



ПРОРЫВ  
РОСАТОМ



Институт  
высокотемпературной  
электрохимии  
Уральского отделения  
Российской академии наук

# Сборник тезисов докладов

## Второй Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»

26-29 июня 2023 г.

Республика Кабардино-Балкария  
г. Нальчик, пос. Эльбрус





Кабардино-Балкарский Государственный университет имени Х.М. Бербекова

Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук

**Второй Всероссийский семинар**

**Электрохимия в распределенной  
и атомной энергетике**

25–29 июня 2023 г.

**СБОРНИК ТРУДОВ СЕМИНАРА**

2023

УДК 544  
ББК 24.5  
Э45

Научные рецензенты:  
д.х.н. Д.М. Медведев, д.х.н. Н.А. Тарасова.

Ответственный редактор:  
к.ф.-м.н. О.Р. Рахманова

Редакторы:  
А.В. Егорова, к.х.н. К.Г. Белова

Графический дизайн:  
М.В. Кауфман, PhD Д.А. Максимов

**Э45 Электрохимия в распределенной и атомной энергетике:** сб. трудов Второго Всероссийского семинара, 25–29 июня 2023 г. / отв. ред. О.Р. Рахманова – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2023. – 280 с.

ISBN 978-5-91256-592-2

В сборнике приведены материалы, отражающие актуальные проблемы фундаментального и прикладного характера в области распределенной, водородной и атомной энергетике, решаемые с применением электрохимических подходов. Обсуждаются теоретические и прикладные аспекты разработки электрохимических устройств для распределенной энергетике. Рассматриваются вопросы переработки отработавшего ядерного топлива с использованием электрохимических процессов. Приведены новые данные о процессах и устройствах с расплавленными солями, освещаются вопросы, связанные с синтезом и изучением свойств новых функциональных материалов для распределенной и атомной энергетике.

Сборник рассчитан на научных сотрудников и инженеров – специалистов в области электрохимии, а также студентов, магистрантов и аспирантов профильных специальностей химических институтов университетов.

УДК 544  
ББК 24.5

ISBN 978-5-91256-592-2

© КБГУ имени Х.М. Бербекова, 2023.  
© Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего ядерного топлива .....	9
Водородная энергетика: вопросы и решения .....	95
Функциональные материалы для распределенной энергетики: синтез и свойства.....	143
Функциональные материалы для распределенной энергетики: практический аспект .....	231
Авторский указатель .....	277



**Второй Всероссийский семинар «Электрохимия в  
распределенной и атомной энергетике» посвящен 70-летию  
профессора Хасби Биляловича Кушхова**



Кушхов Хасби Билялович родился 8 мая 1953 года в селении Аргудан Лескенского района КБАССР в семье сельских тружеников Биляла Жамботовича и Розы Мажидовны. Отец, Билял Жамботович, кавалер Ордена Ленина и Октябрьской революции и всю жизнь проработал в орденоносном колхозе имени Ленина с. Аргудан от бригадира до секретаря парткома. Мать, Роза Мажидовна, была домохозяйкой и воспитала четверых детей.

Кушхов Х.Б. окончил Аргуданскую среднюю школу в 1970 г. и в том же году поступил на химическое отделение Кабардино-Балкарского государственного университета. В 1975 г. с отличием закончил химическое отделение КБГУ, в 1978 г. – аспирантуру Института общей и неорганической химии АН Украины (ИОНХ АН УССР, г. Киев). Диссертационную работу выполнял под руководством академика Ю. К. Делимарского и доктора химических наук В.И. Шаповал. В 1980 г. защитил кандидатскую, а в 1991 г. докторскую диссертацию. С 1978 г. по 1992 г. работал в ИОНХ АН Украины на разных должностях от инженера до ведущего

научного сотрудника отдела высокотемпературного электрохимического синтеза. С 1992 г. - профессор, а с 1999 г. по настоящее время – заведующий кафедрой неорганической и физической химии КБГУ. В 1998г. Кушхову Х.Б. присвоено ученое звание профессора, в 2003 г. – почетное звание «Заслуженный деятель науки КБР», в 2014 г. – почетное звание «Заслуженный работник высшей школы РФ».

Кушхов Х.Б. – известный ученый в Российской Федерации и за рубежом, крупный специалист в области высокотемпературной физической химии и электрохимии ионных расплавов, электрохимического получения тугоплавких и редкоземельных металлов, электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений, магнитотвердых и электродных материалов, углеродных наноструктур, электрохимического модифицирования и металлизации сверхтвердых материалов.

Кушхов Х.Б. является основателем крупной научную школу по высокотемпературной электрохимии в КБГУ. Под его руководством установлена кинетика многоэлектронных процессов электровыделения тугоплавких, редкоземельных металлов и неметаллов из ионных расплавов, научные основы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений тугоплавких и редкоземельных металлов. На основе квантово-химических расчетов межчастичных, катион-анионных (кислотно-основных) взаимодействий в ионных расплавах, спектроскопических исследований структуры ионных расплавов и электрохимических измерений установлены механизмы многоэлектронных процессов электровосстановления жестких анионов тугоплавких металлов (W, Mo, Cr), неметаллов (C, B, Si), галогенидных комплексов редкоземельных металлов.

Под руководством Хасби Биляловича и при его непосредственном участии впервые реализованы в одну стадию многоэлектронные электрохимические процессы с участием ионов тугоплавких металлов в ионных расплавах путем конструирования различных электрохимически активных частиц (катионизированных, димерных, оксидно-галогенидных, биядерных комплексов). Показано, что в многоэлектронных системах можно управлять скоростью образования электрохимически активных частиц, потенциалом их электровосстановления, скоростью реакции переноса заряда, превращением необратимых многоэлектронных систем в обратимые, для которых реализуется равновесие между металлом и его сложным анионом в ионном расплаве. Управляя потенциалом осуществления различных многоэлектронных процессов выделения тугоплавких и редкоземельных металлов, неметаллов (C, B, Si), металлов триады железа с помощью кислотно-основных свойств расплава и реакций комплексообразования, реализован электрохимический синтез соединений тугоплавких и редкоземельных металлов.

Впервые установлены закономерности зарождения и роста новой фазы в процессе электросинтеза. Определены условия получения тугоплавких и интерметаллических соединений как в виде нано-, субмикро-, микродисперсных порошков, нанокристаллических пленок и покрытий. Разработаны технологии электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических покрытий карбида вольфрама и молибдена, двойных карбидов вольфрама и молибдена, твердосплавных наноконкомпозитов карбидов вольфрама и молибдена с металлами триады железа, боридов и силицидов вольфрама, молибдена, хрома, боридов и силицидов редкоземельных металлов, интерметаллидов редкоземельных металлов с металлами триады железа для конструкционной керамики, водородной энергетики, магнитотвердых материалов. Эти разработки отличаются

принципиальной новизной и защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ.

Впервые на основе наноразмерных порошков карбида вольфрама получены образцы керамического сплава без металлической связи с твердостью соответствующей твердости плавного карбида вольфрама и новые электродные материалы взамен платины в различных электрохимических устройствах (электролизеры для получения водорода, топливные элементы). Технология получения нанодispersных порошков карбида вольфрама методом высокотемпературного электрохимического синтеза не имеет аналогов в мире и позволяет получать прорывной результат в России - нанокристаллическую, ультрадисперсную и субмикронную фракции. Реализация проекта в промышленных масштабах позволит решить важную для России задачу - импортзамещение и обеспечить сырьевую независимость российской твердосплавной промышленности и выход конкурентоспособной продукции на внешние рынки.

Впервые в РФ разработан электрохимический способ получения углеродных нанотрубок. Открыто новое явление возникновения поверхностной проводимости на границе раздела алмаз – ионный расплав, позволяющее выступать кристаллам алмаза в качестве электропроводящей подложки и осуществлять гальванические процессы нанесения покрытий карбидов молибдена и вольфрама на порошки природных и искусственных алмазов. На ОАО «Терекалмаз» (г. Терек, КБР) внедрены технологии нанесения покрытий карбида молибдена на кристаллы алмаза и технология извлечения алмаза и ценных компонентов твердосплавной матрицы отработанного и бракованного алмазного инструмента.

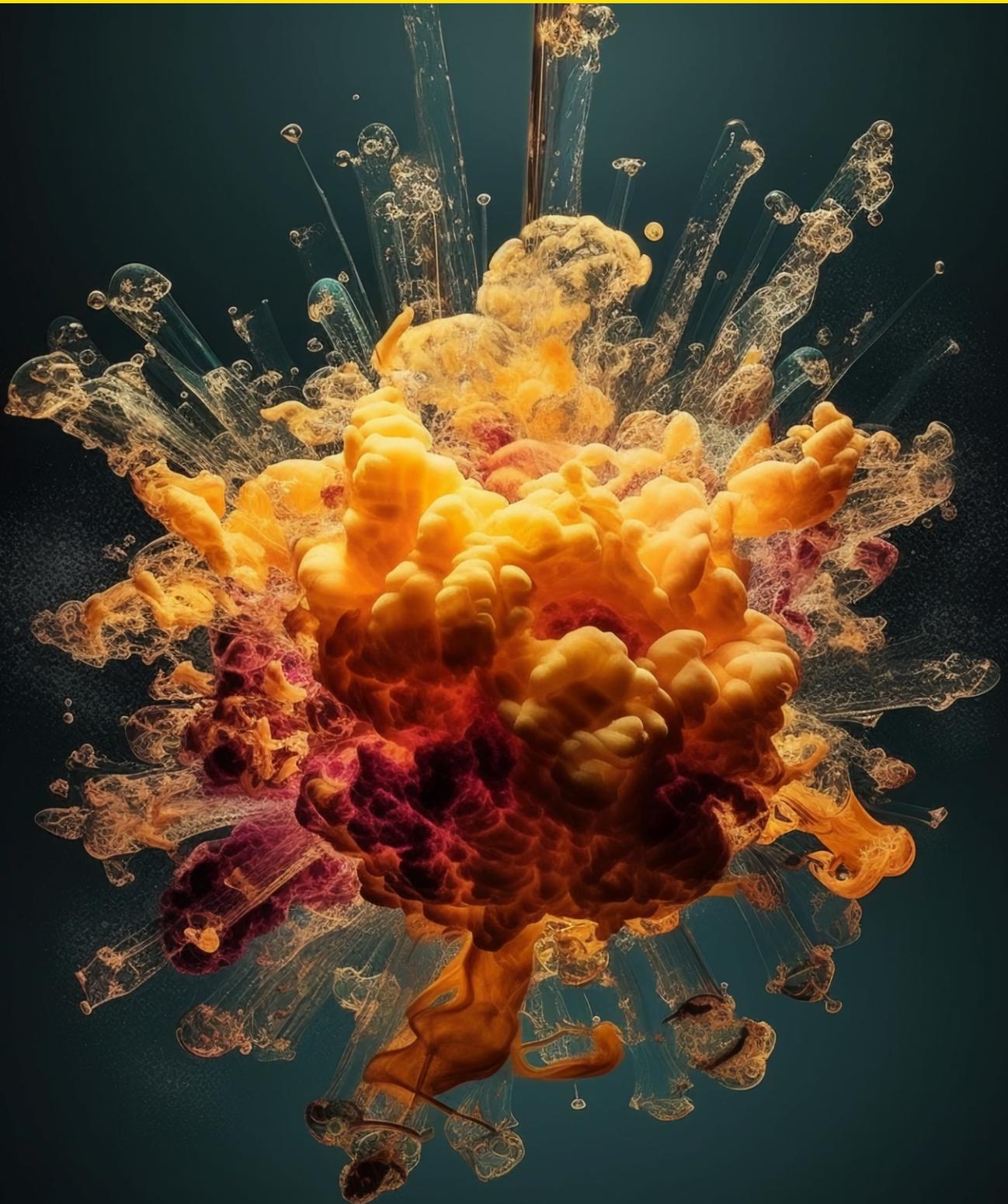
Научные направления, разрабатываемые под руководством профессора Кушхова Х.Б., неоднократно поддержаны грантами РФФИ и РНФ, Министерством образования и науки РФ, Шестой рамочной программой Евросоюза, в рамках договоров с различными институтами РАН.

Кушхов Х.Б. наряду с научной деятельностью ведет и активную научно-организационную и научно-педагогическую работу. В настоящее время он является членом редколлегии ряда журналов: Расплавы, Известия КБГУ, Известия ДГУ, Доклады АМАН, член двух диссертационных советов в КБГУ и КубГУ. Кушхов Х.Б. создал в КБГУ ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов», который является ведущим в области анализа и диагностики материалов в СКФО. Под руководством Кушхова Х.Б. защищены 2 докторские и 24 кандидатских диссертаций и в настоящее время руководит работой 7 аспирантов и 1 докторанта.

Но самое большое и важное «увлечение», помимо познания природы химических элементов и процессов, у Хасби Биляевича — это семья. Супруга, Неля Мурадиновна, много лет преподаёт в школе русский язык и литературу. Она, как настоящая горянка, перенесла все трудности и лишения вместе с супругом. Они воспитали сына и дочь в духе традиционных кавказских обычаев. Оба врачи. Теперь чета Кушховых радуется успехам двух внуков и внучки. И за что бы не брался Хасби Биляевич, все доводит до совершенства. У него большой, уютный дом, где собираются многочисленные гости и друзья. Великолепный сад, куда стремятся внуки во время каникул. Хочется пожелать настоящему профессору и человеку с большой буквы, доброго здоровья и больших успехов в любых своих начинаниях!



# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего ядерного топлива







УДК 544.6.018

## РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ХРОМА В СМЕСИ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ

С.П. Архипов\*, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, А.Р. Муллабаев  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: arh@ihte.uran.ru

Реакторы на расплавах солей (ЖСР) являются одной из концепций реакторов IV поколения [1]. Запуск и эксплуатация жидкосолевого реактора в длительном режиме работы требует подготовки солевой смеси  $\text{LiF-BeF}_2$  с определенным количеством примесей [2], предназначенных для использования ее в качестве топливной соли и теплоносителя [3-6]. Однако в литературе отсутствуют сведения об условных стандартных потенциалах хрома в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия, полученных из экспериментальных данных.

Цель настоящей работы – исследование электрохимического и термодинамического поведения фторида хрома в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия ( $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ ).

Исследования проводили методом измерения электродвижущих сил гальванического элемента:

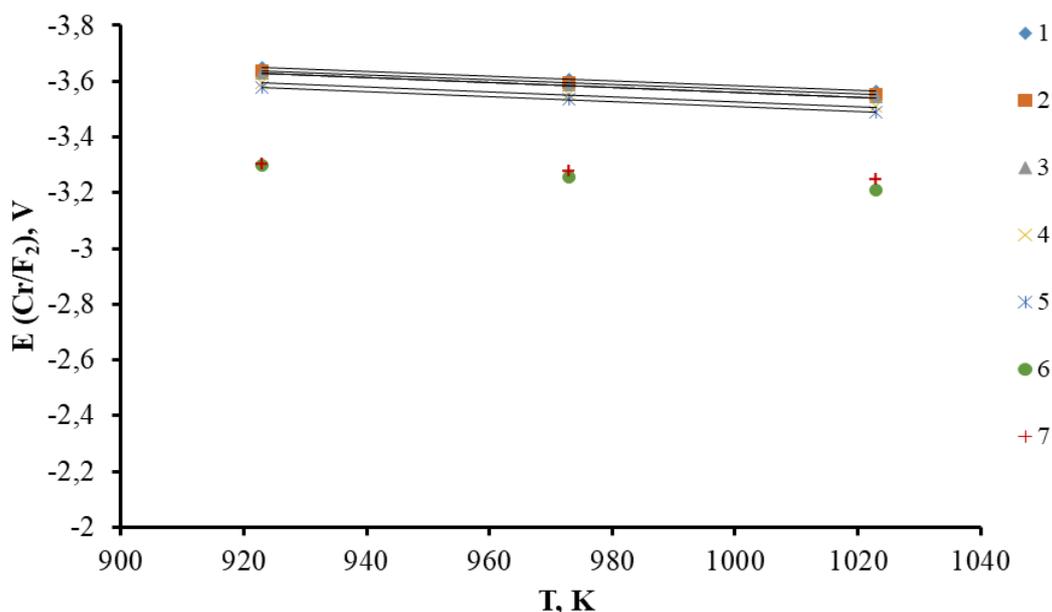


где X – мольнодолевая концентрация фторида никеля в расплаве.

Эксперименты проводили в герметичном перчаточном боксе с инертной атмосферой аргона, оснащённого ретортой, выполненной из жаропрочной нержавеющей стали, и печью сопротивления. Содержания кислорода и влаги в атмосфере над поверхностью расплава поддерживали на уровне 0,1 ppm.

Равновесные ЭДС гальванического элемента (1) измеряли в области концентраций потенциалопределяющих ионов 0.016 – 0.155 мас.%  $\text{CrF}_2$  в температурном интервале 923 – 1023 К относительно бериллиевого динамического электрода сравнения. Электрод сравнения формировали с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA32M (Metrohm, Holland) импульсом катодного тока в гальваностатическом режиме на молибденовой подложке.

Результаты измерений приведены в виде графических зависимостей равновесных потенциалов хрома для нескольких концентраций  $\text{CrF}_2$  в пересчёте на потенциал пары  $2\text{F}^-/\text{F}_2$  (кривые 1 – 5) и политерм условного стандартного потенциала хрома (кривые 6-7) (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Температурная зависимость электродных потенциалов хрома в расплаве  $\text{LiF-BeF}_2$ . Равновесные потенциалы при концентрациях хрома в расплаве, мас.%.: 1 – 0,028; 2 – 0,038; 3 – 0,050; 4 – 0,112; 5 – 0,155. Условный стандартный потенциал хрома: 6 – настоящая работа; 7 – [7].

Экспериментальные значения равновесных потенциалов хрома линейно меняется с температурой во всем исследуемом интервале. Увеличение концентрации фторида хрома приводит к сдвигу потенциала в область положительных значений. Показано, что изменение условного стандартного потенциала согласуется с литературными данными [7].

На основании политерм (рисунок 1) для температур 923, 973 и 1023 К рассчитаны уравнения изотерм равновесных потенциалов хрома. В таблице 4 приведены коэффициенты уравнений прямых,  $\frac{E_{\text{Cr}^{n+}}}{\text{Cr}^0} = a + b$

$$\ln C_{\text{Cr}^{n+}}, \text{ где } a = \frac{E^*_{\text{Cr}^{n+}}}{\text{Cr}^0}; \quad b = \frac{RT}{nF}.$$

**Таблица 4.** Коэффициенты изотерм и степень окисления хрома в расплаве  $0,66\text{LiF-}0,34\text{BeF}_2$ .

$T, \text{ K}$	$-a, \text{ V}$	$b, \text{ V}$	$R^2$	$n$
923	3.2988	0.0407	0.99	1.95
973	3.2585	0.0420	0.99	2.00
1023	3.2108	0.0440	0.99	2.00

Расчеты средней степени окисления ионов хрома по угловым коэффициентам уравнений изотерм ( $n$ ) показали, что в исследованном расплаве концентраций и температур ионы хрома находится преимущественно в двухвалентном состоянии.



### Список литературы

1. *Serp J., Allibert M., Benes O. et al.* // Progress in Nuclear Energy. 2014. V. 77. P. 308–319.
2. *Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Загнитько А.В.* // Атомная энергия, 2012, Т. 112.3. С. 157–165.
3. *Zhang J., Forsberg C.W., Simpson M.F. et al.* // Corrosion Science. 2018. V. 144. P. 44–53.
4. *Feynberg O., Ignatiev V., Surenkov A.* // IAEA TECDOC-1626. Vienna. IAEA. 2009. P. 128–168.
5. *Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федулов В.И.* Жидкосолевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. М.: Энергоатомиздат, 1990.
6. *Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V.* // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 30–37.
7. *C. F. Baes Jr.* The Chemistry and Thermodynamics of Molten-Salt-Reactor Fluoride Solutions. Journal of Nuclear Materials 51 (1974) P. 149–162.



УДК 621.039.73

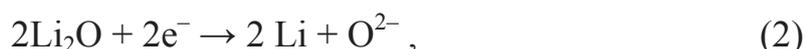
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $UO_2$**   
А.Е. Галашев<sup>1,2\*</sup>, К.А. Абрамова<sup>1,2</sup>, А.С. Воробьев<sup>1</sup>, О.Р. Рахманова<sup>1,2</sup>,  
Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [galashev@ihte.uran.ru](mailto:galashev@ihte.uran.ru)

Электролитическое восстановление оксида ( $UO_2$ ) может быть выполнено в расплавленном  $LiCl+Li_2O$  (1–2 мас. %) электролите при 923 К. В этом процессе отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) загружается в металлическую корзину, которая служит катодом в электрохимической ячейке. На аноде выделяется газообразный  $O_2$ , который генерируется путем окисления ионов  $O^{2-}$ . В катодной корзине могут протекать два типа реакций электролитического восстановления: получение U с электровыделением  $Li_2O$  (1) и прямое восстановление  $Li_2O$  (2) и  $UO_2$  (3). В результате первой реакции уран восстанавливается в металлической форме и образуется  $Li_2O$ , а в результате двух других реакций идет образование металлических лития и урана. Li частично растворяется в соли и затем химически реагирует с  $UO_2$  с образованием металлического урана [1].

