерконнектора в ходе эксплуатации и снижению мощности всей батареи ТОТЭ [1]. Также, летучие соединения хрома, образующиеся при окислении хромистых сталей, взаимодействуют с катодными материалами, ускоряя деградацию элементов установки [2,3].

Разрабатываются различные способы защиты хромистых сталей от высокотемпературной коррозии, в том числе, защита их поверхности с помощью оксидных покрытий. В ряде исследований показано, что марганцево-кобальтовая шпинель является одним из наиболее перспективных материалов для снижения летучести соединений хрома. Защитное покрытие из этого материала обладает достаточной электропроводностью при температурах работы ТОТЭ, имеет коэффициент теплового расширения (КТР), соответствующий хромистой стали токового коллектора и других компонентов ТОТЭ, а также значительно уменьшает диффузию и испарение хромистых соединений [4].

Одним из ключевых аспектов при формировании надежного покрытия является выбор метода его нанесения и режим последующей термической обработки. [Электрофоретическое осаждение \(ЭФО\)](#) марганцево-кобальтовой шпинели на токовые коллекторы представляет собой простую, быструю и эффективную методику получения жаростойкого и электропроводного покрытия.

В работе наносили марганцево-кобальтовую шпинель на поверхность нержавеющей стали 08X17T методом ЭФО. Для нанесения покрытия использовали шпинель $MnCo_2O_4$, синтезированную цитрат-нитратным методом. Нанесение слоя шпинели проводили в диапазоне напряжений на ванне 40-100 В. Далее образцы обжигали в муфельной печи при 1100°C для формирования прочного покрытия.

На рисунке 1 представлены результаты испытаний на жаростойкость образцов стали 08X17T с нанесенным покрытием шпинелью $MnCo_2O_4$ в сравнении со сталью без покрытия и сплавом Crofer 22 APU. Константы скорости коррозии составили $(1,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-13}$, $(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$ и $(1,6 \pm 0,04) \cdot 10^{-13} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

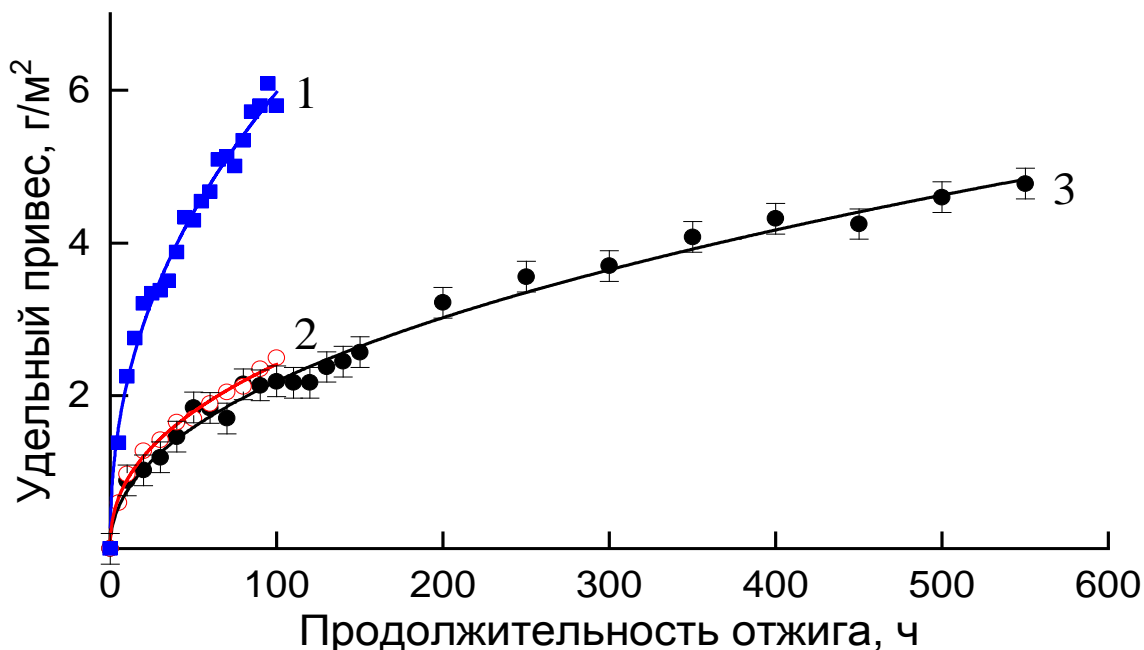


Рис. 1. Кинетические кривые окисления стали 08Х17Т без покрытия (1), нержавеющей стали Crofer 22 АРU (2) и стали 08Х17Т с покрытием шпинелью (3)

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие на поверхности образцов соединений железа или хрома. Анализ поперечных шлифов покрытий с помощью электронной микроскопии показал формирование тонкого слоя состава $MnCr_2O_4$ под покрытием шпинели $MnCo_2O_4$.

Таким образом, защитное покрытие, нанесенное методом ЭФО, обладает достаточной коррозионной стойкостью при температурах эксплуатации ТОТЭ (850°C), а также блокирует испарение соединений хрома с поверхности стали.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30051) и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература:

- [1] The Christian Science Monitor. February 22nd. (2010).
- [2] Machkova M., Zvetanova A., Kozhukharov V., Raicheva S. // J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy (Bulgaria), V. 43, P. 53. (2008).
- [3] Konyshova E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilpert K. // J. Electrochem. Soc., V. 153, P. A765. (2006)
- [4] Molin S., Sabato A.G., Bindi M., Leone P., Cempura G., Salvo M., Cabanas Polo S., Boccaccini A.R., Smeacetto F. // Journal of the European Ceramic Society, V. 37, P. 4781-4791. (2017)

Испытания работы планарного стека ТОТЭ с системой подготовки топлива для автономных применений

Хрустов А.В.¹, Ерпалов М.В.¹, Горшков М.Ю.¹, Ротермель П.В.², Менщиков А.С.², Зайков Ю.П.¹

1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 – АО АК Корвет, Курган, Россия

styxx@mail.ru

Одним из преимуществ энергоустановок, основанных на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), перед традиционными способами генерации электричества является отсутствие движущихся частей, что приводит к бесшумности работы и потенциально длительному периоду необслуживаемой работы. ТОТЭ используют в качестве топлива водород, однако в условиях отсутствия развитой инфраструктуры получения и транспортировки водорода целесообразно исследование работы ТОТЭ на более доступных углеводородных топливах с предварительной подготовкой. Применение углеводородных топлив для питания энергоустановок на основе ТОТЭ особенно актуально для электрогенерации в удаленных местах таких как: метео и радиостанции крайнего севера, станции катодной защиты и нефтегазовые месторождения.

Для получения исходных экспериментальных данных, необходимых для проектирования и изготовления автономного генератора, были проведены работы по макетированию энергоустановки и испытаниям в реальных условиях. Проведено аналитическое описание тепловых потоков в системе из стека ТОТЭ, реактора парциального окисления топлива и реактора дожигания остаточных углеводородов. Проведено численное моделирование тепло- и массопереноса в стеке ТОТЭ, в макете энергоустановки и блокбоксе в разных режимах работы для подбора конструктивных особенностей, обеспечивающих наименьшие градиенты температуры и термонеutralный режим работы. Используя результаты аналитических и численных расчетов, было проведено трехмерное проектирование и изготовление испытательного стенда.

Были проведены испытания работы стека планарных ТОТЭ в составе испытательного стенда в условиях, приближенных к условиям эксплуатации нефтегазовых скважин, включая температуру окружающего воздуха, равную $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве топлива использовался природный газ промышленного и коммунально-бытового применения согласно ГОСТ 5542-2022. Система подготовки топлива включала повышающий компрессор, поглотитель серы, регуляторы расхода газов, реактор парциального окисления и дожигатель остаточного топлива. Стек ТОТЭ в связке с реакторами парциального окисления и дожигания работал в автономном режиме, т.е. без подключения к внешнему источнику электропитания. Для контроля состава топливного газа до и после стека ТОТЭ были установлены электрохимические датчики. Система автоматического управления и регистрации установки обеспечивала автоматическую регистрацию температур в десяти точках установки, показаний электрохимических датчиков, расходов и давления газов, а также электрических параметров стека, в том числе удаленно.

**Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного
электролизного элемента при работе вблизи напряжения
термонеutrальности**

Перфилов А.В., Яловенко Д.В., Бурмистров И.Н., Бредихин С.И.

ИФТТ РАН, 142432, Черногoловка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Решение проблемы истощения природных энергоресурсов и избыточных выбросов углеродсодержащих веществ в атмосферу может быть обеспечено применением технологии электролиза воды. Эта технология имеет свои преимущества в накоплении энергии. Важно отметить, что при совместном использовании с ветряной и солнечной электрогенерации, электролиз воды является экологически безопасным способом получения топлива и не требует использования ископаемых источников энергии, таких как уголь, природный газ или нефть. Получаемый в результате процесса электролиза водород представляет собой экологически чистое топливо, не нуждающееся в дополнительной обработке. Так водород может стать потенциальной заменой батареям, природному газу или другим источникам энергии.

Исследование эволюции внутреннего сопротивления твердооксидного элемента в процессе работы в режиме генерации водорода - основная задача данной работы. Твердооксидные электролизные элементы (ТОЭЛЭ) превосходят другие системы по энергоэффективности при производстве водорода, но их широкая коммерциализация затруднена проблемой высокой скорости деградации электрохимических характеристик в связи с увеличением внутреннего сопротивления при работе на высоких плотностях тока.

Проводилось изучение образцов ТОЭЛЭ размером 50x50 мм электролит-поддерживаемой конструкции, электроды которых были изготовлены методом трафаретной печати с последующим раздельным спеканием катода и анода. Толщина электролита, произведённого компанией АО «НЭВЗ-Керамикс» (Россия), составляла 150 мкм [1]. Для изучения электрохимических характеристик была создана экспериментальная сборка из трех ТОЭЛЭ, на основе приготовленных МЭБ. Исследования проводились с использованием потенциостата/гальваностата SmartStat, включая измерения вольтамперных, хронопотенциометрических характеристик и импедансных спектров как сборки в целом, так и отдельных ТОЭЛЭ.

Напряжение термонеutrальности – напряжение, при котором количество теплоты, необходимое для протекания электрохимической реакции разложения воды равно количеству выделяемого джоулева тепла. Как можно видеть из рисунка 1, выдержка при напряжении близком к напряжению термонеutrальности приводит к снижению величины тока, снимаемого со сборки, что свидетельствует о росте внутреннего сопротивления сборки как целого, а также каждого из составляющих ее образцов. Для анализа структуры изменений сопротивления, проводились расчеты при помощи метода построения

УД-13

эквивалентных схем, из которых были получены значения полного сопротивления для каждого из образцов.

Рисунок 2 показывает, что выдержка ТОЭЛЭ в электролизной поляризации в течение 360 часов привела к росту внутреннего сопротивления примерно в 1,5 раза. Для определения причин ухудшения электрохимических характеристик, исследуемых ТОЭЛЭ проводились периодические измерения импедансных спектров образцов.

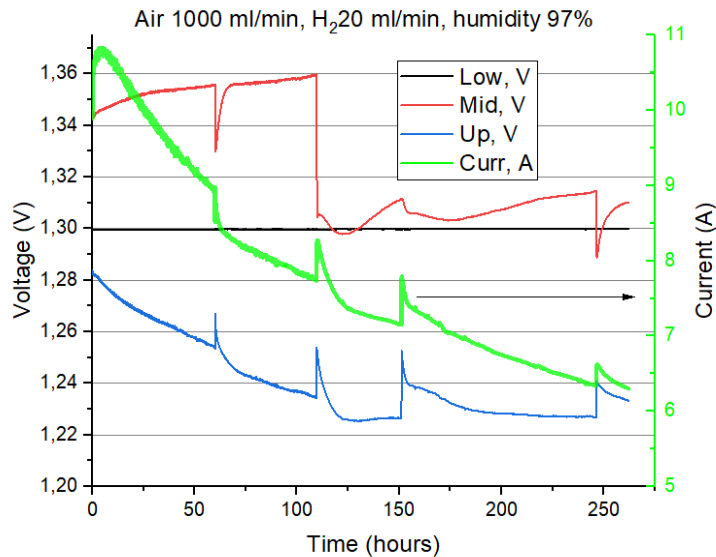


Рис. 1. Изменение напряжения на каждом из трех образцов батареи ТОЭЛЭ во время ресурсных испытаний в режиме генерации водорода: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) и величины силы тока (зеленая) кривые.

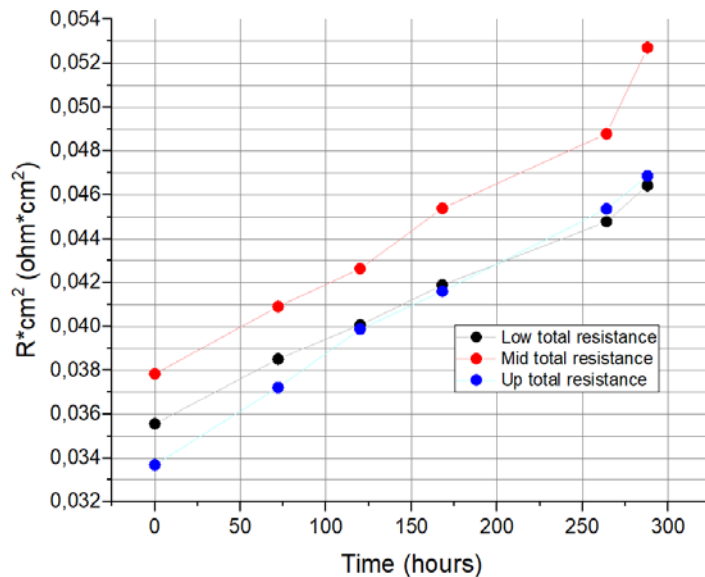


Рис. 2. Эволюция внутреннего сопротивления каждого из трех образцов батареи ТОЭЛЭ во время ресурсных испытаний в режиме генерации водорода: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) кривые, плотность тока 0,625 А/см².

УД-13

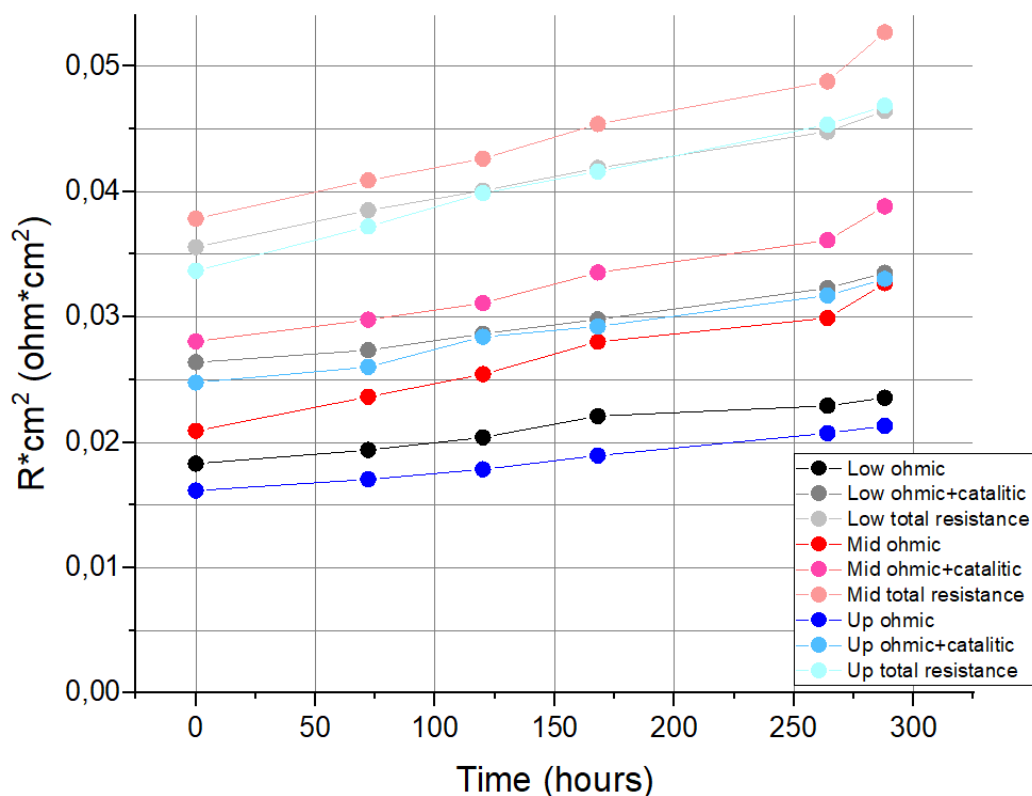


Рис. 3. Разность мнимых частей импеданса до и после проведения ресурсных испытаний, в зависимости от частоты.: нижний образец (черная), средний образец (красная), верхний образец (синяя) кривые, плотность тока 0.625 A/cm^2

Как можно видеть из рисунка 3, основной рост, судя по величине наклона кривых, обеспечивается за счет увеличения значения высокочастотного вклада, в то время как для суммы омического и каталитического вкладов и для полного сопротивления, она сохраняется. Это позволяет связать ухудшение электрохимических характеристик с ростом вклада высокочастотных процессов, преимущественно потерь на транспорт ионного тока через электролитическую мембрану.