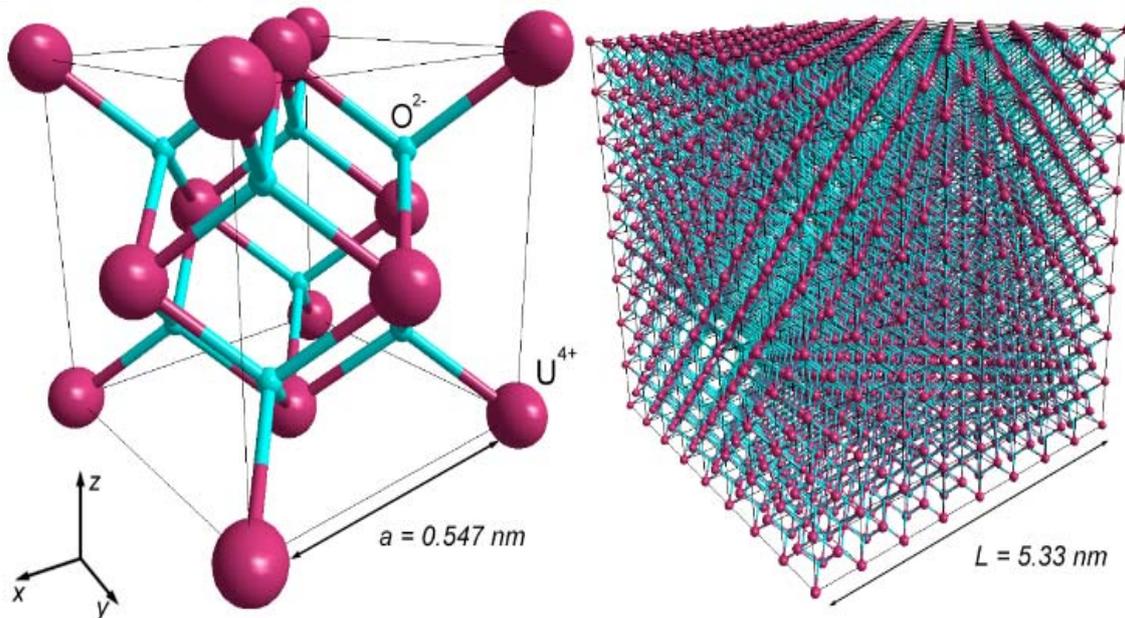


Первое направление моделирования связано с исследованием устойчивости и структуры негипостехиометрических форм оксида урана  $UO_{2-x}$ . Молекулярно-динамическое (МД) моделирование после удаления кислорода из системы проводилось с помощью программы LAMMPS, позволяющей распараллелить вычисления. На первом этапе заряд уравнивался балансировкой электроотрицательности, что необходимо при использовании потенциала переменного заряда (COMB). Затем методом сопряженных градиентов система релаксировала до достижения минимума потенциальной энергии. Каждая исходная конфигурация задавалась путем равномерного удаления ионов кислорода из объема кристалла  $UO_2$ . Далее моделирование проводилось в NPT ансамбле при температуре 923 К. Длительность расчетов физических свойств системы достигала 18 нс.

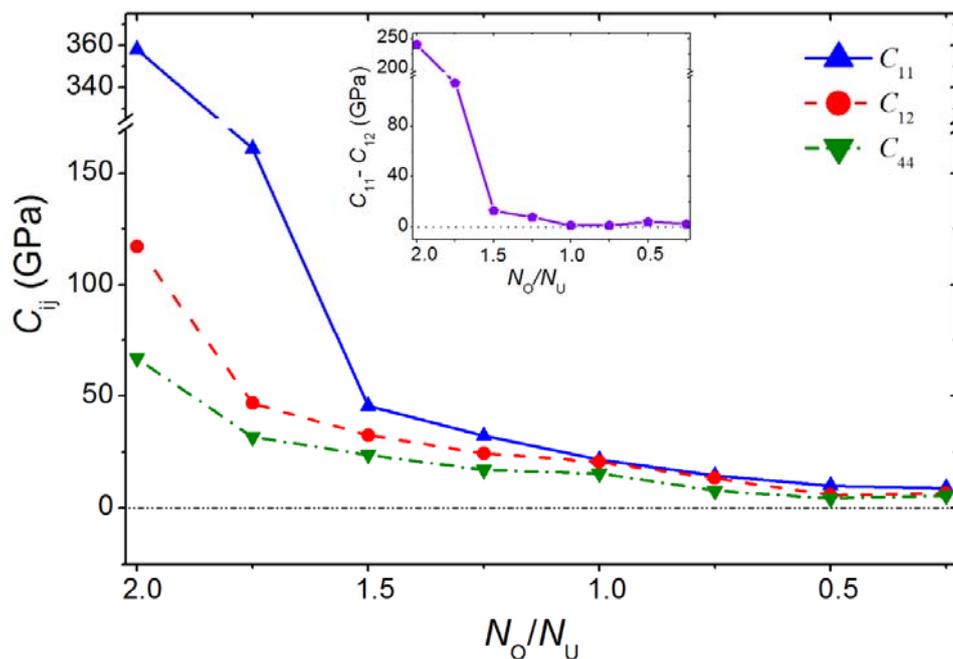
Элементарная ячейка кристалла  $UO_2$  и изображение МД ячейки для этого соединения показаны на рисунке 1. Заметная перестройка в



угловом распределении атомов U и стабильный рост коэффициента самодиффузии атомов O начинаются после изъятия из системы половины атомов O, т.е. при получении соединения  $UO$ . Существенное изменение распределения местоположений остающихся в системе атомов кислорода относительно центров ранее занимаемых ими пустот происходит при получении соединения  $UO_{0.75}$ .



**Рисунок 1.** Структура стехиометрического  $UO_2$ : (а) элементарная ячейка; (б) МД ячейка (12000 атомов U и O).

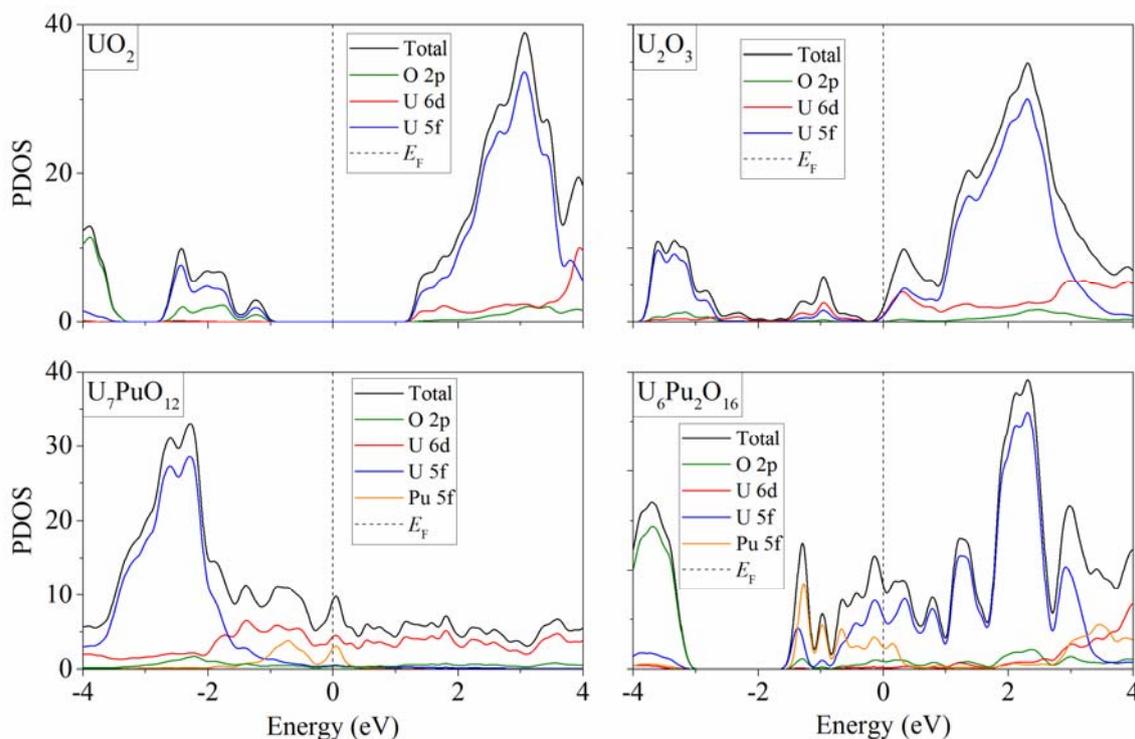


**Рисунок 2.** Зависимость рассчитанных модулей упругости от содержания кислорода в соединении  $UO_{2-x}$ .



Представленное на рисунке 2 изменение упругих свойств кристаллического  $\text{UO}_{2-x}$  свидетельствует о существенном снижении устойчивости этого кристалла при уменьшении концентрации кислорода в системе, когда  $N_{\text{O}}/N_{\text{U}} < 1.5$ . Смягчение модуля  $C_{11}-C_{12}$  практически до нулевого значения происходит при  $N_{\text{O}}/N_{\text{U}} = 1$ .

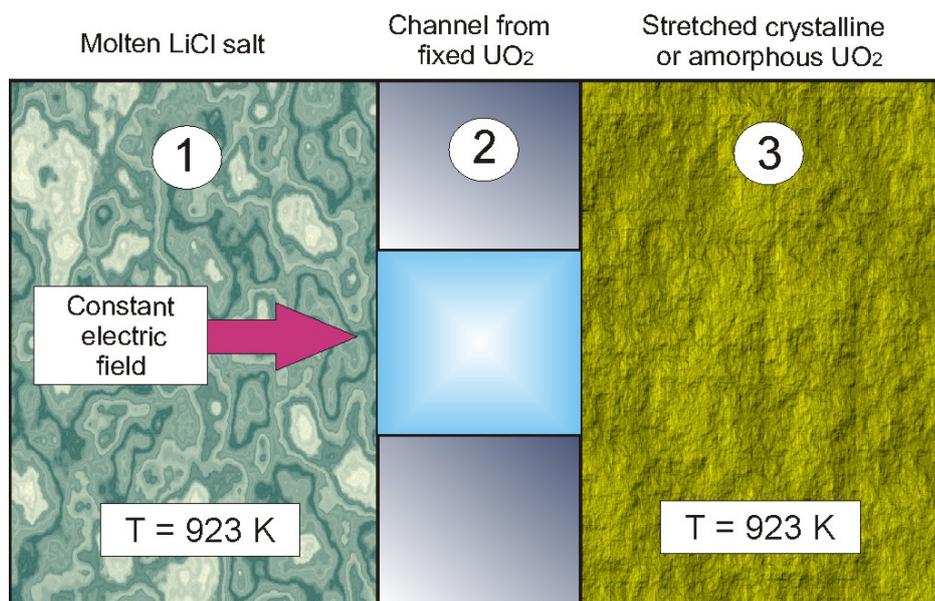
В ОЯТ теплового реактора с обогащенным урановым топливом присутствуют  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  смешанные оксиды. При электролитическом восстановлении на жидком Cd катоде происходит переход растворенного в соли Pu в Cd фазу, а  $\text{UCl}_3$  образуется в солевой фазе. На твердом (стальном) катоде осаждаются U и Pu. Восстановление изначально существовавших и образовавшихся оксидов актинидов (U, Pu и U-Pu) не требует участия ионов щелочного металла, если эти оксиды являются электропроводящими. На рисунке 3 показаны определенные нами во втором направлении моделирования (DFT расчеты) парциальные плотности электронных состояний (PDOS спектры), полученные для некоторых оксидов, содержащих U и Pu. Проводящие свойства в соединении  $\text{U}_2\text{O}_3$  появляются за счет взаимодействия d- и f-орбиталей урана с p-орбиталями кислорода. В то время как в соединениях  $\text{U}_7\text{PuO}_{12}$  и  $\text{U}_6\text{Pu}_2\text{O}_{16}$  проводимость возникает за счет взаимодействия 6d-орбиталей урана с 5f-орбиталями плутония и 5f-орбиталей урана и плутония с 2p-орбиталями кислорода соответственно.



**Рисунок 3.** Парциальные плотности электронных состояний для соединений  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_7\text{PuO}_{12}$  и  $\text{U}_6\text{Pu}_2\text{O}_{16}$ .



Полученный в результате электрохимического восстановления таблеток  $\text{UO}_2$  в расплавленном  $\text{LiCl}$ , содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  (1–2 мас.%), металлический уран имеет высокую пористость и сильно пропитывается электролитом [2]. Процесс восстановления  $\text{UO}_2$  может происходить как с участием ионов  $\text{Li}^+$  (первая стадия), так и в результате чисто электронного восстановления (вторая стадия). Для прохождения первой стадии необходимо глубокое проникновение ионов  $\text{Li}^+$  в восстанавливаемый материал ( $\text{UO}_{2-x}$ ). Прохождение ионов  $\text{Li}^+$  через цилиндрические поры и плоские трещины в диоксиде урана моделировалось в третьем направлении моделирования с помощью приложения электрического поля, напряженность которого варьировалась в диапазоне  $10^3$ – $10^{10}$  В/м. Температура системы составляла 923 К. Конструкция моделируемой системы представлена на рисунке 4. Радиус  $r$  сечения канала изменялся от 1 нм до 20 нм. Чем меньше было сечение канала, тем большая напряженность электрического поля требовалась для движения по нему расплавленного электролита.



**Рисунок 4.** Схема моделирования движения электролита через плоскую пору. Цифры обозначают зоны модельной ячейки.

Ионы  $\text{Li}^+$  свободно проходили из зоны 1 (расплав  $\text{LiCl}$ ) в зону 3 (растянутые кристаллический или аморфный  $\text{UO}_2$ ) вдоль поверхности модельной ячейки (которую можно рассматривать как поверхность трещины), но много медленнее заполняли цилиндрическую пору. При малых сечениях пора заполнялась исключительно ионами  $\text{Li}^+$ , в то время как начиная с  $r = 15$  нм в заполненной поре присутствовали как ионы  $\text{Li}^+$ , так и ионы  $\text{Cl}^-$ . Во всех случаях фронтальная стенка зоны 2 служила



препятствием для перемещения ионов  $\text{Cl}^-$  и многие из них задерживались на этой поверхности. Однако при больших размерах поры ( $r = 20$  нм) часть ионов  $\text{Cl}^-$ , увлекаемая ионами  $\text{Li}^+$ , проходила в зону 3. Ионы с зарядом определенного знака собирались в разных местах поверхности поры, создавая локальное электрическое поле с напряженностью  $\sim 10^{10}-10^{11}$  В/м.

Таким образом, привлечение инструментов моделирования позволяет изучить на молекулярном уровне механизмы восстановления урана из ОЯТ, что в дальнейшем может быть использовано для производства более дешевой и экологически чистой ядерной энергии.

### Список литературы

1. Galashev A.Y. // Int. J. Energy Res. 2022. V. 46(4). P. 3891–3905.
2. Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Salyulev A.B. et al. // Atomic Energy 2021. V. 131. P. 77–82.



УДК 541.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ УРАНА И СКАНДИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ

М.В. Ерженков\*, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: m.erzhenkov.ihte.uran.ru

Одним из требований проектного направления «Прорыв» является неразделение урана и плутония при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Процесс электролитического рафинирования является одной из основных операций в цепочке переработки ОЯТ [1], где необходимо подобрать технологические параметры для совместного электроосаждения на катоде урана и плутония.

На первом этапе для решения поставленной задачи необходимо выбрать имитатор плутония. Стандартный потенциал плутония относительно потенциала хлорного электрода  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  в расплаве  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}$  при  $450^\circ\text{C}$  равен  $-2,803$  В по данным работы [2]. Одним из перспективных имитаторов плутония с точки зрения близости стандартных потенциалов является скандий. В работе [2] приведен стандартный потенциал скандия в расплаве  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}$  относительно потенциала  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  равный  $-2,804$  В при  $450^\circ\text{C}$ , условный стандартный потенциал скандия относительно потенциала  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  составляет  $-2,816$  В при  $500^\circ\text{C}$  и  $-2,852$  В при  $450^\circ\text{C}$  по данным работы [3]. Однако в литературе отсутствуют данные по равновесным потенциалам скандия в зависимости от концентрации его ионов в расплаве и значения придельных диффузионных токов восстановления скандия и урана при их совместном электровосстановлении.

Целью данной работы является исследование катодного электрохимического поведения урана и скандия на твердом инертном катоде в расплаве  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}$  с добавками  $\text{UCl}_3$  и  $\text{ScCl}_3$  методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии в зависимости от концентрации потенциалопределяющих ионов при  $500^\circ\text{C}$ .

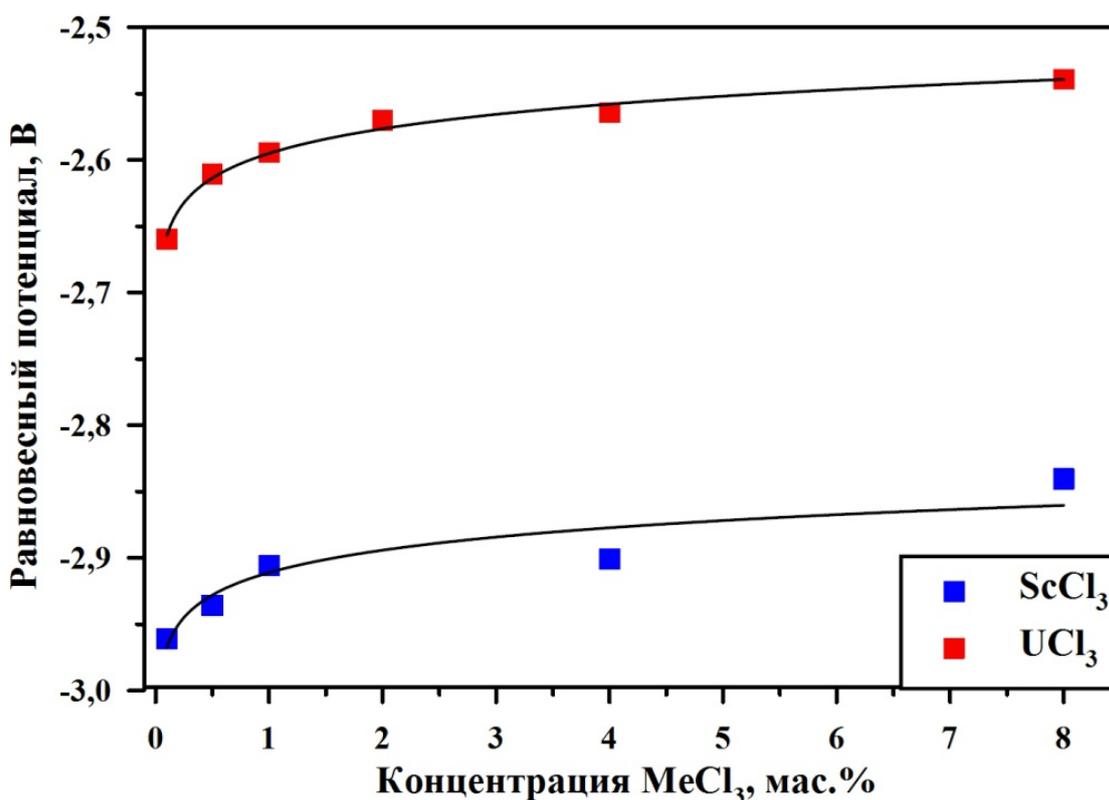
Для проведения экспериментов использовали эвтектический расплав  $(58,2 \text{ мол.}\%)\text{LiCl}-(41,8 \text{ мол.}\%)\text{KCl}$  [4], приготовленный сплавлением соответствующих количеств предварительно очищенных методом зонной перекристаллизации хлоридов лития и калия. Увеличение содержания ионов урана и скандия в расплаве производили добавлением соответствующих хлоридов.

Все экспериментальные работы проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы») с контролируемой атмосферой аргона (менее  $1 \text{ ppm H}_2\text{O}$  и не более  $5 \text{ ppm}$



O<sub>2</sub>). Исследуемый расплав находился в тигле из плотного оксида бериллия. Электродом сравнения (ЭС) служил свинцовый электрод с системой Pb|PbCl<sub>2</sub>(30 моль.%)|(LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>, размещенной в чехле из пористого оксида алюминия. В качестве рабочего электрода использовали молибденовую проволоку диаметром 0,5 мм. Электрохимические измерения проводили при помощи PGSTAT Autolab 302N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды).

На рисунке 1 показаны равновесные потенциалы скандия и урана в зависимости от концентрации соответствующего хлорида в расплавах (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>–ScCl<sub>3</sub> и (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>–UCl<sub>3</sub> при 500°C. Разница равновесных потенциалов между ураном и скандием составляет около 0,30 В. Равновесный потенциал скандия при концентрации ScCl<sub>3</sub> 8 мас.% составляет -2,839 В, что хорошо согласуется со значениями стандартных и условных стандартных потенциалов скандия представленных в литературе.

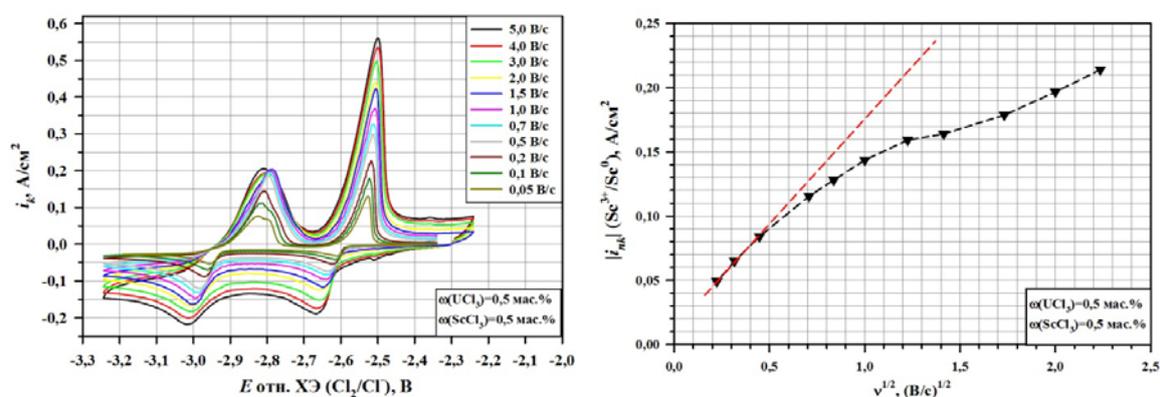


**Рисунок 1.** Равновесные потенциалы Sc и U в расплаве (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>–MeCl<sub>3</sub> при 500°C в зависимости от концентрации ScCl<sub>3</sub> и UCl<sub>3</sub> соответственно.