Литература

[1] Е.А. Агаркова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, О.Ю. Задорожная, Д.В. Яловенко, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин, "Трехслойные мембраны анионного проводника производства АО "НЭВЗ-Керамикс" для планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение", Электрохимия, на рецензии (2019)

**Создание высокоэффективных электрокатализаторов
для топливных элементов с протонообменной мембраной**

Алексеевко А.А.^{1,2}, Беленов С.В.^{1,2}, Алексеевко Д.В.^{1,2}, Павлец А.С.^{1,2}, Паперж К.О.^{1,2},
Панкова Ю. А.¹, Астравух Я.О.¹, Гутерман В.Е.^{1,2}

1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

2 – ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»

an-an-alekseenko@yandex.ru

Ключевую роль в обеспечении высоких удельных характеристик топливных элементов с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) играют электрокатализаторы – важный компонент мембранно-электродных блоков. Электрокатализаторы это наноструктурные материалы, представляющие собой платиновые (или PtM) наночастицы, нанесенные на микро/наночастицы углеродных носителей. Повышение активности в токообразующих реакциях (реакция восстановления кислорода, реакция окисления водорода/метанола) и снижение степени деградации таких катализаторов являются ключевыми задачами, решение которых необходимо для повышения удельных характеристик конечных устройств и ресурса их работы.

Разработка новых и оптимизация существующих методов получения высокоэффективных катализаторов Pt/C и PtM/C с возможностью управления их структурными и морфологическими характеристиками является актуальной задачей в области альтернативной энергетики и нанотехнологий. Задачи по созданию новых электрокатализаторов для ТЭПОМ успешно решаются в лаборатории «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» Южного федерального университета совместно с производственным партнером ООО «ПРОМЕТЕЙ РД». Выполняемое исследование проводится по нескольким направлениям: а) оптимизация метода синтеза Pt/C катализаторов с целью получения материалов с равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя и узкой дисперсией по размеру наночастиц; б) получение новых катализаторов с особой структурой биметаллических наночастиц для повышения активности в реакции восстановления; в) предобработка углеродного носителя с целью повышения стабильности катализаторов на его основе в длительном стресс-тестировании; г) разработка новых подходов к аттестации структурных и электрохимических характеристик катализаторов.

В процессе выполнения исследования был получен ряд Pt/C электрокатализаторов, характеризующихся узким размерным распределением наночастиц 1.5-2.5 нм, равномерным распределением наночастиц платины на поверхности углеродного носителя, а также высокой площадью электрохимически активной поверхности не менее 80 м²/г(Pt) [1] (Рис. 1 а, б).

Разработанный многостадийный жидкофазный метод синтеза PtCu/C катализаторов на основе «градиентных» наночастиц, позволил управлять структурными характеристиками

УД-14

получаемых материалов и существенно повысить их активность в реакции электровосстановления кислорода (Рис. 1 в) [2, 3]. В работе [2] выдвинута и подтверждена гипотеза о возможности варьирования состава ядра в биметаллических PtCu/C катализаторах. Определено, что такие материалы могут характеризоваться не только повышенной активностью в РВК около 500–800 А/г(Pt), но и высокой стабильностью в различных режимах стресс-тестирования [2, 3].

Осаждение наночастиц платины на поверхность N-допированных углеродных носителей дало возможность получить катализаторы с равномерным распределением наночастиц на поверхности носителя [4, 5].

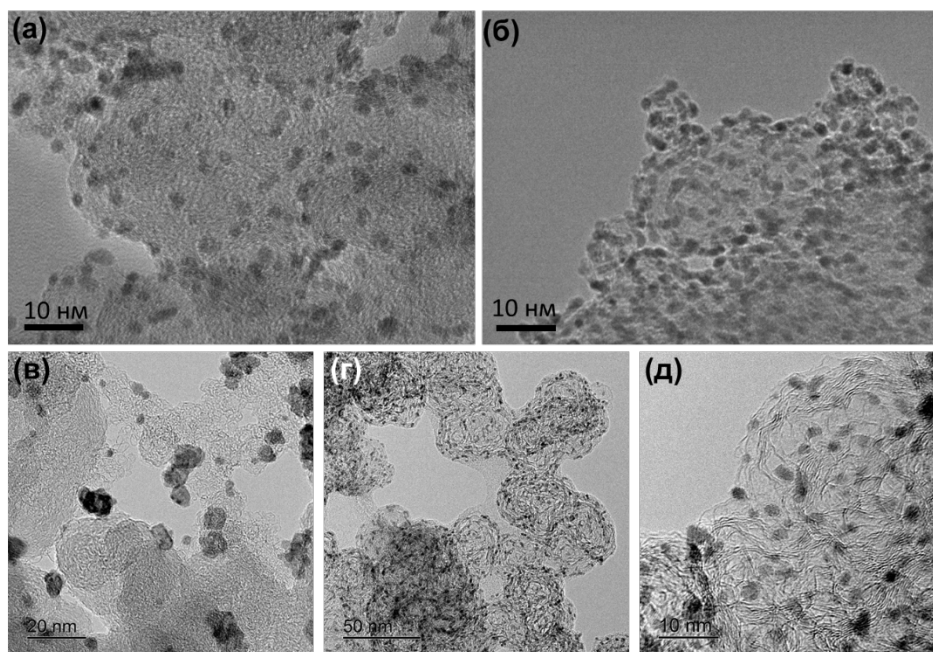


Рисунок 1. Фотографии микроструктуры электрокатализаторов: Pt/C с массовой долей платины 20% (а); Pt/C с массовой долей платины 40% (б); PtCu/C катализатора со структурой «градиент» (в); Pt/C-N с массовой долей платины 20% (на допированном углеродном носителе) (г, д).

Созданные продукты для катода ТЭПОМ характеризуются не только высокими значениями площади активной поверхности и активностью в реакции восстановления кислорода, но и отличаются повышенной стабильностью в ресурсных испытаниях по сравнению с импортными аналогами, производимыми компаниями Johnson Matthey и E-TEK.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-79-10162.

Литература:

- [1] Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Safronenko O.A. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593.
- [2] Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Tabachkova N.Y. et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 5355.
- [3] Pavlets A., Pankov I., Alekseenko A. et al. // Journal of Power Sources. 2024. P. 234898.
- [4] Paperzh K.O., Bayan Yu.A., Alekseenko A.A. et. al. // Carbon Trends. 2024. V. 16. P. 100383.
- [5] Bayan Y., Paperzh K., Pankov I., Alekseenko A. // Materials Letters. 2024. V.368. P. 136670.

Нестационарный электролиз как метод синтеза функциональных материалов для электрохимической энергетики

Храменкова А.В., Мощенко В.В., Изварина Д.Н., Финаева О.А.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
anna.vl7@yandex.ru*

Высокоэффективные системы преобразования и накопления энергии являются объектом изучения большого числа исследователей [1]. Актуальным направлением исследований является создание новых экологически чистых систем накопления энергии (СНЭ), к которым относятся литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), суперконденсаторы и топливные элементы, в частности, твердооксидные (ТОТЭ). Эксплуатационные характеристики таких устройств в целом зависят от характеристик составляющих их компонентов. Поэтому большое значение приобретает разработка новых функциональных материалов для СНЭ и высокоэффективных методов их получения.