Совместное электровосстановление урана и скандия изучали в расплаве (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub> где концентрация UCl<sub>3</sub> в ходе работы фиксировалась на уровне 0,5 мас.%, а концентрация ScCl<sub>3</sub> повышалась



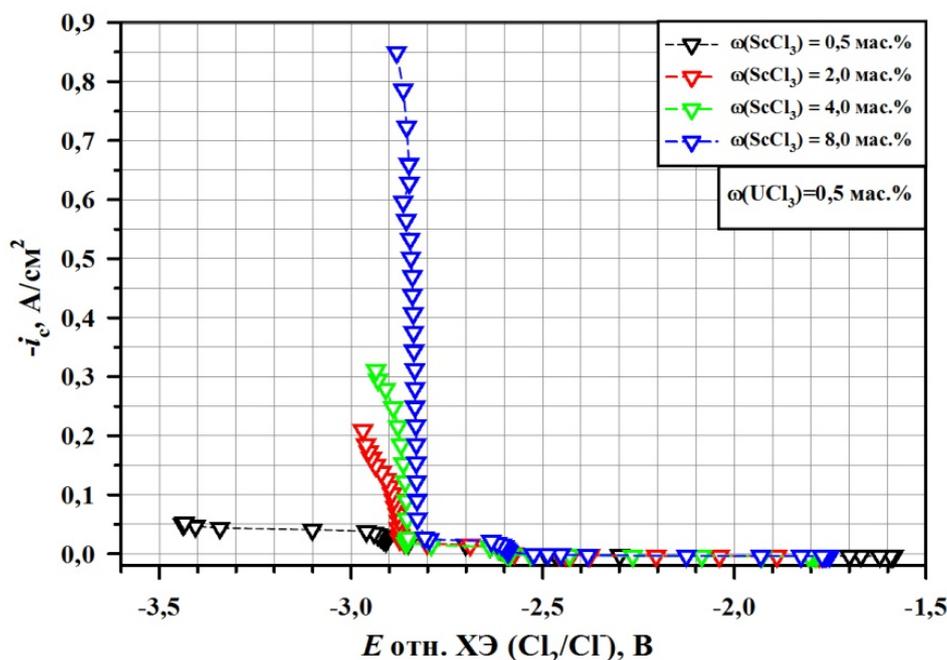
ступенчато: 0,5; 2,0; 4,0 и 8,0 мас.%, что дает массовые соотношения  $[\text{ScCl}_3]:[\text{UCl}_3] = 1,0; 4,0; 8,0$  и 16,0. На рисунке 2 слева представлены катодные поляризационные кривые в исследуемых расплавах методом хроновольтамперометрии. Показано, что потенциалы пиков восстановления урана и скандия слабо ( $\approx 50$  мВ) смещаются в положительную сторону при уменьшении скорости развертки  $v$  и практически не смещаются по отношению друг к другу. Величины тока катодных пиков скандия увеличиваются пропорционально увеличению содержания ионов скандия в расплаве.



**Рисунок 2.** КПК в расплаве  $\text{LiCl-KCl-UCl}_3(0,5 \text{ мас.}\%) - (0,5 \text{ мас.}\%)\text{ScCl}_3$  в зависимости от скорости развертки потенциала  $v$  при  $500^\circ\text{C}$  и график зависимости тока катодного пика скандия в зависимости от  $v^{1/2}$ .

На рисунке 2 справа представлены результаты обработки полученных КПК. График зависимости величины тока катодного пика скандия  $E(\text{Sc}^{3+} / \text{Sc}^0)$  от квадратного корня скорости развертки является характеристической кривой, показывающей, в каком диапазоне скоростей развертки проявляется лимитирование диффузией, разряда или смешанной кинетикой. Так, при соотношении  $[\text{ScCl}_3]:[\text{UCl}_3] = 1,0$  на низких скоростях развертки до 0,2 В/с проявляется диффузионное лимитирование, а на высоких скоростях развертки процесс становится кинетически необратимым.

На рисунке 3 показаны стационарные КПК в исследуемых расплавах, и показано, что разница потенциалов восстановления между ураном и скандием снижается на 0,11 В и достигает 0,16 В при повышении концентрации  $\text{ScCl}_3$  от 0,5 до 8,0 мас.%. Следует отметить, что предельный диффузионный ток разряда ионов скандия растет пропорционально увеличению концентрации трихлорида скандия, что также указывает на лимитирующую стадию – диффузию ионов к электроду.



**Рисунок 3.** Стационарные КПК в  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{UCl}_3(0,5 \text{ мас.}\%)-\text{ScCl}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{ScCl}_3$  при  $500^\circ\text{C}$ .

В представленной работе исследованы равновесные потенциалы урана и скандия в расплаве  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$  в зависимости от концентрации соответствующих хлоридов, представлены потенциалы пиков электрокристаллизации урана и скандия, а также величины предельных диффузионных токов при их совместном восстановлении. Показано, что с увеличением массового соотношения  $[\text{ScCl}_3]:[\text{UCl}_3]$  от 1,0 к 16,0 на стационарных кривых наблюдается смещение потенциала восстановления скандия в положительную сторону на 0,11 В, что снижает разность потенциалов восстановления между ураном и скандием с 0,27 В до 0,16 В. Величины предельных диффузионных токов разряда скандия растут прямо пропорционально увеличению концентрации, что указывает на лимитирование процесса стадией диффузией. Полученные данные позволяют подобрать параметры совместного электролитического восстановления урана и скандия при проведении электролитических испытаний.

Скандий является эффективным имитатором плутония и позволяет оценить необходимые соотношения концентрации ионов плутония и урана в электролите для их совместного электроосаждения на стадии электролитического рафинирования ОЯТ. Однако стоит учитывать, что скандий, как и другие электроотрицательные металлы, не образует сплавов с ураном, в отличие от плутония. Таким образом, потенциалы совместного электровосстановления урана и плутония за счет их сплавообразования будут достигаться при меньших соотношениях урана и плутония в электролите.



### Список литературы

1. Разработка технологий и оборудования для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Этап 2020 года: отчет о НИОКР / ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина»/ рук. Ю. П. Зайков. Екатеринбург, 2020. С. 317. Библиогр.: с. 299. Инв. № 01/1048/2020-О.
2. *Koyama T.* et al. Pyrometallurgy Data Book // CRIEPI report. 1994. V. 93033. С. 156.
3. *Castrillejo Y.* et al. Electrochemistry of scandium in the eutectic LiCl–KCl // *Electrochimica acta*. 2012. V. 71. С. 166–172.
4. *Басин А. С., Каплун А. Б. и др.* Двойная система LiCl–KCl // *Ж. неорг. Химии*, 2008, Т. 53, № 9. С. 1611–1613.



УДК 546.06+546.7

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

В.В. Карпов\*, И.Б. Половов, О.И. Ребрин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: karpov610@yandex.ru

Расплавленные солевые смеси широко применяются в различных технологических областях. Прежде всего, это электролитическое производство таких металлов как алюминий, магний, кальций, литий, цирконий, гафний и ряд других. В производстве алюминия традиционно используются расплавы на основе фторалюмината натрия и оксида алюминия. Попытки сделать процессы более энергоэффективными и экологичными были связаны с использованием расплавов, содержащих хлориды алюминия и щелочных металлов. Такие расплавы отличаются достаточно широким интервалом термической стабильности и зависимое от состава изменение ряда физико-химических свойств, что определяет их применимость для различных технологических процессов. Также низкоплавкие хлоралюминатные электролиты представляют интерес для использования в качестве теплоносителя второго контура жидкосолевых ядерно-энергетических установок [1]. Однако применение данных хлоридных расплавов в подобных технологиях ограничено проблемами поиска подходящих коррозионностойких конструкционных материалов и отсутствие информации о физико-химических свойствах хлоридов переходных металлов. В частности, данные по изучению электрохимических свойств переходных d-элементов в хлоралюминатных расплавах немногочисленны, а в ряде случаев противоречат друг другу.

В настоящей работе было изучено электрохимическое поведение ионов железа, никеля, хрома, молибдена в расплаве  $KCl-AlCl_3$  при температуре  $350^\circ C$  методом циклической вольтамперометрии. Все измерения проводили в кварцевой электрохимической ячейке относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) с использованием вольфрамового рабочего электрода. Исходные параметры проводимых исследований представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Исходные параметры проводимых исследований.

Элемент/соединение	Концентрация элемента	Мольное соотношение К:Al
Железо/ $FeCl_3$	1 мас. %.	> 1.0
Молибден/ $K_3MoCl_6$	1 мас. %.	> 1.0
Хром/ $CrCl_2$	от 0.1 до 1 мас. %	от 0.9 до 1.35
Никель/ $NiCl_2$	от 0.1 до 1 мас. %	от 0.9 до 1.35



Для проведения экспериментов по изучению электрохимического поведения d-элементов был предварительно изучен состав электролита. Так принимая во внимание литературные данные [1-4], можно предположить, что в кислых хлоралюминатных расплавах (K:Al=0.8) в виду избыточного содержания хлорида алюминия процесс электроосаждения алюминия состоит из двух стадий (реакции 1 и 2).



При избытке хлорида калия (K:Al>1.0) электрохимическая активность электролита уменьшается, поскольку алюминий в расплаве будет присутствовать только в форме комплексных ионов  $\text{AlCl}_4^-$  [1] а ионное равновесие системы описывается в одну стадию (уравнение 3).



При этом в данном исследовании учитывалось, что растворимость большинства хлоридов d-элементов в богатых по хлориду калия электролитах заметно выше, чем в расплавах с мольным отношением K:Al<1.0.

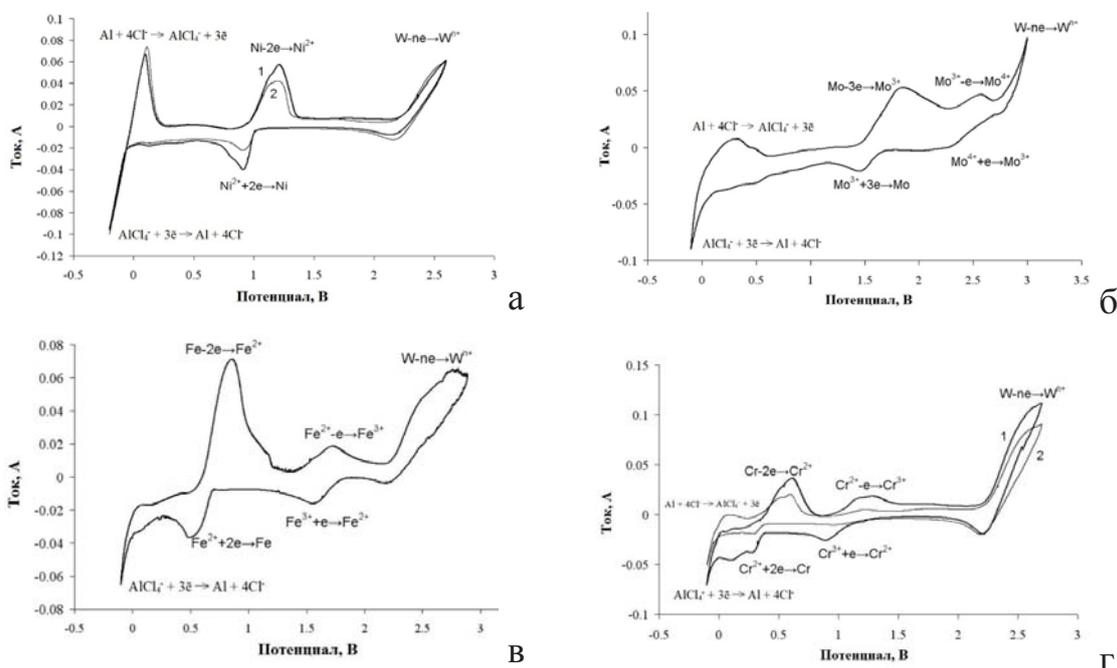
Установлено, что в основных расплавах KCl–AlCl<sub>3</sub>–NiCl<sub>2</sub> на циклических вольтамперограммах выявлены волны осаждения и растворения никеля при потенциалах около 0,84 и 1,26 В соответственно (рисунок 1). Увеличение концентрации хлорида никеля в электролите приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов тока на вольтамперных зависимостях.

На типичных вольтамперограммах хлоралюминатных расплавов содержащих ионы железа (рисунок 1) выделены четкие волны перезаряда  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  при 1,5–1,6 В и  $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  при 1,7–1,8 В, разряда ионов железа (II) при 0,4–0,6 В, а также анодного растворения осажденного металла при 0,75–0,95 В. Для определения содержания ионов железа также возможно использовать участок вольтамперограммы, соответствующий перезаряду  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

В отдельной серии экспериментов при введении в расплав KCl–AlCl<sub>3</sub>, избыточного относительно эквимольного состава по хлориду калия, ионов молибдена потенциал вольфрамового индикаторного электрода смещается в электроположительную сторону и достигает 1,5–1,6 В относительно алюминиевого электрода сравнения. На циклических вольтамперограммах выявлены волны осаждения и растворения молибдена при потенциалах около 1,45 и 1,87 В относительно АлЭС, а также перезаряда ионов молибдена  $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{3+}$  при 2,3–2,6 В (рисунок 1). Нами предложено для определения содержания ионов молибдена использовать участки вольтамперограмм,



соответствующие перезаряду  $\text{Mo}^{3+} - e^- \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  или разряду молибдена  $\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}$ .



**Рисунок 1.** Циклические вольтамперограммы хлоралюминатных расплавов, снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °С в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. (а – расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{NiCl}_2$ , мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,12$ ,  $\omega_{\text{NiCl}_2}$  мас. %: 1 – 0,40; 2 – 0,21; б – расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{MoCl}_n$ , мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,02$ ,  $\omega_{\text{MoCl}_n}$  мас. % – 0,32; в – расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_n$ , мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,05$ ,  $\omega_{\text{FeCl}_n}$  мас. % – 0,92; г – расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{CrCl}_n$ , мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,12 \pm 0,04$ ,  $\omega_{\text{CrCl}_n}$  мас. %: 1 – 0,39; 2 – 0,11;), где  $\omega$  – мас. % компонента.

При изучении электрохимического поведения ионов хрома на циклических вольтамперограммах снятых в расплавах  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{CrCl}_n$  выявлены волны осаждения и растворения хрома при потенциалах около 0,25 и 0,5 В относительно АлЭС, а также перезаряда ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  при 1,08–1,20 В (рисунок 1).

Кроме этого, для все d-элементов, рассмотренных в работе, было изучено влияние изменения скорости развертки и концентрации этих элементов в электролите на величину пиков тока на циклических вольтамперограммах. Увеличение данных параметров приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов тока. Исходя из снятых циклических вольтамперограмм, были получены градуировочные зависимости, связывающие ток анодного максимума и концентрацию элементов в расплаве.



Таким образом, зная характеристические потенциалы выделения и перезаряда ионов соответствующих металлов-примесей, а также получив градуировочные зависимости между величиной тока максимума на вольтамперных кривых и аналитически определенной концентрацией соответствующих компонентов, можно судить о наличии примесей в хлоралюминатном расплаве, оценить их количество, а также предложить методы их контроля и выделения из хлоралюминатных расплавов.

### Список литературы

1. *Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф.* Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993. С. 251.
2. *Карпов В.В., Кудряшов Д.В., Половов И.Б. и др.* // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы докладов XVI Рос. конф., 2013, Т.1. С. 112–114.
3. *Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashov D.V.* Indirect methods of determination of K : Al mole ratio in molten chloroaluminates, ECS Transactions. 2014. 64(4). P. 461–472.
4. *Polovov I.B., Abramov A.V., Karpov V.V.* Corrosion of Nickel-Based Superalloys in Molten Chloroaluminates, ECS Transactions. 2017. 77 (11). P. 753–766.



УДК 621.039.7

## СТРАТЕГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ. РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ОБЪЕМОВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ РАО

В.А. Кашеев\*, А.А. Рыкунова, А.Ю. Шадрин

АО «Высокотехнологический НИИ неорганических материалов им. академика

А.А. Бочвара», Москва, Россия

\*e-mail: VAKascheev@bochvar.ru

Официальные данные МАГАТЭ [1] свидетельствуют, что с 1990 года количество выгруженного из ядерных реакторов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) увеличилось в примерно 4 раза. За тот же период количество переработанного ОЯТ выросло немногим более двух раз. Объем ОЯТ, находящегося на длительном контролируемом хранении, стремительно нарастает. Причиной является сложность технологии переработки ОЯТ, с одной стороны, и отсутствие приемлемого с точки зрения критерия «цена-качество» варианта обращения с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися при переработке ОЯТ.

Проведенные экономические оценки [2] свидетельствуют о незначительном вкладе фракционирования в общие затраты на замыкающей стадии ЯТЦ на фоне общей стоимости переработки ОЯТ, контролируемого хранения и захоронения РАО. Поэтому можно сделать вывод, что именно эти этапы, то есть выбранные варианты хранения и захоронения кондиционированных РАО, при разработке стратегии фракционирования должны учитываться в первую очередь.

Утвержденные изменения в нормативную документацию, определяющую классификацию кондиционированных РАО [3], вступающие в силу с 2024 г., существенно изменили требования к РАО, пригодным для приповерхностного/среднеглубинного захоронения. Проведенные расчеты показали [4], что одним из самых существенных требований для снижения затрат на захоронение РАО является выделение в отдельный поток фракции минорных актинидов (МА) при переработке ОЯТ (с чистотой 99,9%) и направление выделенных МА на реакторное дожигание в составе регенерированного ядерного топлива.

Оставшиеся после извлечения МА в составе ОЯТ продукты деления могут быть частично захоронены приповерхностно после продолжительной контролируемой выдержки (100-150 лет). Речь идет о, так называемой, «короткоживущей фракции» - совокупности изотопов цезия и стронция, которую также целесообразно выделять в отдельную фракцию при переработке ОЯТ.

В настоящей работе представлено сопоставление конечных объемов захораниваемых РАО при различных вариантах



фракционирования и промежуточного контролируемого хранения отвержденных РАО.

Показано, что приповерхностное/среднеглубинное захоронение РАО возможно только при глубокой очистке захораниваемых РАО от МА (степень очистки не менее  $10^4$ ), а также при выделении в отдельный поток наиболее подвижных долгоживущих радионуклидов (иода, радиоуглерода, технеция).

В случае исключения фракции МА из состава захораниваемых РАО (реакторная трансмутация МА в составе ядерного топлива в реакторах на быстрых нейтронах или в реакторах-дожигателях) возможно существенно сократить объем РАО, требующих глубинного геологического захоронения. Кроме того, в этом случае подлежащие глубинному захоронению РАО не являются тепловыделяющими (удельное объемное тепловыделение ниже 0,1 Вт/л), то есть по существующей классификации относятся к РАО 2-го класса [3], что существенно упрощает конструкцию могильника РАО и снижает требования к долговременной безопасности захораниваемых РАО.

#### Список литературы

1. Spent Fuel Reprocessing Options. IAEA, Vienna, 2008. IAEA-tecdoc-1587. P. 144.
2. *Макеева И.Р., Файрушина Л.Р., Кащеев В.А. и др.* // Оптимизация затрат на замыкающую стадию ЯТЦ: сб-к аннотаций докладов отраслевой конференции «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». 1-2 октября 2020 г., г. Сочи. С. 58.
3. Постановление Правительства РФ №1929 от 22.10.22 "О внесении изменений в Постановление Правительства РФ № 1069 от 19.10.12 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к РАО, критериях отнесения РАО к особым РАО и к удаляемым РАО и критериях классификации удаляемых РАО».
4. *Кащеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю. и др.* // Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ. Радиоактивные отходы, 2022, № 2 (19). С. 1–11.



УДК 621.039.59

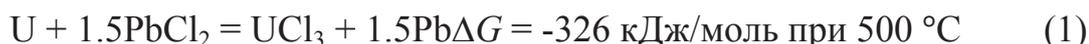
## СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ U-Pb

В.А. Кесикопулос\*, А.М. Потапов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vkesikopulos@gmail.com

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – сложный многостадийный процесс. Одной из стадий является мягкое хлорирование анодного остатка от предыдущей операции. Анодный остаток представляет собой сплав урана и благородных металлов, БМ (Ru, Rh, Pd), в сравнимых количествах. Например, 70-80%U + 30-20% БМ. Для сравнения, в исходном ОЯТ суммарное содержание БМ ~ 1.5%. Анодный остаток хлорируют двуххлористым свинцом, в результате чего в расплав переходит большая часть металлического урана. Средой является расплавленная эвтектика LiCl-KCl.



Реакция идёт на поверхности сплава, на ней выделяется металлический свинец. Уран обладает некоторой растворимостью в металлическом свинце [1]. По этой причине существует необходимость их дальнейшего разделения, чтобы не допустить распространения и утилизации избыточного количества радиоактивных отходов. Изучение термодинамических характеристик и электрохимических свойств сплавов U-Pb необходимо для разработки технологии разделения этих компонентов.

Целью настоящей работы является исследование термодинамических характеристик сплавов U-Pb при различных концентрациях урана, а также определение коэффициента активности урана в сплаве.

### Экспериментальное определение термодинамических характеристик

Термодинамические характеристики сплавов U-Pb определяли методом электродвижущих сил (ЭДС) [2, 3]. Опыты проводили внутри перчаточного бокса в атмосфере аргона с остатком влаги – 0,1 ppm, а кислорода – меньше 1 ppm. Внутри стеклоуглеродного тигля загружали эвтектическую смесь солей LiCl-KCl содержащую 5 мас.% трихлорида урана. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод с концентрацией  $[AgCl] = 1 \text{ моль.}\%$ . Электроды, представляющие собой уран, закрепленный на молибденовом подвесе, и свинец, помещенный внутрь  $Al_2O_3$  тигля с молибденовым токоподводом, погружали в расплав  $(LiCl-KCl)_{эвт.} + UCl_3$ .



Сплавы U-Pb синтезировали непосредственно в экспериментальной ячейке катодным осаждением металлического урана в расплавленный свинец при плотности тока, не превышающей 19 мА/см<sup>2</sup>. Концентрацию U в сплаве варьировали от 0,03 до 0,9 мас.% в зависимости от количества пропущенного электричества.

После добавления необходимого количества урана в сплав непрерывно фиксировали значения потенциалов сплава U-Pb и металлического урана относительно хлорсеребряного электрода сравнения, дожидаясь установления равновесия. За равновесный принимали потенциал, который за один час сдвигался не более чем на 1 мВ в положительную либо отрицательную сторону. После фиксации равновесного потенциала повышали температуру на 25 °С и снова дожидались равновесия. Значения ЭДС были измерены в интервале температур 550 - 650°С с шагом в 25°С.

### Результаты измерений

Значения активности урана в сплаве были рассчитаны по уравнению (2):

$$\ln(a) = -\frac{zF\Delta E}{RT} \quad (2)$$

где  $\Delta E$  – разность потенциалов между сплавом и чистым металлическим ураном.

$\Delta G$  рассчитывали по уравнению (2):

$$\Delta G = -zF\Delta E, \text{ Дж/моль} \quad (3)$$

Уравнения (4) и (5) описывают зависимости коэффициентов активности и энергии Гиббса от температуры:

$$\gamma = -0,9891 + 0,001_2(T) \quad (4)$$

$$\Delta G = -94,46 + 0,049_2 \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Значения  $\Delta H$  рассчитывали по уравнению (5):

$$\Delta H = ZF \left( T \left( \frac{dE}{dT} \right) - \Delta E \right), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (6)$$

где  $\left( \frac{dE}{dT} \right)$  – температурный коэффициент, равный тангенсу угла наклона зависимости  $\Delta E$  от T, К

В результате зависимость  $\Delta H$  от температуры выглядит следующим образом (7):

$$\Delta H = -99,993 + 0,0499 \cdot T, \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} \quad (7)$$



Отметим, что содержание урана в сплаве U-Pb не влияло на термодинамические характеристики всем исследованном концентрационном интервале от 0,03 до 0,9 мас. %.

По уравнению (8) рассчитывали значение мольной энтропии реакции  $\Delta S$ :

$$\Delta S = zF \left( \frac{dE}{dT} \right), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (8)$$

На рисунке 1 показана зависимость  $\Delta S$  от концентрации урана в сплаве U-Pb, на котором видно, что энтропия системы не изменяется с ростом концентрации урана.

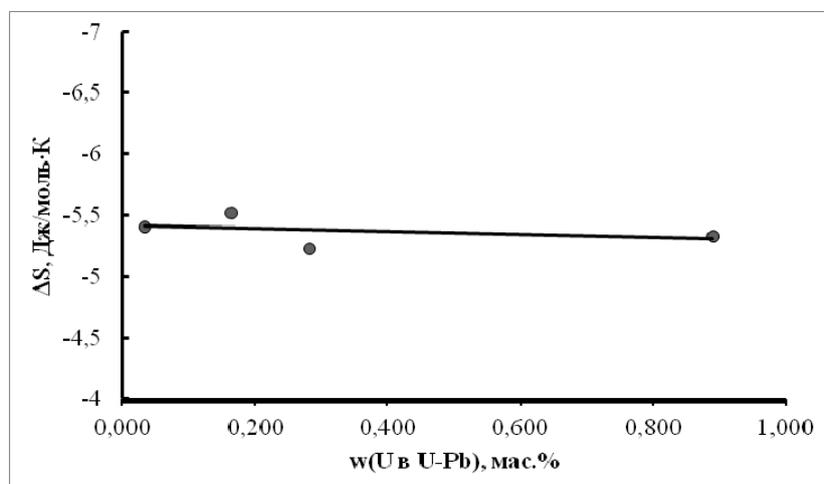


Рисунок 1. График зависимости  $\Delta S$ , Дж/(моль·К) от  $w(U)$ , мас. %

### Выводы

Методом ЭДС были экспериментально определены коэффициенты активности урана в сплавах со свинцом при различных концентрациях урана. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтропия, энтальпия, энергия Гиббса образования сплава) и определены их зависимости от температуры.

В исследованном диапазоне (0,03 – 0,9 мас. % U в сплаве) концентрация урана не влияет на термодинамические параметры.

### Список литературы

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, 2001, Т. 3-1. С. 802.
2. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А. и др.. Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. С. 334: ил.
3. В.А. Лебедев, М.Ч. Ахмедов. Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов неодим-магний. Расплавы, 2010, №3. С. 21–25.



УДК 621.039.73

## КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МКФ МАТРИЦЫ

С.А. Куликова\*, К.Ю. Белова, С.Е. Винокуров

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,

Москва, Россия

\*e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

В настоящее время атомная отрасль РФ ориентирована на замыкание ядерного топливного цикла. Разрабатываются новые типы реакторов на быстрых нейтронах, новые виды топлива и методы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Предложена комбинированная пирохимическая и гидрометаллургическая технология (так называемый «РН-процесс») переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем. Пирохимическая переработка СНУП ОЯТ предусматривает его электролитическое растворение в расплаве хлоридов щелочных металлов с осаждением делящихся материалов с использованием жидкого кадмиевого катода [1]. При этом будет образовываться новый тип радиоактивных отходов (РАО) - отработавший электролит, который необходимо кондиционировать с получением стабильного компаунда. При этом выбор компаунда для иммобилизации таких отходов сложного химического состава пока не очевиден, прежде всего по причине того, что радиоактивность таких отходов – высокого или среднего уровня – зависит от степени очистки утилизируемого электролита от радионуклидов перерабатываемого СНУП ОЯТ [2].

На сегодняшний день стекло является единственной промышленной матрицей для отверждения высокоактивных отходов (ВАО), используемой в России, Франции, США, Китае и других странах. Процесс остекловывания протекает при высокой температуре (для фосфатного и боросиликатного стекла - около 1000 и 1150 °С соответственно), что может приводить к значительному уносу радионуклидов, в первую очередь изотопов цезия при температуре выше 750 °С. Кроме того, из-за низкой растворимости хлоридов (например, в боросиликатном стекле не более 1,5 мас. %) в настоящее время ведется поиск альтернативных компаундов, которые бы позволили надежно иммобилизовать РАО, содержащие хлориды и другие летучие компоненты отходов [2,3].

Особый интерес для кондиционирования отработавшего электролита представляет магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица –



аналог природного минерала К-струвит состава  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ , получаемая при комнатной температуре согласно реакции:



Целью наших исследований являлась апробация МКФ матрицы для отверждения имитатора отработавшего электролита, в том числе определение физико-химических характеристик и химической устойчивости полученных компаундов.

Синтез образцов компаунда проводили при комнатной температуре в соответствии с методикой, описанной ранее в нашей работе [3], при массовом соотношении компонентов  $MgO:H_2O:KH_2PO_4 = 1:2:3$ . Для получения МКФ компаунда использовали оксид магния ( $MgO$ , ООО «РусХим»), предварительно прокаленный при  $1300^\circ C$  в течение 3 часов, а также дигидроортофосфат калия ( $KH_2PO_4$ , ООО «ТД «Химмед»), измельченный до размера частиц  $0,15-0,25$  мм.

Отверждали раствор имитатора отработавшего электролита состава  $Li_{0,4}K_{0,28}La_{0,08}Cs_{0,016}Sr_{0,016}Ba_{0,016}Cl$  ( $25,7$  мас.%  $LiCl$  +  $31,6$  мас.%  $KCl$  +  $4,1$  мас.%  $CsCl$  +  $5,1$  мас.%  $BaCl_2$  +  $3,8$  мас.%  $SrCl_2$  +  $29,7$  мас.%  $LaCl_3$ ), который получали путем растворения солей хлоридов в бидистиллированной воде (солесодержание –  $554,4$  г/л) [4]. Получены образцы, содержащие до  $12$  мас.% хлоридов, а также  $23$  мас.% природного цеолита Сокирницкого месторождения Закарпатской области (ООО «ЦЕО-МАКС», Раменское, Россия) с размером частиц  $0,07-0,16$  мм.

Для изучения химической устойчивости компаунда к выщелачиванию радионуклидов РАО синтезировали образцы, содержащие метки  $^{137}Cs$ ,  $^{152}Eu$ ,  $^{239}Pu$  с удельной активностью  $6,9 \cdot 10^7$ ,  $2,8 \cdot 10^7$  и  $1,8 \cdot 10^9$  Бк/л, соответственно. Соли  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (ГОСТ 4207–75, «ХИММЕД», Россия) и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 4168–79, «РЕАХИМ», Россия) были добавлены в отверждаемый раствор имитатор в количестве  $1,18$  и  $0,82\%$  от массы компаунда, соответственно, для предварительного связывания  $Cs^+$  в его ферроцианидном соединении [4].

Фазовый состав полученных образцов компаунда изучали на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Расшифровку рентгенодифракционных данных и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Smartlab Studio с подключенными порошковыми базами данных PDF-2.

Прочность на сжатие образцов компаунда определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 при использовании разрывной машины ИР 5047-50 (ОАО «ТОЧПРИБОР», Россия); для этого готовили образцы в виде балочек размером  $3 \times 1 \times 1$  см.



Термическую устойчивость компаунда определяли согласно нормативным требованиям [5] для отвержденных ВАО. Для этого образцы компаунда сначала выдерживали в печи SNOL 30/1300 (UMEGA, Литва) при 180 °С в течение 6 часов для удаления связанной воды из компаундов [4], а затем - при 450 °С в течение 4 часов как имитация разогрева материалов вследствие радиационного распада компонентов ВАО. Охлаждение образцов происходило в отключенной печи.

Радиационную устойчивость компаунда оценивали по его физико-химическим свойствам после облучения на ускорителе электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 (НИИЯФ МГУ) при энергии электронов 1 МэВ до дозы  $10^8$  Гр. Во время облучения образцов контролировали температуру образцов, охлаждение образцов осуществлялось с помощью вентилятора.

Химическую устойчивость компаунда определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003. Образцы выдерживали в бидистиллированной воде (рН  $6,6 \pm 0,1$ ) при комнатной ( $25 \pm 3$ ) °С и повышенной температуре ( $90 \pm 3$ ) °С, что также моделировало условия разогрева отходов вследствие радиоактивного распада нуклидов в матрицах. Кроме того, проводили выщелачивание образцов при ( $25 \pm 3$ ) °С, где в качестве контактного раствора использовали раствор пероксида водорода  $H_2O_2$  (ТУ 2123-002-25665344-2008, «РусХим», Россия) как имитатора продуктов радиолитиза грунтовых вод. В качестве выщелачивающих растворов использовали раствор  $H_2O_2$  с концентрациями 0,7 и 7,0 мас% (рН  $4,0 \pm 0,1$  и  $3,5 \pm 0,1$  соответственно), которые были рассчитаны как максимально достижимое содержание пероксида водорода в воде, контактирующей с компаундом ВАО, через 10 и 100 лет соответственно. Также образцы выдерживали в растворах, моделирующих подземную воду, соответствующую по химическому составу подземной воде Нижнеканского гранитоидного массива (рН  $8,9 \pm 0,1$ ), а также продукт ее взаимодействия с бентонитовой глиной (далее - бентонитовая вода, рН  $9,0 \pm 0,1$ ). Модельную подземную воду готовили путем растворения солей  $MgSO_4$  (ТУ 2621-004-40475629-2001 «Союзреактив», Россия),  $CaCl_2$  (ГОСТ 4460-66, «Реахим», Россия),  $NaHCO_3$  (ГОСТ 4201-79 «Союзхимэкспорт», Москва) в бидистиллированной воде. Состав модельной подземной воды, мг/л:  $Na^+$  - 74,5;  $Ca^{2+}$  - 26,9;  $Mg^{2+}$  - 6,8;  $HCO_3^-$  - 197,5;  $Cl^-$  - 47,9;  $SO_4^{2-}$  - 27,3. Бентонитовую воду готовили по известной методике [6] при взаимодействии бентонитовой глины Хакассии (месторождение «10 хутор», 6 пласт, респ. Хакасия, РФ) с полученным раствором модельной подземной воды (соотношение 20 г глины на 1 л модельной подземной воды) в течение суток при периодическом перемешивании. Затем

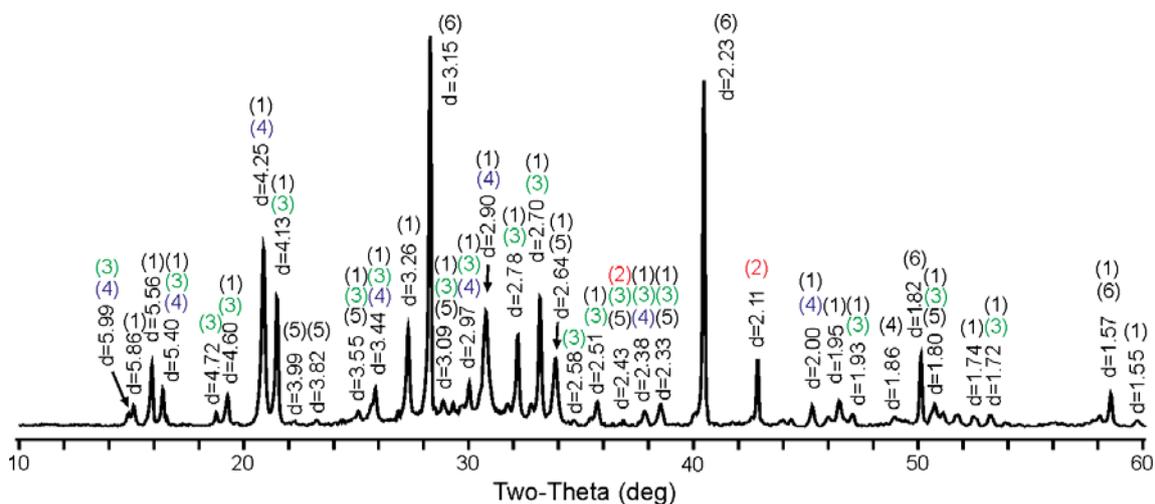


суспензию центрифугировали (8000 об/мин, 20 минут), жидкую фазу декантировали и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» с размером пор 2-3 мкм.

Содержание компонентов в растворах после выщелачивания определяли методами АЭС-ИСП и МС-ИСП (iCAP-6500 Duo и X Series2, соответственно, Thermo Scientific, США), а содержание радионуклидов – радиометрическими методами, в том числе  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{152}\text{Eu}$  – с использованием  $\gamma$ -спектрометра с детектором из высокочистого германия GC 1020 (Canberra, США), а  $^{239}\text{Pu}$  – с использованием  $\alpha$ -спектрометра Alpha Analyst (Canberra, США).

По данным рентгеновской дифрактометрии показано (рис. 1), что основная фаза полученного компаунда соответствует целевой кристаллической фазе МКФ матрицы -  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В составе компаунда также присутствуют фазы  $\text{MgO}$  (что связано с избытком использованного  $\text{MgO}$  относительно стехиометрии реакции образования МКФ матрицы) и  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Особо отмечено, что литий и цезий присутствуют в компаунде в форме малорастворимых фосфатов (рис. 1). Так, цезий включен в состав соединения  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на замещение ионов калия на цезий в структуре матрицы (это также подтверждается образованием в компаунде фазы  $\text{KCl}$ , рис. 1), а литий – в виде  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .



1 -  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (К-струвит); 2 –  $\text{MgO}$  (периклаз); 3 –  $\text{MgHPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ньюберит);  
4 –  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 5 –  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (литийфосфат); 6 –  $\text{KCl}$  (сильвит)

**Рисунок 1.** Дифрактограмма МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора имитатора отработавшего электролита [4].

Прочность на сжатие компаунда, содержащего 12 мас% смеси хлоридов и 23 мас% цеолита, составила около 40 МПа. При этом после термообработки образцов до 450 °С прочность на сжатие снижалась до



значений не менее 9 МПа, что удовлетворяет нормативным требованиям к отвержденным РАО [5].

Установлено, что облучение компаунда ускоренными электронами до поглощенной дозы  $10^8$  Гр не влияет на его фазовый состав, структуру и гидролитическую устойчивость.

Дифференциальная скорость выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{152}\text{Eu}$  из образцов МКФ компаунда составила значения на уровне  $10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), а  $^{239}\text{Pu}$  –  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Установлено, что скорости выщелачивания как структуробразующих компонентов компаунда, так и компонентов имитатора отработавшего электролита сохранились на необходимом низком уровне при выщелачивании как при комнатной, так и при повышенной температуре, в том числе в растворе пероксида водорода, в модельной подземной воде и бентонитовой воде.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).*

#### Список литературы

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г. и др. // Радиохимия, 2016, Т. 58, №3. С. 234–241.
2. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2021, Вып. 2(108). С. 38–50.
3. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. // Радиохимия, 2018, Т. 60, № 1. С. 66–73.
4. Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenko A.V. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. #11180.
5. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности». Ростехнадзор, 2015. С изменениями и дополнениями (Приказ № 299 от 13.09.2021).
6. Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В. и др. // Вопросы радиационной безопасности, 2014, № 2, С. 43–50.



## ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ НА КАНДИДАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЖСР-С

Е.В. Никитина\*, Э.А. Карфидов, А.В. Кузнецова, К.Е. Селиверстов,  
А.Е. Дедюхин

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

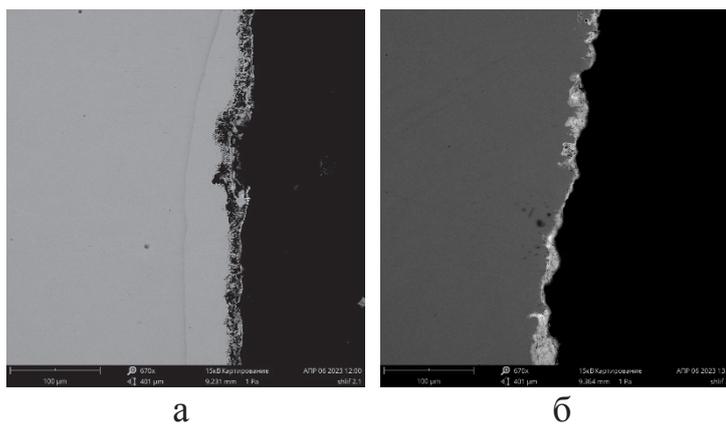
\*neekeetina@mail.ru

Вольфрам и молибден являются одними из самых электроположительных, термодинамически и структурно устойчивых материалов в расплавленных фторидах щелочных металлов. Целесообразно рассмотреть возможность нанесения защитных покрытий из этих металлов на стали и сплавы типа хастеллой. Создание на поверхности материала слоя, защищающего металл от коррозионного воздействия расплавленных фторидов щелочных металлов с характерными для жидкосолевого реактора-сжигателя (ЖСР-С) составами – эффективный способ снижения коррозионных потерь, который обеспечит повышение эксплуатационных характеристик и рабочего ресурса конструкционных кандидатных материалов.

Нанесение защитных металлических покрытий на поверхность стали 12X18H10T и сплава Хастеллой С-2000 осуществлялось в хлоридных и фторидных расплавах щелочных металлов при 600<sup>0</sup>С. Основная цель – наносить покрытия при температурах, при которых предполагается эксплуатация конструкционных материалов. Бестоковое нанесение вольфрама и молибдена удастся реализовать для обоих типов кандидатных материалов, но при температуре, значительно превышающей предполагаемую температуру эксплуатации материалов с защитными покрытиями. При получении покрытия бестоковым методом, формирующийся защитный слой загрязняется металлами из материала подложки, что в свою очередь значительно снижает стойкость покрытия. В связи с этим предполагается нанесение и испытания вольфрамовых и молибденовых покрытий, полученных различными способами из расплавов солей.

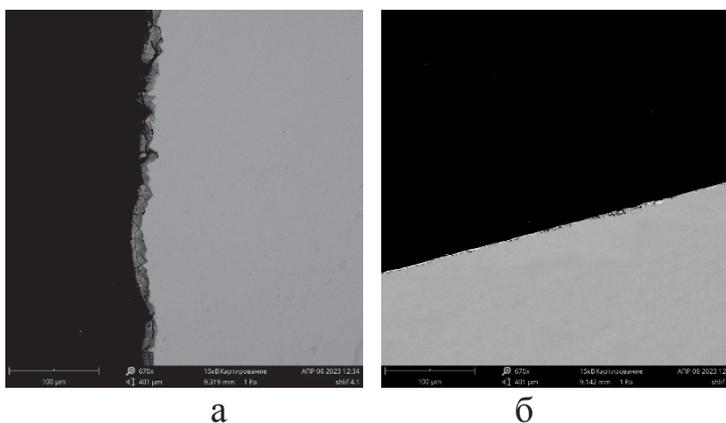
С помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N на поверхность стали 12X18H10T и сплава Хастеллой С-2000 были нанесены электролизные вольфрамовое и молибденовое покрытия из расплавов LiF-NaF-KF и LiCl-KCl, проведена их аттестация и оценена эффективность их защитного действия в расплаве FLiNaK при температуре 650 °С.

На рисунках 1, 2 представлены шлифы поперечного сечения вольфрамовых и молибденовых покрытий, полученных в электролизном режиме, на стали 12X18H10T и Hastelloy C2000.