В данном докладе представлен обзор работ по получению функциональных материалов для систем накопления энергии, реализуемых в Лаборатории нестационарного электролиза и технологии функциональных материалов Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова. Объединяющим звеном в получении данных функциональных материалов является подход к их синтезу, основанный на использовании нестационарных режимов электролиза.

К настоящему времени разработаны гибридные материалы на основе промышленно выпускаемых углеродных тканей, модифицированных оксидными соединениями переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве анодных для ЛИА (удельная емкость составляет до 185 мАч/г) и суперконденсаторов (удельная емкость составляет 1670 мФ/см²). Также в лаборатории проводятся исследования по получению защитных покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ на основе кобальт-марганцевой шпинели. Удельное сопротивление перехода токовый коллектор с покрытием - катод после тестирования в камере ТОТЭ составляет в среднем 44 мОм·см².

Исследования электрохимического поведения анодных материалов для ЛИА проводятся в сотрудничестве с Научно-исследовательской лабораторией «Покрытия, материалы и технологии для литиевых источников тока» СПбПУ, ресурсные испытания защитных покрытий в условиях катодной камеры ТОТЭ проводятся в сотрудничестве с «Лабораторией Спектроскопии Дефектных Структур» ИФТТ РАН.

Благодарности: Исследования по синтезу защитных покрытий для токовых коллекторов ТОТЭ на основе кобальт-марганцевой шпинели выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00113, <https://rscf.ru/project/24-23-00113/>

Литература:

[1] J. Mitali, S. Dhinakaran, A.A. Mohamad. Energy storage systems: a review. Energy Storage and Saving, 2022, 1(3), 166-216.

Некоторые аспекты СВЧ активированной конверсии метана в присутствии оксида алюминия

Логунов А.А., Занозин И.Д., Прохоров И.О., Маслов А.А., Белоусов А. С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
ewanzanozin@yandex.ru

Микроволновая (СВЧ) технология, с плазмой или без нее, производит революцию в таких областях реакционной техники, как сухая переработка метана, химический синтез, конверсия биомассы и переработка отходов. Она предлагает более чистые и эффективные решения по сравнению с традиционными методами. Плазменные реакции с СВЧ-нагревом и СВЧ-плазменным усилением более эффективны при интеграции с катализаторами [1,2]. Целью настоящей работы было исследовать синергетические эффекты воздействия СВЧ нагрева, плазмы и каталитического действия поверхности оксида алюминия на процесс конверсии метана при пониженном давлении.

В качестве катализатора был выбран порошок корунда. Конверсию метана проводили в трубчатом реакторе, выполненном из высокочистого кварцевого стекла. Порошок оксида алюминия в количестве 50 г загружался в горизонтальную часть реактора. Перед проведением эксперимента оксид алюминия активировали прокаливанием в течении 2 ч при 200 °С в динамическом вакууме пластинчатороторного насоса. Реактор с загруженным катализатором размещался в камере СВЧ печи мощностью до 1 кВт. Ввод газа осуществлялся через вакуумноплотные соединения выполненные из ПТФЭ. Расход газа 500 мл/мин поддерживался постоянным при помощи регуляторов расхода газа РРГ-12 компании «Элтотприбор». При подаче СВЧ мощности внутри реактора формировался разряд низкотемпературной не равновесной плазмы. Температура стенок реактора в зоне разряда контролировалась контактным термометром через штатный ввод СВЧ печи и не превышала 200 °С.

Химически активные компоненты плазмы исследованы методом оптической эмиссионной спектроскопии. В спектре СВЧ плазмы наблюдаются эмиссионные линии от возбужденных атомов алюминия (302.6, 308.3, 309.3 и 313.6 нм) и линия атомарного кислорода при 777.2 нм. Следует отметить, что интенсивность полос от возбужденных углеродсодержащих фрагментов (С, С+, СН) снижается в присутствии оксида алюминия что возможно связано с расходом этих компонентов плазмы на процесс восстановления.

Мы исследовали образец катализатора после воздействия СВЧ плазмы метана методом рентгенофазового анализа.

УД-16

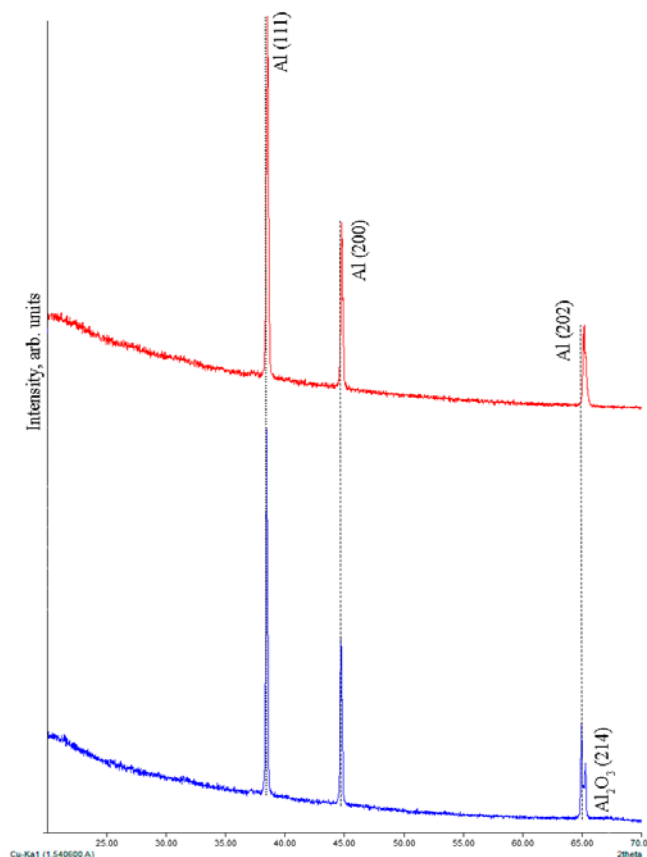


Рис.1 XRD анализ исходного и восстановленного Al

Рефлекс на $65,3^\circ$ (214) соответствует корундовой фазе Al_2O_3 [96-900-7636]. После воздействия метановой плазмы наблюдается заметное уменьшение этой линии, что доказывает уменьшение содержания кислорода на поверхности катализатора и образование металлического алюминия.

Газовая фаза на выходе из плазмохимического реактора была исследована методом ГХ и ГХМС. В выхлопных газах наряду с водородом и ацетиленом обнаружены монооксид углерода и кислородсодержащие органические продукты.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10115, <https://rscf.ru/en/project/24-79-10115/>.

Литература:

- [1]. Ado, M. R., Greaves, M. and Rigby, S. P. (2022) 'Effect of operating pressure on the performance of THAI-CAPRI in situ combustion and in situ catalytic process for simultaneous thermal and catalytic upgrading of heavy oils and bitumen', *Petroleum Research*, pp. 155–164.
- [2] Cui, Y. et al. (2014) 'Experimental forward and reverse in situ combustion gasification of lignite with production of hydrogen-rich syngas', *International Journal of Coal Science & Technology*, 1, pp. 70–80.

Исследование конверсии метана в низкотемпературной неравновесной плазме при пониженном давлении

Логунов А.А., Маслов А.А., Прохоров И.О., Занозин И.Д., Белоусов А.С.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
maslov_alexey_andreevich@mail.ru*

В настоящее время по всему миру ведется активная работа по уменьшению углеродного следа. В этом ключе водород рассматривается как возможный ключевой компонент в потенциальных путях развития низкоуглеродной энергетики [1]. Преимуществом водорода как топлива является отсутствие выбросов CO_2 , однако сам водород является лишь носителем энергии, а не ее первоисточником, и он будет настолько чистым, насколько чистой будет технология его получения. Помимо этого важно, чтобы способы получения водорода, используемого в материальном производстве, были также максимально экологически нейтральными. В этом ключе важным направлением науки и техники является работа в области разработки методов получения водорода отвечающим принципам энергоэффективности и экологичности.

На данный момент паровая конверсия метана является наиболее часто используемым методом. Хотя, она обладает высокой энергоэффективностью, высокие выбросы CO_2 создают необходимость отделять и связывать CO_2 с помощью процессов улавливания и хранения углерода [2]. В связи с большими запасами природного газа, пиролиз метана на данный момент считается подходящей альтернативной технологией производства водорода, с энергетической эффективностью, сравнимую с паровой конверсией, если принять во внимание отделение CO_2 [3].