а – 12X18H10T+W; б – Hast C2000+W

**Рисунок 1.** Шлиф поперечного сечения вольфрамовых покрытий на образцах стали 12X18H10T и Hast C2000.



а – 12X18H10T+Mo; б – подложка Hast C2000+Mo

**Рисунок 2.** Шлиф поперечного сечения молибденовых покрытий на образцах стали 12X18H10T и Hast C2000.

Молибденовые покрытия, полученные электрохимическим методом, являются неоднородными, с низкой адгезией к основе. Толщина молибденовых покрытий, полученных из расплавленных солей, составляет от 6,61 мкм и 15,26 мкм на стали и Hastelloy C2000, что достаточно меньше толщины вольфрамовых покрытий, обладающих сплошностью на всей поверхности образцов стали – 8,67 мкм и сплава Hastelloy C2000 - 19,92 мкм соответственно.

Коррозионные испытания проведены при температуре 650 °С для определения коррозионной стойкости вольфрамовых, молибденовых покрытий, полученных методом гальванического нанесения, в эвтектическом расплаве FLiNaK с содержанием 5 массовых процентов  $CeF_3$ . Время выдержки – 100 часов.

В таблицах 1-2 представлены скорости коррозии стали 12X18H10T и Hastelloy C2000, полученные с использованием гравиметрического анализа, в расплавах FLiNaK и FLiNaK + 5мас. %  $CeF_3$ .



**Таблица 1.** Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T и Hastelloy C2000 с Mo и W покрытиями в расплаве FLiNaK при 650 °С в течение 100 часов.

Образец	Массовый показатель коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии, мм/год
12X18H10T + Mo	0,877	0,75
Hastelloy C2000 + Mo	0,142	0,12
12X18H10T + W	0,849	0,39
Hastelloy C2000 + W	0,183	0,08
12X18H10T	0,406	0,45
Hastelloy C2000	0,120	0,12

**Таблица 2.** Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T и Hastelloy C2000 с Mo и W покрытиями в расплаве FLiNaK + 5 мас. % CeF<sub>3</sub> при 650 °С в течение 100 часов.

Образец	<i>K<sub>m</sub></i> -, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	<i>Π</i> , мм/год
12X18H10T + Mo	0,904	0,77
Hastelloy C2000 + Mo	0,202	0,17
12X18H10T + W	0,884	0,40
Hastelloy C2000 + W	0,208	0,09
12X18H10T	0,452	0,50
Hastelloy C2000	0,137	0,14

Эффективность (отношение скорости коррозии материала без покрытия, отнесенная к скорости коррозии материала с защитным покрытием) вольфрамовых покрытий на стали 12X18H10T составила 115% в расплаве FLiNaK и 120% в расплаве FLiNaK + 5% CeF<sub>3</sub>; и сплаве Hastelloy C2000 приблизительно 140% в расплавах без добавок и с содержанием фторида церия.

При увеличении концентрации фторида церия в расплаве до 5 массовых процентов, коррозия возрастает во всех случаях в сравнении с расплавом без добавок.

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплавах FLiNaK/FLiNaK+5%CeF<sub>3</sub> при 650 °С и временем выдержки 100 часов убывает в следующем ряду: 12X18H10T+Mo (0,75/0,77 мм/год) > 12X18H10T (0,45/0,50 мм/год) > 12X18H10T+W (0,39/0,40 мм/год).

Скорость коррозии сплава Hastelloy C2000 в расплавах FLiNaK/FLiNaK+5%CeF<sub>3</sub> при 650 °С и временем выдержки 100 часов убывает в следующем ряду: Hast C2000+Mo (0,12/0,17 мм/год) > Hast C2000 (0,12/0,14 мм/год) > Hast C2000+W (0,08/0,09 мм-год).



### Список литературы

1. *Барaboшкин А.Н., Салтыкова Н.А., Таланова М.И.* Структура сплошных осадков молибдена, полученных электролизом расплава  $KCl-K_2MoCl_6$  // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1972, Вып. 18. С. 87.
2. *Барaboшкин А.Н., Салтыкова Н.А., Семенов Б.Г.* Электроосаждение вольфрама и его сплавов из фторидных расплавов // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1976, Вып. 24. С. 28.
3. *Молчанов В.М.* Электроосаждение вольфрама из расплавленных солей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. С. 124.



УДК 620.193

**МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 316L С ЗАЩИТНЫМИ  
ПОКРЫТИЯМИ В РАСПЛАВЕ LiF-KF-NaF**

Ю.В. Лапин<sup>1\*</sup>, С.С. Хвостов<sup>1</sup>, О.А. Голосов<sup>1</sup>, В.Ю. Ярков<sup>1</sup>,  
Ю.И. Пономарева<sup>1</sup>, Е.В. Никитина<sup>2</sup>, Э.А. Карфидов<sup>2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Институт Реакторных Материалов», Заречный, Россия

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: lapin\_uv@irmatom.ru

Одной из задач развития атомной энергетики в Российской Федерации, согласно распоряжению Правительства РФ № 1523-р от 13.06.2020 г. является создание энергетической технологии атомной энергетики, объединяющей эксплуатацию реакторов на тепловых и быстрых нейтронах, объединенных общим замкнутым ядерным топливным циклом [1].

Одной из наиболее перспективных реакторных установок, позволяющей решить данную задачу, является ЖСР-С с циркулирующим топливом на основе расплавов фторидов щелочных металлов.

Инженерная реализация ЖСР-С существенно зависит от того, насколько успешно может быть решена проблема подбора и создания соответствующих конструкционных материалов. И подбор сплава с идеальным составом практически невозможен, помимо легирования необходимо использовать и другие способы защиты от коррозии [2]. Один из эффективных способов снижения коррозионных потерь – создание на поверхности материала слоя, защищающего металл от коррозионного воздействия окружающей среды.

Целью работы было исследование коррозионного поведения стали AISI 316L с нанесенными защитными покрытиями и оценка их использования в качестве конструкционных материалов реактора типа ЖСР-С.

В работе представлены результаты коррозионных испытаний и исследований в расплавах солей эвтектического состава на основе LiF-NaF-KF с отдельными добавками 2 масс. % Li<sub>2</sub>O и 10 масс. % CeF<sub>3</sub> при 600 °С в течение 20 часов образцов коррозионностойкой аустенитной стали 316L без покрытий, и с покрытиями из вольфрама и молибдена (таблица 1), предварительно облученных в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М.

Скорость и характер протекания коррозии в исследуемых образцах определяли методами гравиметрии, сканирующей электронной



микроскопии (СЭМ) с применением микрондового рентгеноспектрального анализа (МРСА) и металлографии

**Таблица 1.** Химический состав исследуемых образцов стали 316L (масс. %).

Наименование материала	O	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
AISI 316L*	-	0,32	0,47	-	18,20	0,91	68,30	9,90	1,80	-
AISI 316L+Mo**	1,50	0,20	1,30	-	16,80	-	61,20	12,80	5,60	-
AISI 316L+W**	1,49	-	0,64	-	13,45	-	45,65	30,05	4,34	4,55

Примечания:  
\* – основа исследуемых образцов;  
\*\* – состав поверхностных слоев толщиной ~90 мкм образцов с покрытиями

В качестве одного из методов определения коррозионной стойкости образцов стали 316L в расплавах солей щелочных металлов использовали данные гравиметрических измерений.

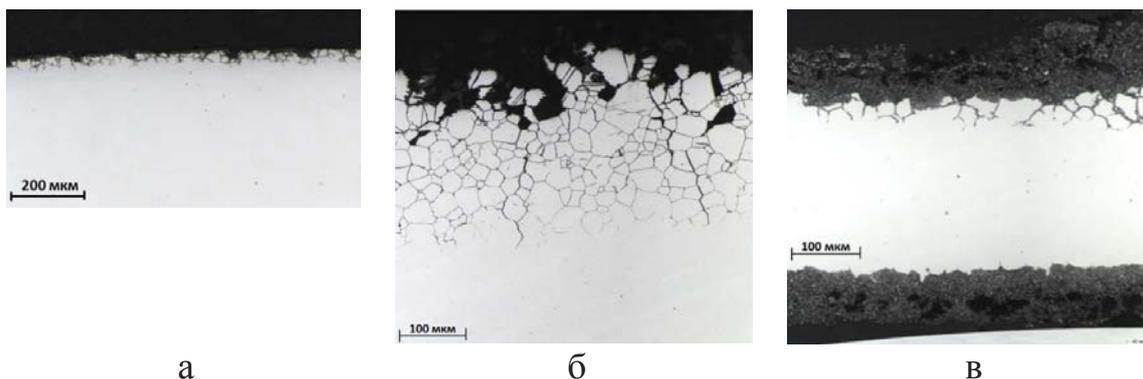
На основании данных измерения массы образцов до и после коррозионных экспозиций (при условии отсутствия образования отложений солей) определяли среднюю скорость коррозии  $K_i$  по следующему выражению:

$$K_i = \frac{q_{i,l}}{t} = \frac{m_{i,l} - m_{i,0}}{S_i \cdot t}$$

Согласно расчетным данным скоростей коррозии, приведенным в таблице 2, сталь 316L является достаточно устойчивой в среде LiF-NaF-KF+Li<sub>2</sub>O, средняя скорость коррозии которой находится на уровне ~ 2,5 г/(м<sup>2</sup>·ч). Коррозия стали имеет межкристаллитный характер с глубиной проникновения по границам зерен ~40 мкм (рис. 1а).

**Таблица 2.** Средняя скорость коррозии образцов стали 316L, 316L+Mo и 316L+W после испытаний в расплавах солей при 600 °С в течение 20 ч.

Материал	Среда	Средняя скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
316L	LiF-NaF-KF+Li <sub>2</sub> O	2,5
316L+Mo	LiF-NaF-KF+CeF <sub>3</sub>	62,5
316L+W	LiF-NaF-KF+CeF <sub>3</sub>	19,3



а – 316L без покрытия; б – 316L+Mo; в – 316L+W

**Рисунок 1.** Состояние поверхности образцов сталей 316L, 316L+Mo и 316L+W после коррозионных испытаний расплавах солей LiF-NaF-KF+Li<sub>2</sub>O и LiF-NaF-KF-CeF<sub>3</sub> при 600 °С в течение 20 ч.

Введение CeF<sub>3</sub> в количестве 10 масс. % в расплав солей LiF-NaF-KF оказывает более агрессивное воздействие на сталь 316L даже при наличии защитных покрытий из Mo и W. При наличии вольфрамового покрытия скорость коррозии стали достигает ~19,3 г/(м<sup>2</sup>·ч), а с покрытием из Mo она возрастает до ~62,5 г/(м<sup>2</sup>·ч). Характер коррозии в обоих случаях имеет межкристаллитный характер, при этом глубина межкристаллитного проникновения коррозии в металл образцов стали 316L+W составляет ~120 мкм, а в образцах стали 316L+Mo она достигает ~310 мкм (рис. 1б и 1в).

Наряду с размерными изменениями областей, подверженных коррозии, с глубиной их проникновения в объем стали были выявлены общие закономерности изменения содержания в ПК элементов стали и компонентов коррозионной среды в зависимости от удаления от поверхности образца.

**Выводы:**

1. Выполнены материаловедческие исследования образцов стали 316L без покрытия и образцов стали 316L с покрытиями из молибдена и вольфрама в исходном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей LiF-NaF-KF с добавками 2 масс. % Li<sub>2</sub>O и 10 мас. % CeF<sub>3</sub>.

2. Установлено, что средняя скорость коррозии образцов стали 316L без покрытия в расплаве солей LiF-NaF-KF с добавкой 2 масс. % Li<sub>2</sub>O составляют ~2,5 г/(м<sup>2</sup>·час), а средние скорости коррозии образцов стали 316L с покрытиями из Mo и W в расплавах солей LiF-NaF-KF с добавкой 10 мас. % CeF<sub>3</sub> соответственно равны ~62,5 и ~19,3 г/(м<sup>2</sup>·час).

3. Показано, что коррозия исследованных материалов в расплавах солей LiF-NaF-KF+Li<sub>2</sub>O и LiF-NaF-KF-CeF<sub>3</sub> имеет межкристаллитный характер.



4. Установлено, что глубина межкристаллитной коррозии 316L без покрытия имеет наименьшую глубину из исследованных материалов и в расплаве солей  $\text{LiF-NaF-KF+Li}_2\text{O}$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  после 20 ч составляет  $\sim 40$  мкм.

5. Показано, что покрытия из Mo и W, нанесенные на поверхности образцов стали 316L, не обеспечивают защиту стали от коррозии в расплавах солей  $\text{LiF-NaF-KF-CeF}_3$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , в результате чего материал стали подвергается межкристаллитной коррозии с глубинами проникновения в металл, равными  $\sim 310$  и  $120$  мкм после 20 часов испытаний соответственно для стали 316L с покрытием из Mo и W.

#### Список литературы

1. Распоряжение Правительства от 09.06.2021 г. №1523-р.
2. Бакай А.С., Чечкин А.В., Жук В.В. Механические, физические, коррозионные и радиационные свойства сплавов типа Хастеллой Н в расплавах фторидных солей: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.
3. Игнатьев В.В. и др. Жидкосольевой реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // Атомная энергия, 2018, Т. 125, Вып. 5. С. 252–255.



УДК 546.24+546.72

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛЛУРА С ЖЕЛЕЗОМ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.И. Маркелов<sup>\*</sup>, В.А. Иванов, И.Б. Половов, В.А. Волкович,  
А.Ю. Телешев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
<sup>\*</sup>e-mail: wladisM@mail.ru

Проекты реакторов на расплавах солей, также известные как жидкосолевые реакторы (ЖСР), разрабатываются с 50-х годов прошлого столетия [1]. Несмотря на все преимущества и потенциальную безопасность ЖСР, проблема коррозии конструкционных материалов, контактирующих с агрессивным расплавом, является до сих пор актуальной и до конца не решённой. Образование в топливной соли продуктов деления также способствует интенсификации коррозионных процессов. Одним из таких продуктов деления является теллур, приводящий к межкристаллитному растрескиванию сплавов. Причиной этого является диффузия теллура из топливной соли в металл по границам зерен с последующим взаимодействием с компонентами сплавов (теллуговое охрупчивание). В качестве наиболее перспективных материалов для строительства ЖСР рассматриваются сплавы на основе никеля. Никелевые сплавы сочетают в себе коррозионную стойкость к агрессивным средам, приемлемые механические и технологические свойства.

Для понимания причин и механизма взаимодействия теллура с металлами необходимы исследования термодинамических характеристик соединений теллура с никелем и основными легирующими элементами конструкционных сплавов – железом, молибденом, хромом. Ранее были изучены термодинамические характеристики сплавов никеля с теллуrom [2]. Целью настоящей работы являлось определение термодинамических характеристик сплавов теллура с железом.

Определение термодинамических характеристик сплавов теллура с железом проводили двумя способами: поляризационным и хронопотенциометрическим. В обоих случаях поверхность теллура насыщали железом, а в ходе последующей выдержки за счет диффузии в объем теллура концентрация железа в поверхности сплава снижалась. В поверхностном слое сплава происходило образование соединений теллура с железом, соответствующих диаграмме состояния, что отражалось на характере регистрируемых во времени изменений потенциала сплава. По замедлению или ускорению изменения



потенциала можно судить о том, какому участку диаграммы состояния относится данное изменение. А по характерным точкам, предшествующим этим изменениям, возможно определять термодинамические характеристики сплавов соответствующего состава.

Опыты проводили с использованием теллурового катода в расплавах на основе  $6\text{NaCl} - 9\text{KCl} - 5\text{CsCl}$ , в интервале температур  $500-700\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом регистрировали кривые включения и выключения при гальваностатической поляризации теллурового катода в расплаве, содержащем ионы железа, и определяли предельную плотность тока выделения металла на теллуре.

При использовании хронопотенциометрического метода регистрировали изменение во времени потенциала сплава Fe-Te относительно железного электрода при кратковременном насыщении железом теллура электролизом с предельной плотностью тока выделения металла либо в результате самопроизвольного выделения железа на теллуре.

В специальной серии опытов для контроля соответствия потенциала металлического электрода условиям проведения эксперимента в расплав дополнительно помещали хлорный электрод сравнения. Эксперименты были реализованы в интервале температур  $500-700\text{ }^\circ\text{C}$  в расплаве на основе  $6\text{NaCl} - 9\text{KCl} - 5\text{CsCl}$ .

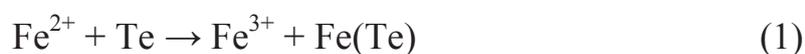
Полученные зависимости «потенциал-время» анализировали на предмет наличия перегибов, обусловленных изменением состава сплава в поверхностном слое. Потенциалы, соответствующие характерным точкам, соотносили с диаграммой состояний системы Fe-Te. По значениям потенциалов рассчитывали термодинамические характеристики образующихся соединений. Используемый метод позволяет определять потенциалы характерных точек с точностью  $\pm 5-10\text{ мВ}$ , что вносит в расчетные значения изменения энергии Гиббса погрешность  $2-3\text{ кДж/моль}$ .

В отличии от экспериментов с никелем [2] было отмечено, что при малых плотностях тока потенциал не стабилизируется и может длительное время снижаться со скоростью до  $5-10\text{ мВ/мин}$ . Кроме того, при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  был отмечен аномальный ход кривых выключения при малых токах поляризации (до  $0,001\text{ А}$ ). Это объясняется насыщением теллура железом, что обусловлено протеканием реакции диспропорционирования ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на поверхности сплава.

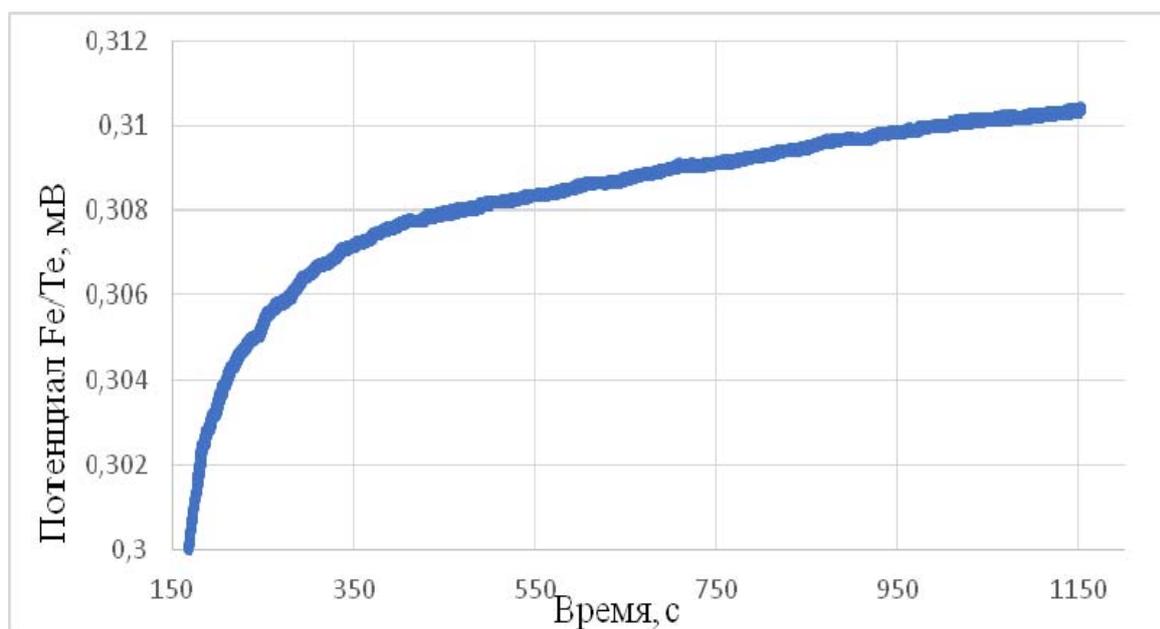
Несмотря на то, что окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  смещен в электроположительную область (не более  $-0,2\text{ В}$  относительно хлорного электрода сравнения), разности потенциалов между теллуром и железом, а также эффекта



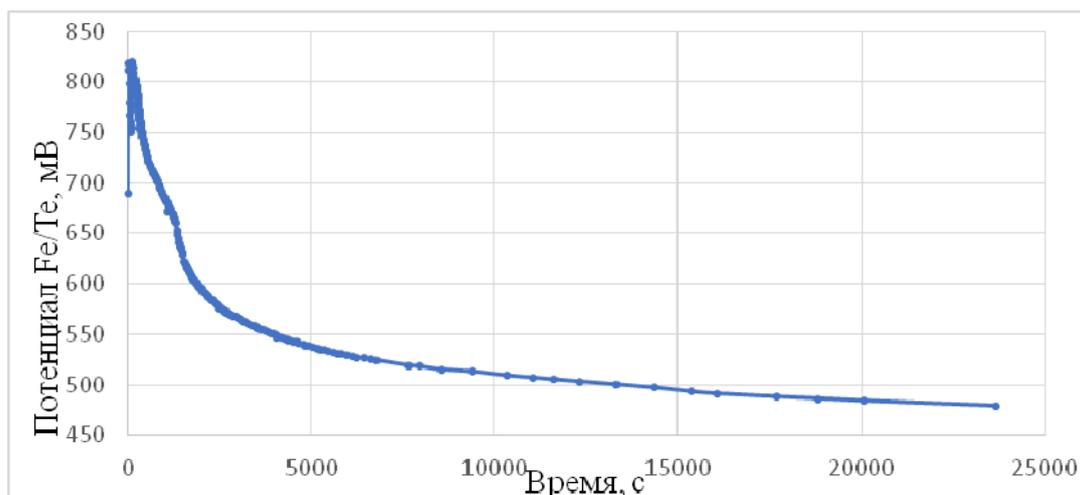
сплавообразования оказывается достаточно для переноса железа с электрода сравнения в сплав. Процесс протекает самопроизвольно при погружении теллура и железа в расплав, содержащий ионы железа. Перенос происходит из-за разного соотношения концентраций ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  вблизи поверхности железного и теллурического электродов. Повышенная относительно равновесного значения концентрация ионов  $Fe^{3+}$  вблизи поверхности железного электрода приводит к его растворению, в то время как избыточное относительно равновесного значения содержание ионов  $Fe^{2+}$  вблизи поверхности теллурического электрода стремится к выравниванию за счет реакции диспропорционирования (реакция 1). Выделяющиеся при этом железо усваивается поверхностью сплава.