Как правило, разрыв прочной С-Н связи метана осуществляется термически, с использованием высоких затрат энергии и достижения высоких температур для активации молекулы. Использование катализаторов делают процесс более эффективным и/или селективным, но нестабильность катализатора из-за осаждения углерода является основным недостатком [4]. В этом ключе, плазменная технология вызывает все больший интерес к конверсии метана, преодолевая большинство недостатков термических процессов, однако производительность с точки зрения конверсии и селективности по отношению к различным углеводородам различна для разных типов плазмы, и основные механизмы еще не полностью поняты [5].

Для проведения исследования плазмохимического разложения метана была собрана установка, ключевым компонентом которой является реактор в виде трубки из кварцевого стекла. Конверсия метана была проведена при различных входных значениях мощности разряда плазмы. На полученных ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности характерных для метана линий по мере увеличения мощности, что говорит об увеличении его конверсии.

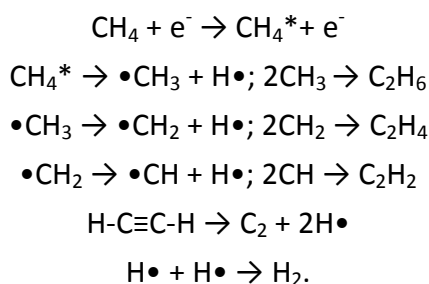
На основе анализа газов из пробоотборника методом ГХ-МС было сделано предположение об образовании различных углеводородных продуктов реакции, основные

УД-17

из них это – этан, этилен и ацетилен. Однако при анализе полученных в ходе эксперимента ИК-спектров, основным регистрируемым продуктом является ацетилен, линии характерные для других продуктов отсутствуют, либо трудно идентифицируемы, в связи с малыми их концентрациями в анализируемых продуктах реакции. Также, в ходе анализа проб с использованием криоловушки методом ГХ, было подтверждено получение водорода.

Таким образом, основной идентифицируемый продукт, регистрируемый на ИК-спектрах – это ацетилен, по мере увеличения мощности вкладываемой в разряд плазмы, вплоть до 750 Вт, происходит увеличение интенсивности линий, характерных для ацетилена, говорящее об увеличении его выхода. При достижении мощности в 1000 Вт интенсивности уменьшаются, что говорит об его разложении, при этом на стенках реактора наблюдается осаждение углеродсодержащего вещества. Рентгенограмма данного вещества показала, что продуктом является алмазоподобный углерод.

На основании полученных данных из ИК-анализа, эмиссионного анализа, ГХ и ГХ-МС, можно предположить следующую схему протекания основных реакций, согласующуюся с литературными сведениями о процессах разложения CH_4 , происходящими в плазме [6]:



Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10115, <https://rscf.ru/en/project/24-79-10115/>.

Литература:

- [1] Yi Dou, Lu Sun, Jingzheng Ren, Liang Dong, Chapter 17 - Opportunities and future challenges in hydrogen economy for sustainable development, Editor(s): Antonio Scipioni, Alessandro Manzardo, Jingzheng Ren, Hydrogen Economy (Second Edition), Academic Press, 2023, Pages 537-569, ISBN 9780323995146, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99514-6.00008-X>.
- [2] Osman, A.I., Mehta, N., Elgarahy, A.M. et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. Environ Chem Lett 20, 153–188 (2022), <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>.
- [3] Sánchez-Bastardo, N., Schlögl, R. and Ruland, H. (2020), Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness. Chemie Ingenieur Technik, 92: 1596-1609, <https://doi.org/10.1002/cite.202000029>.
- [4] Mehran Dadsetan, Mohammad Fawaz Khan, Mehdi Salakhi, Erin R. Bobicki, Murray J. Thomson, CO₂-free hydrogen production via microwave-driven methane pyrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 48, Issue 39, 2023, Pages 14565-14576, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.353>.
- [5] Stijn Heijkers, Maryam Aghaei, and Annemie Bogaerts. Plasma-Based CH₄ Conversion into Higher Hydrocarbons and H₂: Modeling to Reveal the Reaction Mechanisms of Different Plasma Sources, The Journal of Physical Chemistry, C 2020 124 (13), 7016-7030 DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00082.
- [6] Minea T, van den Bekerom DCM, Peeters FJJ, et al. Non-oxidative methane coupling to C₂ hydrocarbons in a microwave plasma reactor. Plasma Process Polym. 2018;e1800087, <https://doi.org/10.1002/ppap.201800087>.

Синтез и исследование свойств цератов и титанатов висмута в качестве материалов мембран

Миронов С.Е.¹, Еремеев Н.Ф.¹, Садовская Е.М.¹, Булавченко О.А.¹, Коробейников М.В.², Михайленко М.А.³, Садыков В.А.¹, Беспалко Ю.Н.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

3 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
s.mironov1@g.nsu.ru

Ввиду увеличения потребления человечеством энергии и сокращения природных ресурсов, актуальной задачей на сегодняшний день является поиск альтернативных источников энергии. В качестве перспективного варианта такого источника энергии является водород, получаемый паровой конверсией метана, природного газа, биоэтанола и т.д. Для эффективного разделения получаемого синтез газа привлекательной технологией является использование мембранных каталитических реакторов. В качестве материалов функциональной керамики для мембран используются композитные материалы на основе сложных оксидов, имеющих структуру пироклора, перовскита и флюорита и обладающих высокой ионной и электронной проводимости. Для получения газоплотной керамики на их основе было использовано спекание электронным пучком, что является более выгодной альтернативой обычному спеканию в муфеле, поскольку оно протекает при меньшей температуре и позволяет снизить время обработки.

В данной работе были синтезированы и изучены свойства цератов и титанатов висмута, допированных иттрием и композитов на их основе. Сложные оксиды были получены методом Пекини, а композиты $\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{1,6}\text{O}_7(50\%) + \text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2(50\%)$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{1,6}\text{O}_7(50\%) + \text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2(30\%) + \text{PrNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3(20\%)$ - путем механического диспергирования. Исходные оксиды и композиты были спрессованы в таблетки и подверглись термической обработке на воздухе. В муфеле прокаливание проводилось при 700-1300°C в течении 10 ч. При радиационно-термическом (РТС) прокаливании использовались электронные импульсы с энергией 2,4 МэВ, силой тока 380 мА и частотой до 25 Гц при 1100 °С в течении 30 мин на установке ИЛУ-6.

По данным РФА при традиционном прокаливании при 1100 °С сложные оксиды $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_2\text{O}_7$ имеют фазу флюорита с примесью оксида висмута. При РТС помимо флюоритной фазы образуется $\text{Bi}_{7,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{12}$. При прокаливании в муфеле $\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ фаза пироклора образуется только при 1300°C, при 900°C образуется фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. После РТС при высокой температуре формируется фаза пироклора, содержащая небольшую примесь фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. После спекания при 1100°C в трёхкомпонентном нанокompозите с $\text{Bi}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_2\text{O}_7$ фаза перовскита частично сохраняется, появляется фаза оксида никеля и присутствует две флюоритоподобные фазы, одна из которых соответствует оксиду церия, а другая оксиду состава Bi_3YO_6 . Изготовление каталитической мембраны требует нанесения нанокompозита с

УД-18

последующей прокалкой для получения газоплотного слоя. Результаты СЭМ нанокompозитов показали, что после прокаливания при 900°C материал не вполне спекся и последующая термообработка при 1100°C позволяет получить более плотные, непористые образцы. Транспортные характеристики цератов и титанатов висмута были рассмотрены методом изотопного обмена $C^{18}O_2$: было выяснено, что они имеют высокую подвижность кислорода. Исследования гетерообмена изотопов кислорода пироксидов показали, что скорость поверхностного кислородного обмена с CO_2 и подвижность O_2 в пироксидных образцах очень высоки и максимальны для цератов висмута. Исследование методом ПЭМ показало равномерное распределение элементов и наличие четких границ раздела фаз в нанокompозитах. Температурная зависимость электропроводности композитов выше, чем у индивидуальных сложных оксидов, что было выяснено методом импедансной спектроскопии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект 23-73-00045).