Уменьшение разности потенциалов в данном случае происходит пока скорость насыщения поверхности сплава железом превышает скорость его диффузии в объем. Увеличение плотности тока поляризации нивелирует влияние процесса переноса массы железа с электрода сравнения на сплав. Кривая выключения приобретает обычный вид (рисунок 1). Однако по мере насыщения теллура железом процесс замедляется (рисунок 2).



**Рисунок 1.** Кривая выключения при поляризации теллура в железосодержащем расплаве. Плотность катодного тока –  $6 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>; Электрод сравнения – железный; температура – 700 °С.



**Рисунок 2.** Изменение потенциала сплава Fe-Te при выдержке в железосодержащем расплаве. Температура – 500 °С.

Описанный выше процесс затрудняет определение характеристических точек на кривых включения при малых плотностях тока и небольшом насыщении поверхности сплава железом. Однако его можно использовать при съемке хронопотенциограмм. По потенциалам характеристических относительно железного электрода сравнения рассчитаны активности железа в сплавах и соответствующие им энергии образования. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Потенциалы характеристических точек относительно металлического электрода сравнения позволили рассчитать активности металла в сплавах. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [3]. Показано, что образование сплавов железа с теллуrom происходит со значительными энергетическими эффектами. Кроме того, установлено, что образование сплавов железа с теллуrom в солевых расплавах может происходить и без непосредственного контакта между компонентами. В этом случае движущей силой процесса является реакция диспропорционирования железа (реакция 1). При таком переносе происходит растворение поверхности конструкционного металла и выделение его на сплаве с теллуrom.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики сплавов Fe–Te.

Фаза	Потенциал, В	Активность железа в сплаве	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль
500 °С			
$\beta (-)$	0,292	$1,54 \cdot 10^{-4}$	-56,4
$\beta (+)$	0,621	$7,91 \cdot 10^{-9}$	-119,8
FeTe <sub>2</sub>	0,720	$4,04 \cdot 10^{-10}$	-138,9
$\varepsilon(+)$	0,790	$4,94 \cdot 10^{-11}$	-152,5



600 °C			
$\beta (-)$	0,285	$5,10 \cdot 10^{-4}$	-55,0
$\beta (+)$	0,428	$1,14 \cdot 10^{-5}$	-82,6
$\delta (-)$	0,505	$1,17 \cdot 10^{-6}$	-97,5
$\delta (+)$	0,544	$5,19 \cdot 10^{-7}$	-105,0
$\delta' (-)$	0,561	$3,31 \cdot 10^{-7}$	-108,3
$\delta' (+)$	0,584	$1,79 \cdot 10^{-7}$	-112,7
FeTe <sub>2</sub>	0,684	$1,25 \cdot 10^{-8}$	-131,0
$\varepsilon$	0,784	$8,77 \cdot 10^{-10}$	-151,3
700 °C			
$\beta (-)$	0,253	$2,39 \cdot 10^{-3}$	-48,8
$\beta (+)$	0,368	$1,51 \cdot 10^{-4}$	-71,0
$\gamma$	0,419	$4,48 \cdot 10^{-5}$	-80,9
$\delta (-)$	0,485	$9,24 \cdot 10^{-6}$	-93,6
$\delta (+)$	0,508	$5,34 \cdot 10^{-6}$	-98,0
$\delta' (-)$	0,643	$2,12 \cdot 10^{-7}$	-124,1
$\delta' (+)$	0,782	$7,64 \cdot 10^{-9}$	-150,9

(-) и (+) – меньшая и большая концентрация теллура в соответствующей гомогенной области.

### Список литературы

1. Блинкин В.М., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978.
2. Маркелов В.И., Телешев А.Ю., Иванов В.А и др., Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022. Тез. докл. IX Межд. молодеж. науч. конф. Екатеринбург: УрФУ, 2022. С. 563–564.
3. Roine A., Lamberg P., Mansikkaato J, et al. HSC, version 6.12. Outec Research Oy. 2007.



УДК 543.7/.79

## ВЛИЯНИЕ АЗОТА В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ НА ПРОДУКТЫ «МЕТАЛЛИЗАЦИИ» МЯТ

А.А. Масленникова\*, П.Н. Мушников, К.Р. Каримов, Ю.П. Зайков

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: annaburdina89@gmail.com

Проект «Прорыв» является одним из крупнейших инновационных проектов в мировой атомной энергетике, реализуемый на территории России, основной целью которого является разработка и промышленная реализация замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) на базе реакторов на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем. ЗЯТЦ позволяет достигать рационального многократного использования топлива за счет пирохимической переработки ОЯТ, которая включает в себя стадию окисления нитридного топлива и его восстановления литием в расплаве, с последующими переплавкой и электрорафинированием металлического продукта. В качестве рабочих сред для электрохимических стадий передела используются хлоридные расплавы щелочных металлов, в частности LiCl [1].

Ввиду гигроскопичности хлорида лития, работы с расплавами проводятся в инертной атмосфере в специальных камерах или боксах, где происходит очистка и контроль атмосферы бокса от влаги и кислорода. Непрерывная очистка атмосферы необходима из-за натекания газовых примесей из воздуха.

На сегодняшний день на рынке отсутствуют системы контроля и очистки инертной атмосферы от азота, однако, в его присутствии уран может образовывать нитриды, которые могут повлиять на процессы пирохимической переработки ОЯТ.

Наиболее вероятные реакции взаимодействия урана с азотом представлены в таблице 1. При помощи программного комплекса HSC Chemistry 9.6.1, были рассчитаны энергии Гиббса образования некоторых нитридов при комнатной температуре и температуре процесса «металлизации». Таким образом, взаимодействие металлической фазы урана с азотом в продукте металлизации может протекать даже при комнатной температуре.

Для очистки атмосферы перчаточного бокса от азота использовали металлический литий, который в соответствии с реакцией 3 может поглощать газообразный азот. Нитрид лития обладает темно-бордовым цветом, что позволяет качественно определить протекание процесса азотирования металлического лития. Таким образом, при размещении кусков металлического лития внутри бокса, происходит очистка инертной атмосферы от азота, а также появляется возможность качественно оценить состав газовой среды.



**Таблица 1.** Энергии Гиббса протекания реакций при разных температурах.

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_{25}$ , кДж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{650}$ , кДж/моль·К
1	$2U + N_2 = 2UN$	-531,737	- 440,601
2	$4U + 3N_2 = 4UN_{1,5}$	- 463,36	-354,984
3	$6Li + N_2 = 2Li_3N$	-257,216	-83,815
4	$3Li_3N + 2U = 2 UN_{1,5} + 9Li$	-154,706	-203,479

Для количественной оценки содержания азота был проведен анализ атмосферы перчаточного бокса с находящимся внутри металлическим литием и без него методом квадрупольной масс-спектрометрии. По результатам анализа, в атмосфере без лития, содержание азота составило 1,24 % мол., а при наличии лития – 0,008 % мол.

В условиях двух разных атмосфер были получены образцы восстановленного МЯТ. Для приготовления образцов использовали порошки  $UO_2$ ,  $Nd_2O_3$  и  $CeO_2$  с содержанием основного вещества не менее 99,99 % мас. Порошки перемешивали до однородного состояния, прессовали и обжигали. Затем полученные таблетки МЯТ подвергали процессу «металлизации» в расплаве  $LiCl + Li_2O$ . Из полученных образцов методом вакуумной отгонки удаляли остатки электролита, и затем восстановленное МЯТ анализировали на содержание азота методом, основанным на восстановительном плавлении образца в потоке инертного газа – носителя при высоких температурах (2000–3000 °С). Определение количественного содержания выделившегося азота происходит с использованием детектора по теплопроводности.

Пробоподготовка проводилась в перчаточном боксе с аргонной атмосферой, путем отбора навесок массой  $30 \pm 5$  мг в никелевые капсулы с последующим их запечатыванием. Анализ образцов проводили при температуре 2500 °С, в токе инертного газа-носителя гелия. Для калибровки анализатора использовали стандартный образец Leco Iron Powder 502-702 с содержанием азота  $c(N) = 0,0079 \pm 0,0004$  мас. %.

По результатам анализа, содержание азота таблетках МЯТ, приготовленных в неочищенной атмосфере, составило 0,0124 мас. %. Это значение в 15 раз больше, чем в образцах, полученных в атмосфере с металлическим литием (0,0009 мас. %). Таким образом, массовая доля образовавшегося моонитрида урана в продукте металлизации, полученного в условиях неочищенной газовой среды составляет до 0,5 мас. %, что неизбежно приведет к невозвратным потерям ядерных материалов в процессе переработки ОЯТ.

На основе проведенных исследований атмосферы и таблеток МЯТ можно сделать вывод, что наличие азота в инертной атмосфере бокса



влияет на продукт «металлизации», и необходимо уделять внимание его контролю и очистке. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований процессов, приводящих к снижению выхода продукта в процессе переработки ОЯТ за счет образования различных азотсодержащих соединений делящихся материалов и продуктов деления.

### Список литературы

1. *Zaykov Y. P. et al // Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle. 2017.*



УДК 544.653.2

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА РАСПЛАВА НА МЕХАНИЗМЫ КОРРОЗИИ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

П.Н. Мушников\*, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: p.mushnikov@ihte.uran.ru

Успешное развитие атомной энергетики связано с вопросами сырьевого обеспечения для фабрикация ядерного топлива, решением которых может стать замкнутый ядерный топливный цикл с использованием реакторов на быстрых нейтронах, обладающих коэффициентом воспроизводства делящихся материалов более 1 за счет вовлечения в топливный цикл урана-238. В процессе переработки ОЯТ происходит концентрирование радиоактивных отходов, включая долгоживущие высокоактивные минорные актиниды. Одним из наиболее перспективных методов обращения с минорными актинидами является их трансмутация в жидкосолевым ядерном реакторе с сольеносителем на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Использование ЖСР для трансмутации обуславливается отсутствием необходимости фабрикация топливных таблеток, а также ТВЭЛов и ТВС для гомогенных ректоров, что в значительной мере упрощает обращение с высокоактивными минорными актинидами.

Важным аспектом при разработке ЖСР является коррозия конструкционных материалов реактора ввиду высокой коррозионной активности расплавленных фторидов по отношению к металлам. В связи с этим проводится большое количество работ, связанных с исследованием коррозионной активности и влиянием различных факторов на скорость коррозии перспективных конструкционных материалов. Одной из ключевых характеристик расплава, определяющих окислительную способность и, следовательно, коррозионную активность, является окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) расплава.

В расплаве, который представляет собой ионную жидкость, в состоянии равновесия протекают обратимые окислительно-восстановительные реакции (ОВР), связанные с изменением валентного состояния как основных, так и примесных ионов, которые в общем виде можно записать как



Каждая такая ОВР характеризуются своим ОВП, который может быть рассчитан по уравнению Нернста и зависит от стандартного



потенциала и соотношения активностей окисленной и восстановленной форм.

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2)$$

где  $E_{Ox/Red}$  – электродный потенциал для реакции (1)

$E^0_{Ox/Red}$  – стандартный электродный потенциал пары  $Ox^{n+}/Red^{m+}$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$n-m$  – число электронов, участвующих в реакции;

$F$  – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;

$a_i$  – активность  $i$ -го компонента в расплаве.

ОВР, обладающая наиболее электроотрицательным потенциалом, является потенциалопределяющей для всего расплава, а расплав принимает её значение потенциала. При контакте металла с расплавом металл принимает свое значение потенциала, зависящее от активности его окисленной формы в расплаве и восстановленной формы в твердой фазе, и если потенциал металла отрицательнее ОВП расплава, то металл будет растворяться до тех пор, пока за счет увеличения активности его ионов в расплаве не будет достигнуто равновесие ОВП расплава и потенциала металла. Таким образом, контролируя ОВП расплава, можно контролировать электрохимическую коррозию конструкционных материалов, за счет чего может быть достигнута требуемая коррозионная стойкость материалов в процессе функционирования ЖСР.

С использованием программного комплекса HSC Chemistry 9.9 были проведены термодинамические расчеты ОВП для основных компонентов конструкционных материалов, а также для пары  $U^{4+}/U^{3+}$  в диапазоне соотношения активностей окисленной и восстановленной форм от  $10^5$  до  $10^{-5}$ . На рисунке 1 приведены зависимости ОВП относительно потенциала металлического бериллия в расплаве  $27LiF-73BeF_2$  при температуре 600 °С.

Как видно из полученных расчетных данных, при использовании в качестве потенциалопределяющей реакцию:



и варьируя соотношение активностей трех и четырехвалентного урана от  $10^5$  до  $10^{-5}$ , можно добиться изменения ОВП расплава в диапазоне от 0,33 до 2,06 В. При этом, в случае низкой исходной концентрации фторидов, например, никеля, и значений ОВП расплава более 1,5 В



относительно потенциала бериллия, металлический никель, находясь в контакте с расплавом, будет окисляться.

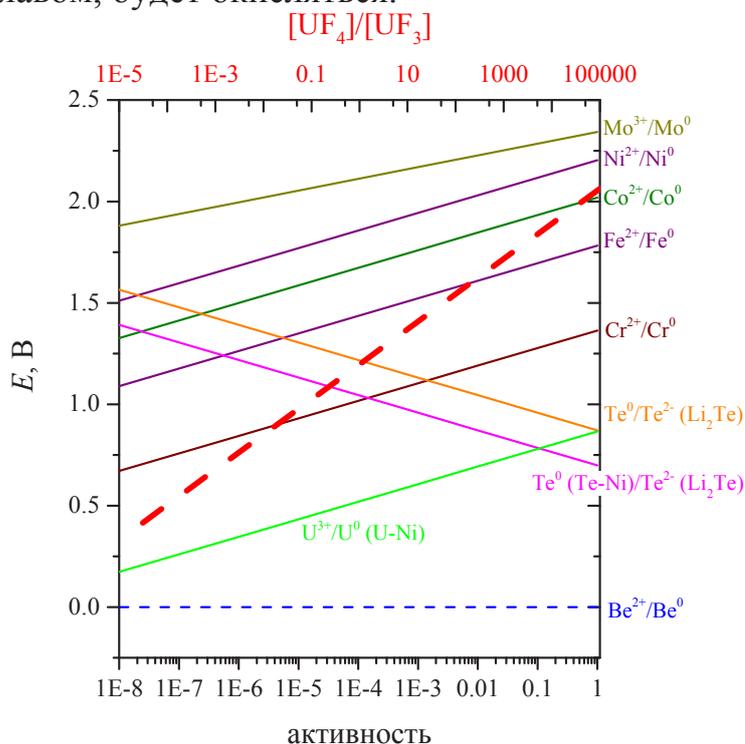


Рисунок 1. Зависимость ОВП от активности растворенной формы.

Значительное влияние на скорость коррозии конструкционных материалов в расплаве оказывают примеси теллура за счет образования сплава Te-Ni. В соответствии с расчетными данными, при потенциалах отрицательнее 0,7 В относительно металлического бериллия теллур может находиться только в степени окисления -2 и не будет вступать в реакции сплавления с конструкционными материалами.

Таким образом, варьируя ОВП расплава путем изменения соотношения активностей трех и четырехвалентного урана можно в значительной мере влиять на природу процессов коррозии и, как следствие, на скорость коррозии конструкционных материалов.



## ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ F-ЭЛЕМЕНТОВ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина\*, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова,  
П.Н. Мушников, К.Р. Каримов

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: neekeetina@mail.ru

При переработке отработавшего ядерного топлива предполагается использовать расплав LiCl-KCl (0.49 : 0.51) в инертной атмосфере, все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая (расплав), так и газовая фаза насыщаются продуктами распада, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды. В схему пирохимической технологии переработки ОЯТ включены операции, такие как мягкое хлорирование, электрорафинирование и «металлизация», подразумевающие наличие в расплаве соединений хлоридов редкоземельных металлов лантана, церия и неодима, а также хлоридов урана (III, IV).

В данной работе было исследовано коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки NdCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, UCl<sub>3</sub> и UCl<sub>4</sub> до 2 мас. %. Коррозионные испытания длительностью 100 часов были выполнены при температуре 500 °С в инертной атмосфере аргона.

Было установлено, что наличие хлоридов РЗМ значительно снижает деградацию исследуемой стали. Добавление (РЗМ)Cl<sub>3</sub> приводит к формированию на поверхности образцов соединения (РЗМ)OCl, толщина и сплошность которых увеличивается в следующем ряду: LaCl<sub>3</sub> < NdCl<sub>3</sub> < CeCl<sub>3</sub>. Формирование подобного соединения приводит к торможению коррозионного процесса стали 12Х18Н10Т за счет солевой пассивации поверхности.

Добавление в хлоридный расплав UCl<sub>4</sub> вызывает значительную коррозию стали 12Х18Н10Т межкристаллитного типа. Введение в расплав UCl<sub>3</sub> приводит к снижению скорости коррозии, что связано с преимущественным взаимодействием трехвалентного хлорида урана с содержащимся в расплаве растворенным молекулярным кислородом, и формированию на поверхности образцов нестехиометрического соединения с кристаллохимической формулой U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> по данным микрорентгеноспектрального анализа.

Скорости коррозии, полученные в результате 100 часовых коррозионных испытаний образцов стали 12Х18Н10Т в расплаве системы LiCl-KCl-(РЗМ)Cl<sub>3</sub>, представлены в таблице 1.



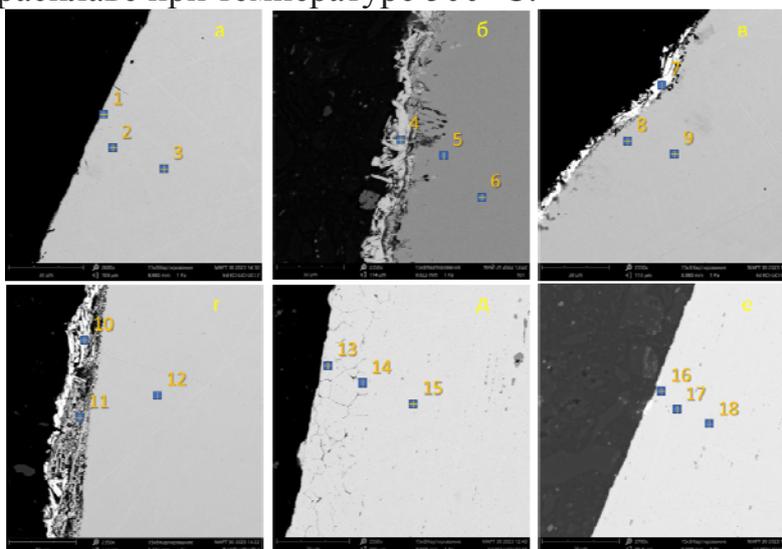
**Таблица 1.** Полученные скорости коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-(РЗМ)Cl<sub>3</sub> в результате 100 часовой выдержки.

Расплав	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ч	
	По данным гравиметрического анализа	По данным элементного анализа
LiCl-KCl	0.062	0.148
LiCl-KCl-2 мас. % LaCl <sub>3</sub>	-0.099	0.025
LiCl-KCl-2 мас. % NdCl <sub>3</sub>	-0.060	0.061
LiCl-KCl-2 мас. % CeCl <sub>3</sub>	-0.008	0.105
LiCl-KCl-2 мас. % UCl <sub>3</sub>	0.687	
LiCl-KCl-2 мас. % UCl <sub>4</sub>	-0.060	0.020

В результате 100-часовой коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T было установлено, что введение хлоридов РЗМ приводит к значительному снижению скорости коррозии. Влияние хлоридов РЗМ на снижение скорости коррозии увеличивается в ряду: CeCl<sub>3</sub> < NdCl<sub>3</sub> < LaCl<sub>3</sub>.

Введение в расплав UCl<sub>3</sub> приводит к значительному снижению скорости коррозии относительно образцов, выдержанных в эвтектическом расплаве KCl-LiCl. В свою очередь, введение в расплав UCl<sub>4</sub> приводит к значительному увеличению деградации исследуемого материала.

На рисунке 1 и в таблице 2 представлены результаты МРСА образцов стали 12X18H10T после 100 часов коррозионной выдержки в хлоридном расплаве при температуре 500 °С.



Исследуемый расплав: а – KCl-LiCl, б – KCl-LiCl-2 мас. % LaCl<sub>3</sub>, в - KCl-LiCl-2 мас. % NdCl<sub>3</sub>, г - KCl-LiCl-2 мас. % CeCl<sub>3</sub>, д - KCl-LiCl-2 мас. % UCl<sub>4</sub>, е - KCl-LiCl-2 мас. % UCl<sub>3</sub>

**Рисунок 1.** Морфология шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний.



**Таблица 2.** Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после коррозионных испытаний.

Элемент	Содержание. % ат.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	71.65	71.07	71.07	-	71.66	71.60	1.16	72.28	72.64
Cr	17.47	18.17	18.48	-	17.78	17.98	0.87	17.15	17.42
Ni	10.02	9.24	9.18	-	8.89	8.82	0.12	9.30	8.89
Ti	0.55	0.88	0.76	-	0.89	0.76	0.06	0.83	0.55
Mn	0.32	0.63	0.51	-	0.78	0.83	-	0.44	0.50
U/РЗМ	-	-	-	34.19			24.87	-	
O	-	-	-	29.77			47.32		
Cl				36.05			25.59		

Продолжение таблицы 2

Элемент	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fe	3.00	31.90	72.86	78.41	70.90	71.06	-	71.39	71.17
Cr	1.58	2.80	17.43	11.18	18.48	18.70	-	18.16	18.50
Ni	-	36.65	9.25	9.06	9.11	8.77	-	9.13	8.95
Ti	0.07	-	0.45	0.68	0.77	0.80	-	0.70	0.73
Mn	0.04	-	0.00	0.67	0.74	0.67	-	0.62	0.64
U/РЗМ	28.77	2.91		-	-	-	29.3	-	-
O	38.13	25.75		-	-	-	70.7	-	-
Cl	28.42								

По результатам МРСА установлено, что введение в расплав хлоридов РЗМ приводит к формированию на поверхности образцов стали 12Х18Н10Т стехиометрического соединения (РЗМ)OCl. Толщина данного слоя увеличивается в ряду: CeCl<sub>3</sub> (3,4 мкм) → NdCl<sub>3</sub> (3,9 мкм) → LaCl<sub>3</sub> (7,5 мкм). При введении в расплав CeCl<sub>3</sub> наблюдается приповерхностное обеднение исследуемой стали 12Х12Н10Т по хрому.