Разработка и изучение высокоэффективных катализаторов на основе МОКП для процесса орто-пара конверсии водорода

Сырцов Д.А., Порываев А.С., Федин М.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского
отделения Российской академии наук
d.syrtsov@g.nsu.ru*

Применение жидкого водорода в качестве топлива является перспективной альтернативой ископаемому топливу. Молекулярный водород может существовать в виде двух ядерных спиновых изомеров - ортоводорода и параводорода; однако безопасное хранение и транспортировка могут быть реализованы лишь для параводорода. Поэтому сжижаемый водород подвергается орто-пара конверсии с использованием парамагнитных катализаторов. В промышленности для орто-пара конверсии водорода обычно используются катализаторы на основе оксидов железа (например, Ionex®). Однако эти материалы имеют достаточно низкую пористость и доступность ионов металлов для водорода. С другой стороны, пористость и доступность парамагнитных ионов металлов для водорода намного выше в металлоорганических координационных полимерах (МОКП), которые в последние годы привлекают значительное внимание научного сообщества. Одними из главных недостатков МОКП в качестве катализаторов является низкая устойчивость к термическому и механическому воздействию, а также дороговизна производства из-за использования органических реагентов и токсичных растворителей. Поэтому ключевыми проблемами на пути промышленного использования МОКП в качестве катализаторов являются: масштабирование и формование, в связи с этим, для разработки эффективного катализатора должны быть рассмотрены МОКП, обладающие потенциалом к крупнотоннажному производству, а также необходимо разработать методы формования с целью получения механически прочных частиц необходимого размера.

В данной работе изучена эффективность катализаторов на основе МОКП содержащих парамагнитные ионы металлов в процессе орто-пара конверсии водорода. В качестве объектов исследования были выбраны МОКП, обладающие высоким потенциалом к масштабированию и высокой эффективностью в процессе орто-пара конверсии водорода. Также было изучено влияние условий активации для некоторых МОКП на эффективность катализа. Разработаны подходы к формованию рассматриваемых МОКП с целью получения механически прочных и каталитически активных материалов.

Благодарность

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10239»

**Проектирование опытной энергетической установки на ТОТЭ
мощностью 2,5 кВт**

Вялых И.А., Кондрашов Н.Н., Коротаев В.Н., Арасланов Р.Д., Галлямов А.Н.,
Долгих А.В., Власов С.А., Любимов А.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),
Пермь, Россия
ilya.vyalyh@pstu.ru*

Энергетические установки (ЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), работающие на природном газе, занимают свою нишу на энергетических рынках Европы, Японии и Китая. Достоинствами ЭУ на ТОТЭ является высокая эффективность работы. Так КПД выработки электроэнергии достигает 57%, выработки тепловой энергии – 32%, а суммарный КПД может достигать 89% [1, 2]. Что является существенно более эффективным по сравнению с традиционными генераторами электрической энергии [3]. Такие энергоустановки могут размещаться в домохозяйствах для снабжения электроэнергией и теплом коммерческого и жилого фонда, а также на удаленных нефтегазовых месторождения для снабжения электродинамического оборудования энергией в режиме 24/7.

Ключевыми элементами ЭУ на ТОТЭ являются топливный процессор (ТП), предназначенный для преобразования углеводородов в водородсодержащий синтез-газ, и собственно ТОТЭ, преобразующий синтез-газ, который взаимодействует с кислородом воздуха за счет электрохимических реакций, с образованием воды и выработкой электрической энергии. Достаточно много работ посвящено тематике расчета режима совместной работы ТП и ТОТЭ [4, 5]. При этом катализаторы ТП постоянно совершенствуются для достижения высокой степени конверсии природного газа в синтез-газ, снижения отложения углерода на нем, снижения себестоимости катализатора. Конструкция ТОТЭ также постоянно совершенствуется, применяются новые материалы. Для достижения высоких КПД применяются системы нагрева сырья и рекуперации тепла отходящих продуктов с ЭУ. Для выдачи электроэнергии потребителю и обеспечения собственных нужд электрооборудования используется система выдачи мощности потребителям. Для обеспечения непрерывного функционирования установки в автономном режиме и защиты в нештатных ситуациях применяется система автоматического управления и противоаварийной защиты. Все вышесказанное усложняет задачу разработки прототипа промышленной ЭУ на ТОТЭ, а также масштабирования принятых решений в сторону увеличения мощности.

Создание опытного образца ЭУ на ТОТЭ требует математического моделирования теплового и материального балансов установки с учетом деградации характеристик оборудования, расчета аппаратов, проектирование и отладка системы автоматического управления и защиты (САУ), проведение натурных экспериментов на опытном образце с дальнейшей оптимизацией конструкции с точки зрения изготовления, снижения металлоемкости изделия, упрощения САУ, с целью снижения себестоимости и пуск в серийное производство.

УД-20

Для решения таких задач с учетом решений, которые есть на российском рынке в ПНИПУ был произведен расчет опытной установки, закончено проектирование, изготавливается конструкторская документация на элементы ЭУ и проектируется САУ, параллельно осуществляется комплектация и сборка опытного образца ЭУ на ТОТЭ мощностью 2,5 кВт (рисунок 1). В основе батареи используется ТОТЭ мощностью 3 кВт на номинальном режиме, для обеспечения собственных нужд используется 0,5 кВт.

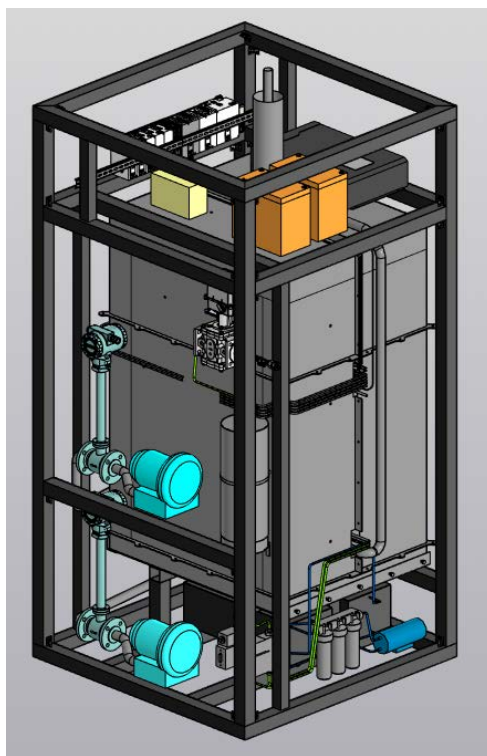


Рис. 1. 3D вид ЭУ на ТОТЭ 2,5 кВт

Литература:

- [1] KW-Class SOFC Power Generation and Testing System [Электронный ресурс]: офиц. сайт Sofcman.com – Режим доступа: <https://www.sofcman.com/productinfo/1655315.html> (дата обращения 30.08.2024)
- [2] Bluegen [Электронный ресурс]: офиц. сайт Solydera – Режим доступа: <https://bluegen.solydera.com> (дата обращения 30.08.2024).
- [3] GasEcos [Электронный ресурс]: офиц. сайт GasEcos – Режим доступа: <https://www.gazecos.ru/microturbines.html> (дата обращения 30.08.2024).
- [4] Peizhi Yang, Yongqian Zhang, Chong Yang, Jiapeng Chen, Zhiqiang Liu, Chengwei Deng, Sheng Yang, Thermodynamic performance comparison of a SOFC system integrated with steam reforming and dry reforming by utilizing different fuels, Energy Conversion and Management, Volume 300, 2024, 117981, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117981>.
- [5] Khalid Al-Khori, Yusuf Bicer, Samir Boulfrad, Muammar Koc, Techno-economic and environmental assessment of integrating SOFC with a conventional steam and power system in a natural gas processing plant, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, 2019, 29604-29617, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.016>

Влияние методов синтеза на микроструктуру оксидной керамики

Строева А.Ю.¹, Бервицкая О.С.¹, Воротников В.А.^{1,2}, Ичетовкина В.А.¹,
Ичетовкин З.Н.^{1,2}, Опарина Д.В.¹, Дувакин А.М.¹, Шестаков А.Н.¹,
Смиренин А.Ю.¹, Кузнецова Ю.Е.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

1 – Вятский государственный университет, Киров, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

stroevaanna@yandex.ru

Одним из приоритетных направлений развития науки и техники является создание электрохимических устройств высокой сложности, например, топливных элементов, водородных и пароводяных насосов, электролизеров воды, датчиков водорода и т.п. Для создания этих устройств необходимо развитие и совершенствование методов синтеза решая при этом разные материаловедческие задачи. Например, электролитные материалы должны быть высокой плотности, при этом размер зерна керамики может варьироваться от наночастиц до зерен, измеряемых сотнями микрометров. В случае синтеза электродных материалов важно получать пористую структуру, обеспечивающую активный газообмен. Формирование заданной микроструктуры функциональных материалов задача весьма нетривиальная, имеющая множество подходов и решений, разрабатываемых нашим коллективом.