Введение в расплав UCl<sub>3</sub> приводит к формированию на поверхности стали оксидных слоев с кристаллохимической формулой U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Значительных изменений в морфологии поверхности не наблюдается. Снижение деградации материала связано с взаимодействием трехвалентного урана с растворенным молекулярным кислородом в расплаве, тем самым снижая долю кислорода взаимодействующим с компонентами исследуемой стали.

Введение в расплав UCl<sub>4</sub> приводит к возникновению значительной межкристаллитной коррозии, равномерно распределенной по всему контуру шлифа поперечного сечения, с глубиной проникновения в среднем 25,6 мкм. Увеличение деградации материала связано с тем, что



уран (+4) может являться дополнительным окислителем, помимо молекулярного кислорода, присутствующего как в газовой, так и в солевой фазе.

### Список литературы

1. Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защита металлов (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1973, Т. 2. С. 171–209.
2. Raiman, S.S., Lee, S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. Journal of Nuclear Materials.
3. Kim S.T., Jeon S., Lee I. et al. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel. Part 1. Corrosion Science, 52. P. 1897–1904.



УДК 544.654

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ  
МОДЕЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ РЗЭ**

Д.И. Никитин\*, И.Б. Половов, О.И. Ребрин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: d.i.nikitin@urfu.ru

Электролитическое рафинирование металлизированного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в расплавленных солевых электролитах является одним из основных этапов пирохимической переработки ОЯТ. Главной задачей данной операции является отделение урана от продуктов деления (благородных металлов и редкоземельных элементов). Необходимо учитывать, что во время выполнения данной операции происходит накопление хлоридов РЗЭ в электролите, переходящих из анодной массы. Для решения поставленной задачи необходимо провести опыты по электролитическому выделению урана из модельного сплава, имитирующего отработавшее ядерное топливо. В качестве электролита используются расплавленные соли на основе эвтектической смеси  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ , которые имеют низкую температуру плавления и могут применяться в качестве основной соли для пирохимической переработки ОЯТ. К эвтектической смеси хлоридов лития и калия произвели добавки хлоридов РЗЭ, которые имитируют накопление ионов РЗЭ в электролите при многократно повторяющемся процессе электролитической переработки ОЯТ. Расчет добавок хлоридов РЗЭ в электролите осуществляли в соотношении  $\text{Nd}:\text{Ce}:\text{La}:\text{Pr}:\text{Sm}:\text{Y} = 15:10:5:5:5:1$ , их конечное содержание приведено в таблице 1.

**Таблица 1.** Добавки хлоридов РЗЭ в электролите .

Элемент	Содержание мас. % (в пересчете на металл)
Nd	0.55
Ce	0.15
La	0.09
Pr	0.09
Sm	0.09
Y	0.01

Для проведения электролитического выделения предварительно были изготовлены образцы модельного ядерного топлива (МЯТ) из сплава урана с БМ и РЗЭ (при массовом соотношении  $\text{БМ}=\text{Pd}:\text{Ru}:\text{Ag}:\text{Rh} = 25:1:3:3$ ,  $\text{РЗЭ}=\text{Nd}:\text{Ce}:\text{La}:\text{Pr}:\text{Sm}:\text{Y} = 15:10:5:5:5:1$ ). Состав модельного ядерного топлива приведен в таблице 2.

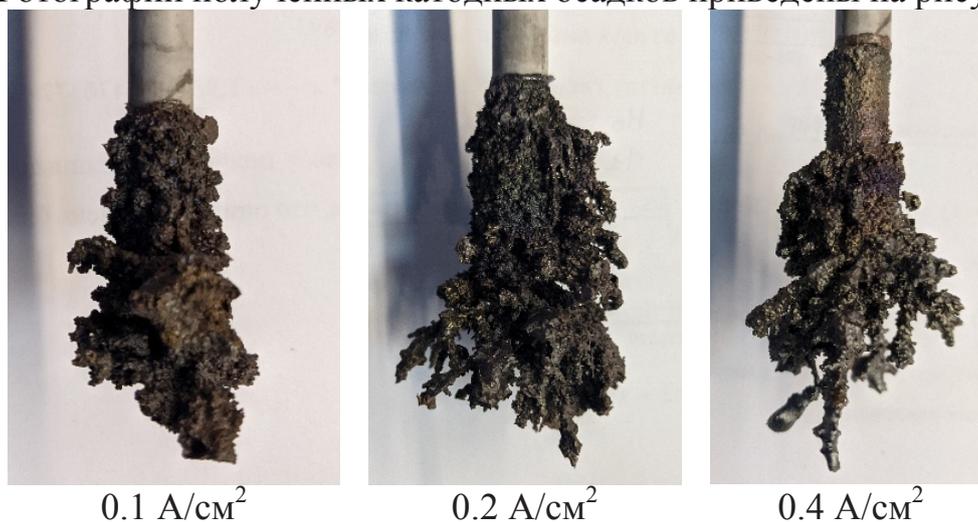


**Таблица 2.** Состав модельного ядерного топлива.

Элемент	Масса, г.	Содержание в общей массе, мас. %
U	136.930	98.641
Благородные металлы – имитаторы продуктов деления		
Pd	1.326	0.955
Ru	0.055	0.040
Rh	0.160	0.115
Ag	0.162	0.117
Сумма Pd+Ru+Rh+Ag	1.703	1.227
Редкоземельные металлы – имитаторы продуктов деления		
Nd	0.064	0.046
Ce	0.044	0.032
La	0.022	0.016
Pr	0.022	0.016
Sm	0.026	0.019
Y	0.005	0.004
Сумма Nd+Ce+La+Pr+Sm+Y	0.183	0.132

Эксперименты проводили при температуре 550 °С, содержании трихлорида урана в электролите 10.1 мас. %, а также удельном количестве пропущенного электричества 1.0 А·ч/см<sup>2</sup>.

Фотографии полученных катодных осадков приведены на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Катодные осадки, полученные в ходе электролитической переработки МЯТ при варьировании начальной катодной плотности тока.

Для оценки эффективности электролитического выделения урана, были произведены химические анализы катодных осадков, электролита, а также анодных шламов.



Анализ электролита показал, что из анода в электролит перешло: 3.4 мас. % благородных металлов, 21.3 мас. % редкоземельных металлов. Данные компоненты были обнаружены в катодном осадке. Суммарное содержание БМ в катодном осадке составило  $6.6 \cdot 10^{-4}$  мас. %, суммарное содержание РЗМ составило  $1.7 \cdot 10^{-3}$  мас. %.

С помощью рентгеновского дифрактометра был проведен качественный анализ анодных шламов, который показал наличие в шламе благородных металлов в виде отдельных металлов и интерметаллидов, кроме того, подтверждено присутствие металлических РЗМ, металлического молибдена, а также металлического урана. Появление урана в шламе связано с осыпанием катодного осадка и не растворившихся на аноде интерметаллидов урана и РЗЭ.

При электролитическом выделении урана из сплава модельного ядерного топлива на основе металлического урана с добавлением имитаторов продуктов деления БМ и РЗЭ в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ, получены катодные осадки высокой чистоты. БМ в основной массе накапливаются в анодном шламе, тем не менее происходит частичный переход серебра и палладия в электролит, что влечет за собой появление этих элементов в катодном осадке. Несмотря на присутствие в электролите ионов палладия и серебра, а также добавление в электролит хлоридов РЗЭ, накопление которых происходит при многократном проведении процесса рафинирования, данный метод позволяет достичь высоких коэффициентов очистки (по БМ свыше  $10^3$ , по РЗЭ  $10^2$ ).

### Список литературы

1. *Sangster J.* Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions / J. Sangster, A.D. Pelton // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1987. V. 16. No. 3. P. 509–561.
2. *Никитин Д.И.* Анодные процессы урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$  / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, О.И. Ребрин и др. // Расплавы. 2023. №2. С. 1–11.
3. *Strepetov K.E.* Electrochemical behavior of uranium–palladium alloys in molten eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides / K.E. Strepetov, A.A. Osipenko, V.A. Volkovich // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2466. P. 050033.
4. *Кесикопулос В.А.* Изготовление интерметаллида  $\text{UPd}_3$  и исследование его термодинамических характеристик / В.А. Кесикопулос, А.М. Потапов, А.Е. Дедюхин и др. // Сборник трудов семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Нальчик: Издательский Дом "Ажур". 2022. С. 224–226.



УДК 621.039.58:621.039.516.4

## СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КАМЕР БОЛЬШОГО ОБЪЕМА С ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРОЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

А.В. Носов<sup>1</sup>, В.А. Кислый<sup>1</sup>, И.В. Кузьмин<sup>1</sup>  
Ю.С. Мочалов<sup>2</sup>, Л.П. Суханов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО Научно-производственная фирма «Сосны», г.Дмитровград, Россия,  
office@sosny.ru

<sup>2</sup> АО «Прорыв», г.Москва, Россия, info@proryv2020.ru

Основным направлением развития атомной энергетики России является опережающий рост числа реакторов на быстрых нейтронах (РБН) и замыкание ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Предполагается, что переработка ОЯТ РБН будет осуществляться по комбинированной схеме, сочетающей пирохимическую (сухую) и гидрометаллургическую (водную) технологии. Использование пирохимической технологии позволит перерабатывать ОЯТ с малой выдержкой (один год), что существенно уменьшит масштабы хранения ОЯТ перед переработкой.

В настоящее время аппаратурно-технологическая схема пирохимического передела в составе комбинированной технологии переработки ОЯТ РБН находится в стадии экспериментальной проверки опытного оборудования и технологических процессов. Одновременно решается инженерная задача – разработка технологических радиационно-защитных камер большого объема с инертной рабочей средой высокой чистоты (далее – камер) для размещения пирохимических установок и средств их обслуживания. Оценка потребности в таких камерах применительно к проектируемому модулю (демонстрационному заводу) переработки ОЯТ РБН показала, что суммарный технологический объем таких камер может достигать нескольких тысяч кубических метров при объеме единичной камеры – до 500 м<sup>3</sup>. Производственный опыт изготовления и эксплуатации промышленных камер с требуемыми характеристиками в настоящее время практически отсутствует.

Начальным этапом разработки промышленных камер является создание и испытания макета опытной камеры с внутренним объемом около 70 м<sup>3</sup> с инертной средой высокой чистоты (аргон). Работа выполняется АО НПФ «Сосны», головным разработчиком оборудования для пирохимической технологии переработки ОЯТ РБН. Макет камеры будет введен в эксплуатацию в АО «Сибирский Химический Комбинат» (АО «СХК») Госкорпорации «Росатом». Планируется изучение особенностей и отработка режимов эксплуатации этой камеры при обеспечении высокой степени очистки внутрикамерной газовой среды



(аргон) от кислорода, азота и паров воды (не выше единиц ppm с учётом чувствительности некоторых пирохимических процессов к данным примесям и потенциальной возможности их попадания в реагирующие среды при передаче промежуточных продуктов между пирохимическими аппаратами внутри камер). В дальнейшем в камере будут проводиться испытания пирохимического оборудования.

В результате выполненной работы достигнуты следующие результаты:

1. Разработан и изготовлен опытный образец камеры с инертной атмосферой для испытаний как инженерных систем, так и испытаний размещаемых в них пирохимических аппаратов.

2. Создана экспериментальная база в АО «СХК» (испытания масштабируемых макетов пирохимических аппаратов) для отработки пирохимических процессов и оборудования с получением исходных данных, обеспечивающих создание МП ОДЭК.

3. Получен ряд данных, которые будут использованы при проектировании МП ОДЭК в части инженерии инертных камер.

Результаты данных работ будут способствовать повышению надёжности, эффективности и конкурентоспособности пирохимического передела переработки ОЯТ РБН.

### Список литературы

1. Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами / под общ. ред. проф. Е.О. Адамова. М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2020. С. 502.
2. Технология гидрометаллургической и комбинированной переработки СНУП и МОКС ОЯТ БР / А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоглазов, В.А. Кашеев и др. / Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах: материалы отраслевой конференции (11–12 октября 2018 г., Томск).
3. Суханов Л.П., Южанин А.А. Повышая градус. Вестник Атомпрома, 2022, № 6. С. 24–27.



УДК 544.58

## НЕРАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ПРИ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НИТРИДНОГО ОЯТ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

А.М. Потапов<sup>1,2\*</sup>, М.В. Ерженков<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1</sup>, Ю.С. Мочалов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>АО «ПРОРЫВ», Москва, Россия

\*e-mail: A.Potapov\_50@mail.ru

Выполнение Договора о нераспространении ядерного оружия (Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons) [1] ставит перед проектным направлением «Прорыв» ряд задач [2].

1. Обеспечить возможность переработки ОЯТ с коротким временем послереакторной выдержки.

2. Извлечь из ОЯТ 99.9% делящихся материалов, которые пойдут в новое топливо.

3. Предотвратить распространения ядерных материалов - не выделять при переработке ОЯТ плутоний в чистом виде, а только в смеси с ураном.

4. Минимизировать время потенциальной опасности для окружающей среды от образующихся высокоактивных отходов и минимизировать объем долгоживущих радиоактивных отходов, подлежащих глубинному захоронению.

5. Осуществить фракционирование продуктов деления ядерного топлива. Необходимо научиться выделять из ОЯТ  $\alpha$ -активные нуклиды америция и кюрия. Далее их нужно разделить, чтобы сразу вернуть в топливный цикл америций с целью его сжигания в реакторе, а кюрий выдержать не менее 70 лет для распада относительно короткоживущих изотопов, и только после этого оставшийся кюрий и образовавшиеся продукты распада тоже вернуть в топливный цикл.

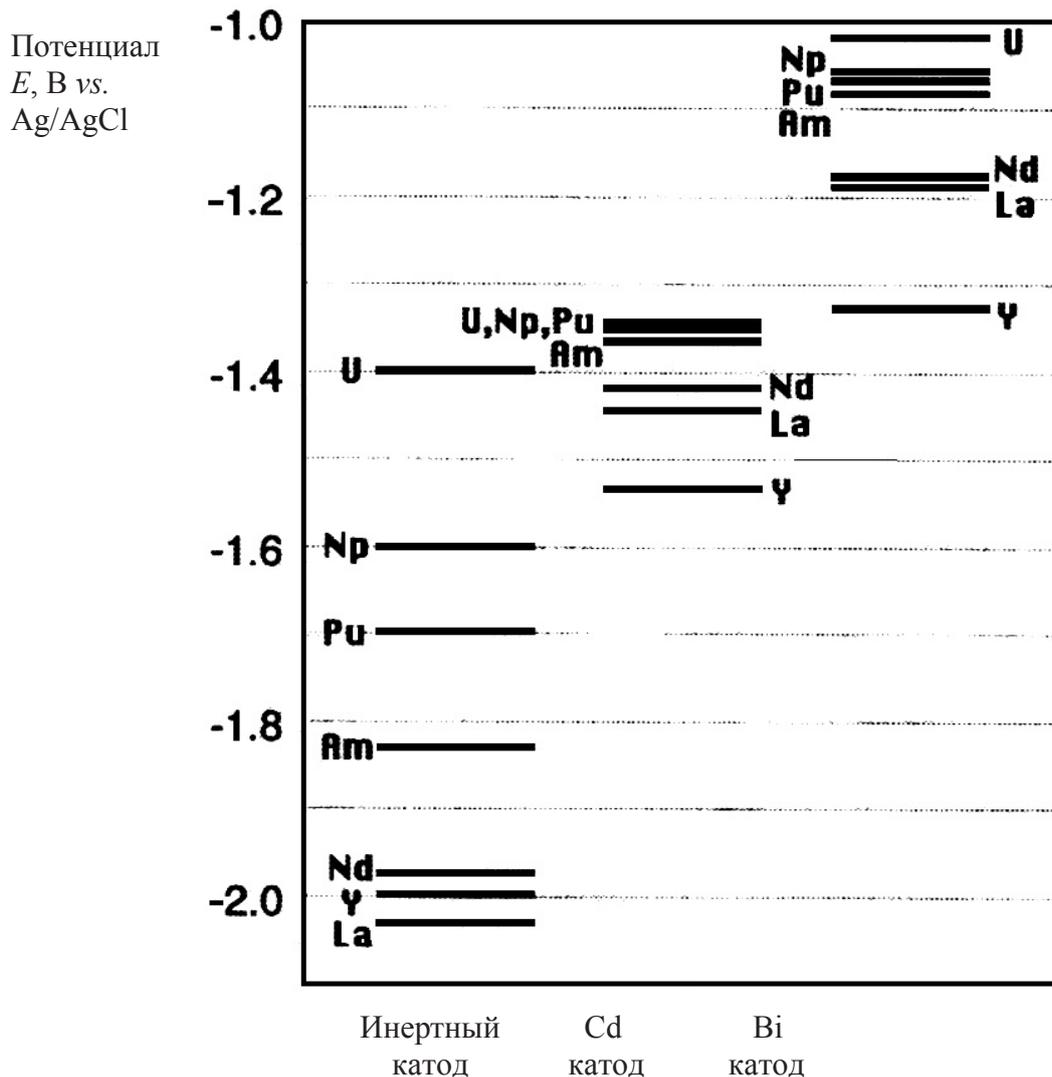
Целью настоящей работы является обзор возможностей выполнения третьего пункта - не выделять плутоний в чистом виде, а только в смеси с ураном. Или, как сформулировано в [3] выделение из ОЯТ всего плутония в виде «защищенного» продукта, который не может быть использован для создания ядерного оружия;

В качестве основной среды для переработки нитридного ОЯТ в настоящее время рассматривается эвтектика LiCl-KCl. В этой эвтектике условные стандартные потенциалы урана и плутония равны  $E^*(U^{3+}/U) = -2.568$  В [4], или  $E^*(U^{3+}/U) = -2.4533$  В [5],  $E^*(Pu^{3+}/Pu) = -2.711$  В [5] при 500 °С. Здесь и далее все потенциалы приведены относительно хлорного электрода, если не указано иное. Разница между потенциалами урана и плутония составляет 140-260 мВ.



Плутоний отрицательнее урана и, в случае равенства концентраций, будет осаждаться на катоде после урана. Для их совместного осаждения необходимо поддерживать концентрацию плутония многократно выше концентрации урана.

Другой способ - это использование жидкометаллических катодов. На рисунке 1 приведена диаграмма, на которой сопоставлены потенциалы выделения ряда элементов на инертном катоде, в жидком Cd и в жидком Bi.



**Рисунок 1.** Потенциалы выделения некоторых металлов на инертном катоде и на жидких кадмиевом и висмутовом катодах при 500 °C [6].

При использовании в качестве катодов жидких кадмия или висмута разница между потенциалами выделения U и Pu сокращается до единиц милливольт, особенно в жидком кадмии.

В докладе будут более подробно рассмотрены эти и другие способы “неразделения” урана и плутония.



### Список литературы

1. Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами / под общ. ред. проф. Е.О. Адамова. М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2020. С. 502.
2. <https://proryv2020.ru/opinion/pererabotat-i-zamknut/>
3. Обращение с отработавшим ядерным топливом. Радиохимическая переработка ОЯТ: курс лекций / составитель В.А. Андреев; Северский технологический институт НИЯУ МИФИ. Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2021. С. 166.
4. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S. et al. Electrochemical studies and analysis of 1 - 10 wt%  $UCl_3$  concentrations in molten LiCl-KCl eutectic. J.Nucl.Mat. 2014. V. 452. № 1–3. P. 389–396.
5. Shirai O., Yamana H., Arai Y. Electrochemical behavior of actinides and actinide nitrides in LiCl-KCl eutectic melts. J. Alloys Comp. 2006. V. 408–412. P. 1267–1273.
6. Inoue T., Sakamura Y. Pyrochemistry in nuclear industry. In: Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Ed. M.Gaune-Escard. 2002. P. 249–261.



УДК 541.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ

А.В. Родин<sup>\*</sup>, Л.В. Гезалян, А.М. Кошечева, А.В. Понизов  
ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,  
Москва, Россия  
<sup>\*</sup>e-mail: rodin@secnrs.ru

Одним из перспективных направлений в атомной энергетике является переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) «сухими» (неводными) технологиями [1,2], к которым относят пирохимические методы или пироэлектрохимические [3]. При пирохимической переработке ОЯТ не образуется большого количества жидких радиоактивных и вторичных отходов [4]. Однако используемое сырье и материалы, а также образующиеся продукты переработки, зачастую являются пожаровзрывоопасными и требуют особого внимания при разработке технологического и аппаратурного оформления процесса [5].

Целью данной работы является выявление «опасных» продуктов пирохимической технологии переработки ОЯТ, которые способны в случае нарушения нормальной эксплуатации привести к пожарам и взрывам, а также исследование их свойств.