В докладе будет представлен обзорный анализ научной литературы, а также авторские оригинальные разработки по методам синтеза на примере различных материалов. Для формирования заданной морфологии пироксидов на основе цирконата лантана мы применили экспериментальную серию методов: гидротермальный метод, методы сжигания с применением различных видов и количеств веществ, активизирующих горение, метод ультразвукового распыления в различные виды осадителей, метод ультразвукового диспергирования, высокоэнергетический размол и комбинацию выше перечисленных методов. Для перовскитоподобных оксидов на основе скандата лантана, рассмотрены способы формирования высокоплотной электролитной керамики и порошков заданного гранулометрического состава для создания композитных электродов, приведены особенности синтеза материалов различными методами, оценены факторы, влияющие на микроструктуру керамики и геометрию получаемых изделий. Так же опробованы различные способы синтеза материалов со структурой шпинели и фаз Раддлсдена–Поппера. Проведена комплексная аттестация полученных порошков и образцов керамики. Показаны перспективы формирования заданной микроструктуры материалов.

Благодарности: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01121).

Список участников

Алексеенко Анастасия Анатольевна

Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону
an-an-alekseenko@yandex.ru

Алексеенко Данил Владимирович

ООО "ПРОМЕТЕЙ РД"
Ростов-на-Дону
alekseenko-da@yandex.ru

Болдырев Даниил Васильевич

Вятский государственный университет
Киров
boldyrev.daniil.2018@mail.ru

Бурмистров Илья Николаевич

ИФТТ РАН
Черноголовка
buril@issp.ac.ru

Бушуев Андрей Николаевич

Вятский государственный университет
Киров
an_bushuev@vyatsu.ru

Вачевских Виктория Николаевна

Вятский государственный университет
Киров
stud174149@vyatsu.ru

Вепрева Алена Игоревна

Вятский государственный университет
Киров
a.vepreva98@mail.ru

Воротников Владимир Андреевич

Вятский государственный университет
Киров
vorotnikov130@mail.ru

Вялых Илья Анатольевич

ПНИПУ
Пермь
ilya.vyalyh@pstu.ru

Габов Андрей Львович

ПГНИУ
Пермь
andrus-prm@mail.ru

Гончаров Матвей Максимович

ПНИПУ
Пермь
goncharov.m.m@mail.ru

Гребенев Вадим Вячеславович

НИЦ курчатовский институт
Москва
Vadim_grebenev@mail.ru

Губина Алина Гагиковна

Вятский государственный университет
Киров
sluggish.lemon16@gmail.com

Долгина Алена Игоревна

Вятский Государственный Университет
Киров
adolgina5@gmail.com

Дубовцев Дмитрий Юрьевич

Вятский государственный университет
Киров
d.dubovtzev@yandex.ru

Дувакин Анатолий Михайлович

Вятский государственный университет
Киров
tolik.duvakin@mail.ru

Ершова Валерия Константиновна

Вятский государственный университет
Киров
ershovaval03@gmail.com

Занозин Иван Дмитриевич

Нижегородский государственный
университет
Нижний Новгород
ewanzanozin@yandex.ru

Зацепина Любовь Дмитриевна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва
zatsepinal.l@gubkin.ru

Иванов Алексей Витальевич

Вятский государственный университет
Киров
alehaww@gmail.com

Иткис Даниил Михайлович

Московский физико-технический институт
Долгопрудный

Ичетовкин Захар Николаевич

Вятский государственный университет
Киров
zakhar1030@mail.ru

Ичетовкина Виктория Андреевна

Вятский государственный университет
Киров
Victoria.ichetovkina@gmail.com

Карпова Ксения Алексеевна

Вятский Государственный университет
Киров
ksenja2001.kk@gmail.com

Князев Артём Ярославович

Вятский государственный университет
Киров
Sinargal@yandex.ru

Козак Светлана Андреевна

филиал СамГТУ в г.о. Сызрань
Сызрань
svetoshka2004@gmail.com

Козлов Денис Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kdv@catalysis.ru

Козлова Екатерина Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kozlova@catalysis.ru

Корепанов Алексей Александрович

Вятский государственный университет
Киров
cunshiximeris@gmail.com

Коротаева София Михайловна

Вятский государственный университет
Киров
sofikor1014@gmail.com

Коряковцев Вячеслав Иванович

Вятский государственный университет
Киров
vaceslavkorakovcev599@gmail.com

Краузин Павел Васильевич

ПНИПУ
Пермь
krauzin@gmail.com

Кузнецова Юлия Евгеньевна

Вятский государственный университет
Киров
uk308042@gmail.com

Кузьмин Антон Валериевич

Вятский Государственный Университет
Киров
a.v.kuzmin@yandex.ru

Кузьмина Ксения Антоновна

Вятский Государственный Университет
Киров
kseniachak03@gmail.com

Липужин Иван Алексеевич

Нижегородский государственный
технический университет
Нижний Новгород
lipuzhin@nntu.ru

Луканин Дмитрий Сергеевич

ИВТЭ УрО РАН
Екатеринбург
uraltetz@mail.ru

Маслов Алексей Андреевич
Нижегородский государственный
университет
Нижегород
alexey_andreevich_maslov@mail.ru

Мионов Семён Евгеньевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск
s.mironov1@g.nsu.ru

Мозжегорова Юлия Владимировна
Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет
Пермь
juliagubaha@mail.ru

Никонорова Виктория Алексеевна
ИВТЭ УрО РАН
Екатеринбург
v.a.nikonorova@mail.ru

Новиков Дмитрий Викторович
ООО "Инэнерджи"
Москва
d.novikov@inenergy.ru

Новосад Никита Алексеевич
Вятский государственный университет
Киров
nikitossss02@mail.ru

Опарина Дарья Васильевна
Вятский государственный университет
Киров
oparinad98@gmail.com

Перминов Вячеслав Максимович
Вятский государственный университет
Киров
slavaperminov148@gmail.com

Пермякова Кристина Владимировна
Вятский государственный университет
Киров
kristina.permyakova.306@mail.ru

Перфилов Андрей Вячеславович
ИФТТ РАН
Черноголовка
avperfilov@edu.hse.ru

Платонов Вячеслав Платонович
АО ТАИФ-НК, Нижнекамск
Нижнекамск
platonov_vp76@mail.ru

Подвальный Борис Леонидович
ООО "ПЭТ"
Москва
mlp2004@list.ru

Разакова Регина Иршатовна
ФГБОУ ВО КГЭУ
Казань
reginarazakova@yandex.ru

Рыков Кирилл Александрович
Вятский государственный университет
Киров
vfyvfy.ytskutsuyeukts.66@bk.ru

Саева Наиль Саеовна
Вятский государственный университет
Киров
n.saetova@yandex.ru

Сивак Александр Владимирович
ООО "Научно-исследовательский центр
"ТОПАЗ"
Москва
a.sivak@inenergy.ru

Смиренин Андрей Юрьевич
Вятский Государственный университет
Киров
smirenin.a@mail.ru

Снытников Павел Валерьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск

Строева Анна Юрьевна
Вятский государственный университет
Киров
stroevaanna@yandex.ru

Сырцов Дмитрий Александрович
МТЦ СО РАН
Новосибирск
d.syrtsov@g.nsu.ru

Толстобров Иван Владимирович
Вятский государственный университет
Киров
usr08669@vyatsu.ru

Тропин Евгений Сергеевич
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск

Тяжелников Максим Вячеславович
Вятский государственный университет
Киров
maksimtazh002@gmail.com

Устюжанинов Иван Дмитриевич
Вятский государственный университет
Киров
ivanustya@gmail.com

Фоминых Александр Михайлович
Вятский Государственный Университет
Киров
alex_mf@inbox.ru

Храменкова Анна Владимировна
ЮРГПУ (НПИ)
Новочеркасск
anna.vl7@yandex.ru

Хрустов Антон Владимирович
ИВТЭ УрО РАН
Екатеринбург
styxx@mail.ru

Чикишев Степан Андреевич
Вятский государственный университет
Киров
chikishev.stepa@yandex.ru

Чугунов Пётр Алексеевич
ИВТЭ УрО РАН
Екатеринбург
m107.chugunov@yandex.ru

Шалухо Андрей Владимирович
Нижегородский государственный
технический университет
Нижний Новгород
shaluho@nntu.ru

Шестаков Андрей Николаевич
Институт химии и экологии ВятГУ
Киров
andruchka1980@gmail.com

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ.....	5
ПЛ-1	
<u>Снытников П.В.</u> , Потемкин Д.И., Рогожников В.Н., Козлов Д.В., Яковлев В.А. Центр компетенций НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики": реализуемые проекты для достижения технологического суверенитета.....	6
ПЛ-2	
Иткис Д.М. Разработка металл-ионных аккумуляторов и аккумуляторных батарей в ЦК НТИ «Мобильные накопители энергии»	7
ПЛ-3	
Сивак А.В. Модульные электрохимические генераторы на основе ТОТЭ	8
ПЛ-4	
<u>Бурмистров И.Н.</u> , Агаркова Е.А., Шарафутдинов А.У., Яловенко Д.В., Скоморохин В.С., Шершнеv В.А., Бредихин С.И. Батарея ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции для энергоустановок, работающих на природном газе	9
ПЛ-5	
<u>Тропин Е.С.</u> , Сивцев В.П., Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П. Разработка микротрубчатых твердооксидных топливных элементов в ИХТТМ СО РАН	11
ПЛ-6	
<u>Саетова Н.С.</u> , Толстобров И.В., Широкова Е.С. , Вепрева А.И. , Дубовцев Д.Ю., Кузьмин А.В. Проблемы герметизации в ТОТЭ с использованием стеклогерметиков	12
ПЛ-7	
Козлова Е.А. Фотокатализаторы на основе наноструктурированных 2D-материалов для процессов возобновляемой энергетики	14
ПЛ-8	
Гойхман А.Ю. Инструменты и системы синтеза и исследований новых материалов энергетики с применением синхротронных и нейтронных методов.....	15
ПЛ-9	
Потанина Ю.Ю., Волостников Э.А., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Симонов П.А., Кузнецов А.Н., <u>Козлов Д.В.</u> Высокоэффективные электрокатализаторы для водородных реакций щелочных электролизеров и топливных элементов с протонообменной мембраной.....	16

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	18
УД-01	
<u>Липужин И.А., Шалухо А.В., Бедретдинов Р.Ш., Шувалова Ю.Н.</u>	
Физическая модель энергетической установки с двумя водородными топливными элементами для отработки алгоритмов распределения мощности	19
УД-02	
<u>Мозжегорова Ю.В., Ильиных Г.В., Кортаев В.Н.</u>	
Оценка углеродного следа производства конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода	21
УД-03	
<u>Разакова Р.И.</u>	
Создание автономной водородной заправочной станции на базе высшего учебного заведения	23
УД-04	
<u>Никонорова В.А., Ерпалов М.В., Кучугуров А.В.</u>	
Разработка стеклогерметика для сборки стеков ТОТЭ и ТОЭ	25
УД-05	
<u>Гончаров М.М., Краузин П.В., Кондрашов А.Н., Любимов А.В., Арасланов Р.Д., Долгих А.В., Кондрашов Н.Н., Кортаев В.Н., Вялых И.А.</u>	
Оптимизация математической модели реактора парового риформинга энергетической установки на ТОТЭ	27
УД-06	
<u>Луканин Д.С., Ерпалов М.В.</u>	
Влияние обжига и помола диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на спекаемость керамики	29
УД-07	
<u>Толстобров И.В., Широкова Е.С., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Саева Н.С., Кузьмин А.В.</u>	
Опыт применения 3d печати в герметизации трубчатых ТОТЭ	30
УД-08	
<u>Иванов А.В., Чикишев С.А., Кузьмин А.В.</u>	
Синтез и физико-химические свойства металл-керамических анодных материалов на основе сплава Co_xNi_{1-x} для твердооксидных топливных элементов	32
УД-09	
<u>Воротников В.А., Строева А.Ю., Дувакин А.М., Чикишев С.А., Кузьмин А.В.</u>	
Влияние микроструктуры на транспортные свойства протон-проводящих электролитов $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_{2.0}O_{7-\delta}$ для ПКТЭ	33
УД-10	
<u>Чугунов П.А., Ерпалов М.В., Горшков М.Ю., Солодянкин А.А.</u>	
Изготовление нержавеющей сплава ферритного класса для производства стэков ТОТЭ и ТОЭ	34

УД-11	
<u>Бушуев А.Н.</u> , Саева Н.С., Пугачева А.В., Толстобров И.В., Елькин О.В., Кузьмин А.В.	
Защитное покрытие токовых коллекторов ТОТЭ от высокотемпературной коррозии на основе $MnCo_2O_4$	35
УД-12	
<u>Хрустов А.В.</u> , Ерпалов М.В., Горшков М.Ю., Ротермель П.В., Меншиков А.С., Зайков Ю.П.	
Испытания работы планарного стека ТОТЭ с системой подготовки топлива для автономных применений	37
УД-13	
<u>Перфилов А.В.</u> , Яловенко Д.В., Бурмистров И.Н., Бредихин С.И.	
Стабильность электрохимических характеристик твердооксидного электролизного элемента при работе вблизи напряжения термонейтральности.....	38
УД-14	
<u>Алексеев А.А.</u> , Беленов С.В., Алексеев Д.В., Павлец А.С., Паперж К.О., Панкова Ю.А., Астравух Я.О., Гутерман В.Е.	
Создание высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной	41
УД-15	
<u>Храменкова А.В.</u> , Мощенко В.В., Изварина Д.Н., Финаева О.А.	
Нестационарный электролиз как метод синтеза функциональных материалов для электрохимической энергетики	43
УД-16	
Логунов А.А., <u>Занозин И.Д.</u> , Прохоров И.О., Маслов А.А., Белоусов А. С.	
Некоторые аспекты СВЧ активированной конверсии метана в присутствии оксида алюминия	44
УД-17	
Логунов А.А., <u>Маслов А.А.</u> , Прохоров И.О., Занозин И.Д., Белоусов А.С.	
Исследование конверсии метана в низкотемпературной неравновесной плазме при пониженном давлении.....	46
УД-18	
<u>Миронов С.Е.</u> , Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Булавченко О.А., Коробейников М.В., Михайленко М.А., Садыков В.А., Беспалко Ю.Н.	
Синтез и исследование свойств цератов и титанатов висмута в качестве материалов мембран	48
УД-19	
<u>Сырцов Д.А.</u> , Порываев А.С., Федин М.В.	
Разработка и изучение высокоэффективных катализаторов на основе МОКП для процесса орто-пара конверсии водорода	50
УД-20	
<u>Вялых И.А.</u> , Кондрашов Н.Н., Коротаяев В.Н., Арасланов Р.Д., Галлямов А.Н., Долгих А.В., Власов С.А., Любимов А.В.	
Проектирование опытной энергетической установки на ТОТЭ мощностью 2,5 кВт.....	51

УД-21

Строева А.Ю., Бервицкая О.С., Воротников В.А., Ичетовкина В.А., Ичетовкин З.Н., Опарина Д.В.,
Дувакин А.М., Шестаков А.Н., Смиренин А.Ю., Кузнецова Ю.Е., Кузьмин А.В.

Влияние методов синтеза на микроструктуру оксидной керамики 53

Список участников 54

Содержание..... 58

Научное издание
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»
Школа-конференция Центра компетенций НТИ
26-27 сентября 2024 года, Киров, Россия
Сборник тезисов

Под общей редакцией: д.х.н. П.В. Снытникова, к.х.н. Д.И. Потемкина, к.х.н.
Кузьмина А.В.

Составители: М.С. Суворова
Компьютерная обработка: М.С. Суворова, Т.О. Барсуков
Обложка: А.Р. Иммен

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>

E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15

Объём: 5 МБ. Подписано к размещению: 26.09.2024

Адрес размещения:

https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/H2_Abstracts-2024.pdf

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-61-9