В концепции пирохимической технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива (СНУП), предполагаемой к реализации на вновь сооружаемом объекте атомной энергетике на площадке АО «СХК» БРЕСТ-ОД-300, не исключено образование взрывоопасных веществ и смесей, а также возгорание самого пирофорного материала. Одним из основных показателей пожаровзрывоопасности материалов является их температура самовоспламенения [6].

К перечню потенциально пожаровзрывоопасных веществ и материалов, образующихся при пирохимической переработке ОЯТ в условиях нормальной эксплуатации, а также при возможных отклонениях от нормальной эксплуатации, можно отнести:

- порошки нитридов урана и плутония;
- восстановленные металлы;
- продукты окисления СНУП ОЯТ, способные содержать остаточное количество диоксида урана, оксидов плутония и другие пирофорные оксиды;
- стеарат цинка и продукты его радиолиза и термолиза;
- водород;



- легкие продукты деления, такие как, металлический цезий, способные интенсивно взаимодействовать с газообразным окислителем как на фильтрах, так и в вентиляции);
- металлический литий;
- фрагменты отработавших тепловыделяющих сборок в виде пыли и стружки и др.

Учитывая высокую радиоактивность данных материалов, наиболее подходящим способом определения показателей их пожаровзрывобезопасности является метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющий использовать минимальные навески образцов.

Исследования проводились на базе Экспериментального участка ФБУ «НТЦ ЯРБ» с использованием современного научно-технического оборудования. Для получения исходных данных о поведении образцов при нагревании использовался метод ДСК и термогравиметрии (ТГ), снятие термограмм материалов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter.

В настоящей работе для анализа в качестве имитатора порошка СНУП ОЯТ применяли металлические порошки тантала, циркония, магния и титана. Условия проведения экспериментов: инертная, воздушная атмосфера различного состава по кислороду, скорость сканирования составляла 1 – 10 К/мин и температуры нагрева от 30 до 1000 °С.

В результате проведенных исследований снятые термограммы порошков тантала и циркония позволили получить кинетические параметры протекания реакции, с помощью которых определили температуры воспламенения исследуемых материалов расчетным методом с использованием программного комплекса CISP.

Проведенные исследования позволили разработать перечень рекомендаций по изучению свойств потенциально пожаровзрывоопасных продуктов пирохимической переработки СНУП ОЯТ методом ДСК-ТГ для последующего их применения при работе с реальными радиоактивными средами.

### Список литературы

1. *Адамов Е.О., Мочалов Ю.С., Рачков В.И. и др.* Переработка отработавшего ядерного топлива и рециклирование ядерных материалов в двухкомпонентной ядерной энергетике // Атомная энергия, 2021, Т. 130, № 1. С. 28–34.
2. *Адамов Е.О.* Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. // Атомная энергия, 2012, Т. 112, вып. 6. С. 319–331.



3. *А.Ю. Шадрин, В.А. Кащеев, К.Н. Двоеглазов и др.* Методы переработки смешанного U-PU ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах с повышенным выгоранием и малым временем выдержки // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2016, Т.4. С. 48–60.
4. *С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Д.А. Маликов, и др.* Способ растворения некондиционного и/или отработавшего ядерного топлива. Пат. RU2400846C1. Дата публ. 27.09.2010.
5. <https://www.riatomsk.ru/article/20230126/shk-ispitaet-sposob-pirohimicheskoy-pererabotki-oyat-novogo-reaktora>.
6. НП-016-05. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ).



УДК [546.311'131:546.831.4'131]:544.623

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub>-ZrCl<sub>4</sub>

А.Б. Салюлев\*, А.М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

В процессе пирохимической переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) образуются многокомпонентные расплавленные смеси на основе эвтектики LiCl-KCl, содержащие, в том числе, UCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, CsCl и SrCl<sub>2</sub>. Данная работа является составной частью проекта по созданию базы данных таких расплавов и по разработке методики расчёта электропроводности смесей произвольного состава. Сведения по электропроводности растворов ZrCl<sub>4</sub> в расплавленных хлоридах щелочных металлов нужны также для совершенствования технологии электроосаждения и электрорафинирования циркония.

Необходимо учитывать, что растворы легколетучего ZrCl<sub>4</sub> в расплавленных хлоридах щелочных металлов в широких интервалах температур и концентраций имеют высокие давления паров. Поэтому для практического использования приемлемыми остаются только по две концентрационные области в каждой бинарной системе MCl-ZrCl<sub>4</sub> (M – щелочной металл), с 0–33 и 55–75 мол. % ZrCl<sub>4</sub>, в которых давление насыщенных паров тетрахлорида ниже атмосферного [1].

Ранее нами был проведен цикл экспериментальных работ по исследованию электропроводности легкоплавких и высокотемпературных расплавленных смесей MCl-ZrCl<sub>4</sub> (M = Cs, K, Rb, Na, Li) в указанных областях для нескольких бинарных и тройных солевых систем [2–5].

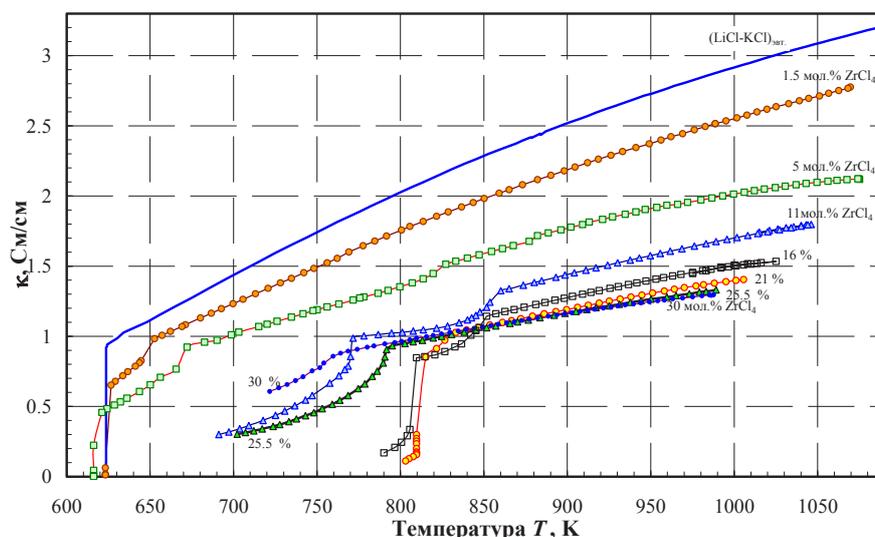
Использование низкоплавкого растворителя, каковым является расплав эвтектики LiCl-KCl, позволяет существенно (на сотни градусов) расширить диапазон существования расплавленных смесей MCl-ZrCl<sub>4</sub> с 0–33 мол. % ZrCl<sub>4</sub> в сторону более низких температур (и давлений насыщенных паров легколетучего тетрахлорида над смесями), что может дать дополнительные преимущества при проведении ряда технологических процессов.

В настоящей работе нами впервые измерена электропроводность расплавленных смесей (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub>-ZrCl<sub>4</sub> в диапазоне концентраций 0–30 мол. % ZrCl<sub>4</sub> в широком диапазоне температур (652–1075 К). Измерения проводили с использованием моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц в кварцевой ячейке капиллярного типа специальной конструкции [6] с платиновыми электродами. Постоянная ячеек была в

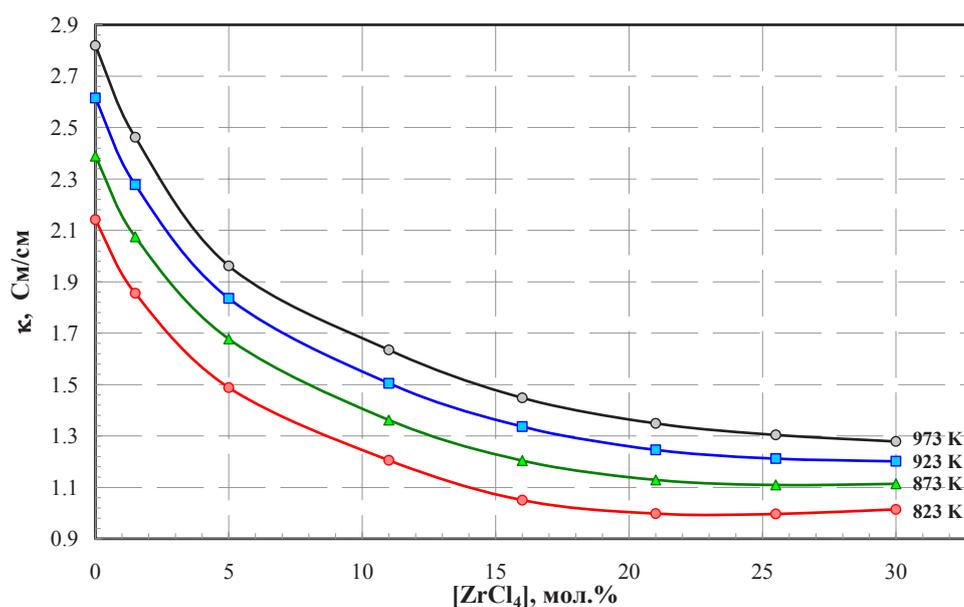


пределах  $97.2 - 94.6 \text{ см}^{-1}$  (калибровка по расплаву чистой эвтектики  $\text{LiCl-KCl}$ ). Температуру расплава фиксировали Pt/Pt-Rh термопарой. Более подробное описание кондуктометрической ячейки, методик подготовки солей и измерений электропроводности уже приводилось [2–6].

Установлено, что электропроводность ионных расплавов  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$  в условиях наших измерений изменяется в пределах от 0.9 до 2.8 См/см, возрастая при повышении температуры в результате увеличения подвижности ионов и при понижении концентрации  $\text{ZrCl}_4$ , как это можно видеть, например, на рис. 1, 2.



**Рисунок 1.** Электропроводность расплавленных и гетерогенных (расплав + твердая фаза) смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$ .



**Рисунок 2.** Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$ .



Верхние (высокотемпературные) участки политерм на рис. 1 соответствуют электропроводности гомогенных расплавленных смесей. Изломы на политермах при понижении температуры расплава отвечают точкам выделения твердой фазы.

Известно, что в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов тетрахлорид циркония ионизируется и при его содержаниях до 33 мол. %, находится в составе прочных комплексных анионов  $ZrCl_6^{2-}$  [7, 8]. По мере повышения концентрации  $ZrCl_4$  увеличивается и концентрация относительно мало подвижных группировок  $ZrCl_6^{2-}$ , содержащих 6 ионов хлора, сильно связанных с катионом четырехвалентного циркония. Это приводит к уменьшению концентрации основных носителей тока:  $K^+$ ,  $Li^+$  и подвижных ионов  $Cl^-$ . В результате - электропроводность расплавов должна снижаться, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2).

Обнаружено, что электропроводность расплавленных смесей  $(LiCl-KCl)_{эвт.}-ZrCl_4$  (0.9–2.8 См/см) близка по своей величине с электропроводностью исследованных нами ранее высокотемпературных расплавов  $ZrCl_4$  той же концентрации с хлоридами различных щелочных металлов (0.6–3.5 См/см) [4, 5]. Однако она значительно выше, чем у легкоплавких расплавленных смесей тетрахлорида циркония с хлоридами щелочных металлов [2, 3]. Удельная электропроводность этих расплавов с большей концентрацией  $ZrCl_4$  (55–75 мол. %) находится в пределах 0.1–0.5 См/см.

Полученные экспериментальные результаты обсуждаются с учетом имеющихся спектроскопических данных по структуре расплавов различных концентраций  $ZrCl_4$ . Впервые построена линия ликвидуса в квазибинарной системе  $(LiCl-KCl)_{эвт.} - ZrCl_4$ .

### Список литературы

1. *Металлургия циркония и гафния*: Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: *Металлургия*, 1979. С. 208.
2. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2014. V. 2014. P. 659–663.
3. Salyulev A.B., Potapov A.M. // *Z. Naturforsch.* 2018. V. 73a. P. 259–263.
4. Salyulev A.B., Potapov A.M. // *Z. Naturforsch.* 2019. V. 74a. P. 925–930.
5. Salyulev A.B., Potapov A.M. // *Z. Naturforsch.* 2022. V. 77a. P. 941–948.
6. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2017. V. 2017. P. 95–99.
7. Okamoto Y., Motohashi H. // *Z. Naturforsch.* 2002. V. 57a. P. 277–280.
8. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 3881–3884.



УДК [546.311'131:546. 815'131]: 544.623

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub>– PbCl<sub>2</sub>

А.Б. Салюлев<sup>1</sup>, А.М. Потапов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: A.Potapov\_50@mail.ru

В настоящее время наиболее вероятной средой для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) выбрана эвтектика LiCl–KCl. При такой переработке расплавы (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>– PbCl<sub>2</sub> могут быть использованы в качестве реакционной среды для проведения процессов «мягкого хлорирования», а также для электролитического выделения и рафинирования металлического свинца и его сплавов.

Реальное ОЯТ содержит много элементов и при их растворении в LiCl–KCl образуются сложные многокомпонентные смеси. В литературе отсутствуют какие-либо данные по электропроводности таких сложных смесей. Измерить электропроводность всевозможных многокомпонентных смесей практически нереальная задача. Поэтому имеется необходимость разработки методики оценки электропроводности смесей на основе знания электропроводности индивидуальных компонентов. Электропроводность резко неаддитивное свойство, поэтому в качестве компонентов расплава рационально выбрать не отдельные соли, а бинарные смеси, например LiCl–KCl–CdCl<sub>2</sub> [1], LiCl–KCl–UCl<sub>3</sub> [2], LiCl–KCl–SrCl<sub>2</sub> [3] в которых неаддитивность уже в значительной степени учтена. Настоящая работа является прямым продолжением работ по созданию базы данных таких расплавов.

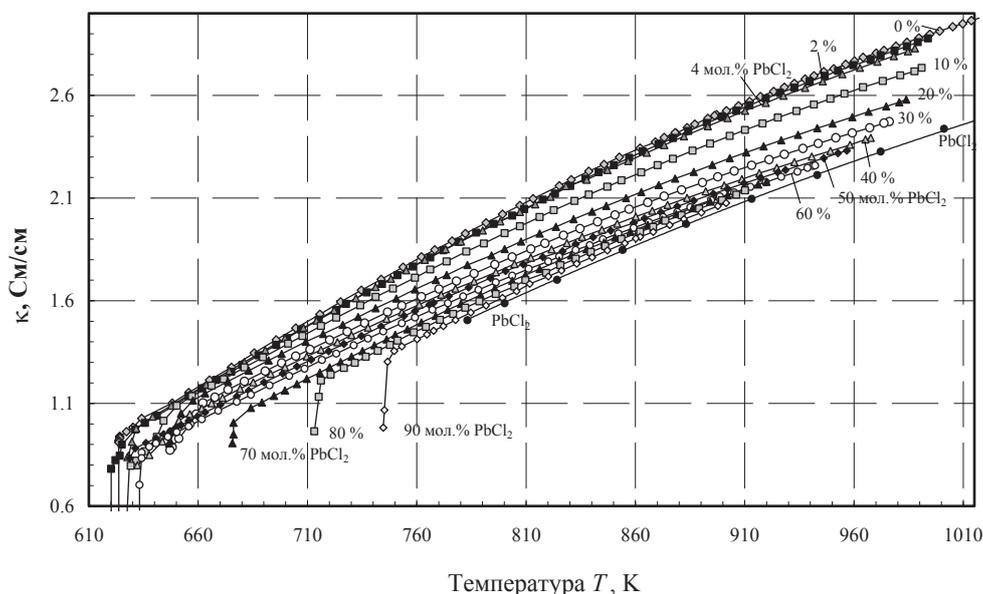
Электропроводность расплавленных смесей (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>– PbCl<sub>2</sub> тринадцати различных составов была изучена во всём диапазоне концентраций PbCl<sub>2</sub> и в интервале температур 631–994 К (358–721°C) в кварцевой ячейке классического U-образного типа с платиновыми электродами. Исследования при ещё более высоких температурах не проводили для снижения испарения легколетучего дихлорида свинца и связанного с этим изменения состава расплавленных смесей в ходе измерений их электропроводности. На рис. 1 показаны первичные данные.

Концентрационная зависимость изучена с интервалом 10 мол.% PbCl<sub>2</sub>, а при концентрации PbCl<sub>2</sub> менее 10 мол.%, даже чаще. Во всех случаях удельная электропроводность плавно увеличивается с ростом температуры и уменьшением концентрации PbCl<sub>2</sub>.

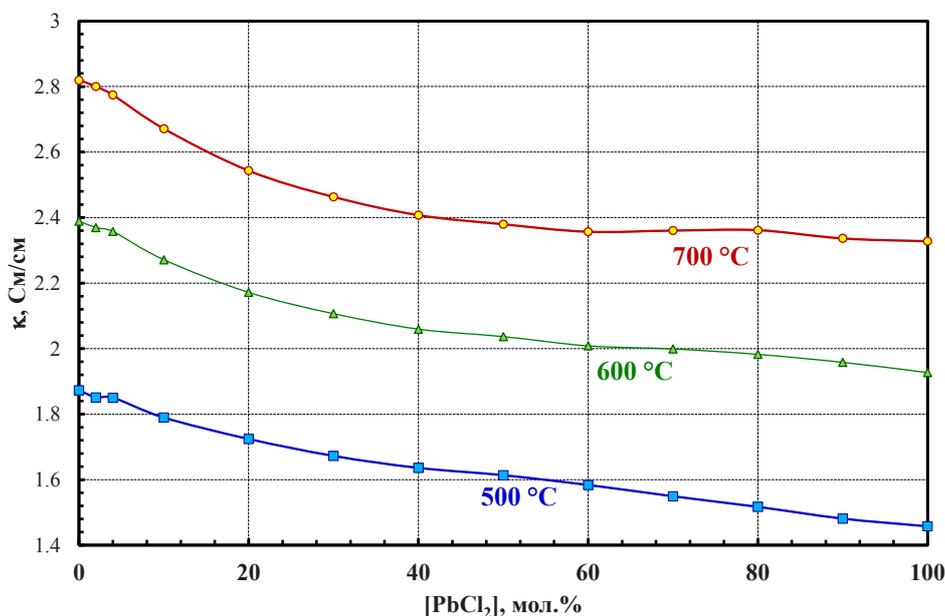
На рис. 2 приведены изотермы электропроводности расплавленных смесей (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>– PbCl<sub>2</sub>. При постоянной температуре удельная



электропроводность уменьшается с ростом концентрации  $\text{PbCl}_2$ . Например, при 800 К электропроводность уменьшается от 2.02 См/см ( $\text{LiCl-KCl}$ ) до 1.59 См/см ( $\text{PbCl}_2$ ). Её отклонения от аддитивного хода не превышают 3.5% (при 750 К) – 8% (при 950 К) с расположением максимума отклонений вблизи 30–40 мол. %  $\text{PbCl}_2$ .



**Рисунок 1.** Политермы удельной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PbCl}_2$ .



**Рисунок 2.** Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PbCl}_2$ .

Плотность расплавов  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PbCl}_2$  была рассчитана по данным [4]. В этой статье измерена плотность в тройной системе  $\text{LiCl} -$



$\text{KCl-PbCl}_2$ . Ни одна из экспериментальных точек не лежит на разрезе  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ . Чтобы оценить плотность квазибинарных смесей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  результаты аппроксимировали двухпараметрической функцией:

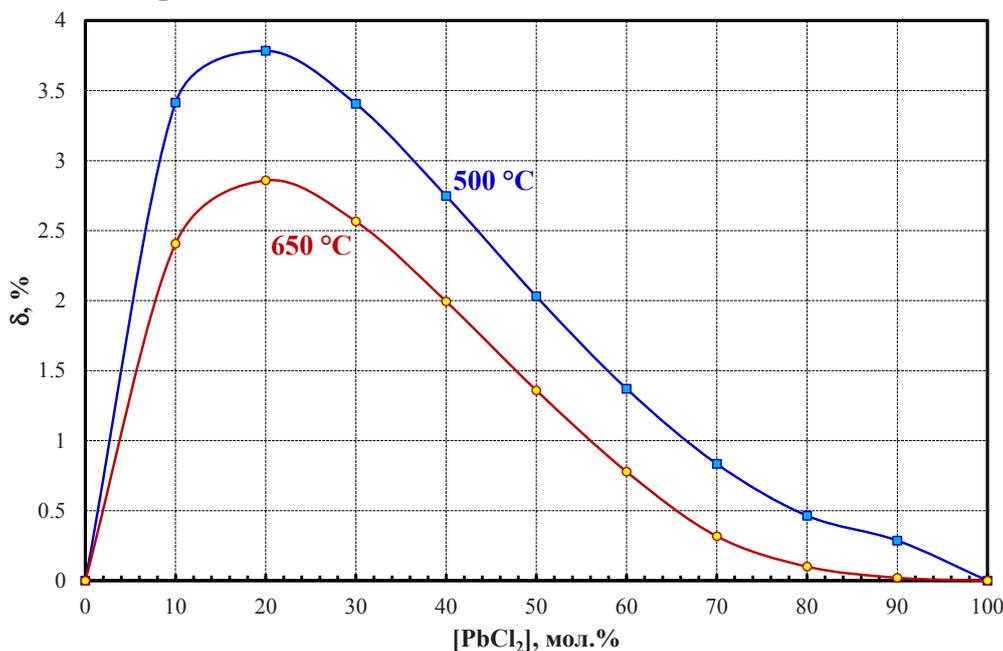
$$d = a_0 + a \cdot [\text{LiCl}] + b \cdot [\text{KCl}] + c \cdot [\text{LiCl}]^2 + d \cdot [\text{KCl}]^2 + f \cdot [\text{LiCl}] \cdot [\text{KCl}], \quad (1)$$

где  $d$  – плотность смеси  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ ;

$[\text{LiCl}]$ ,  $[\text{KCl}]$  - концентрации  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$ , мол.%, соответственно;

$a, b, c, d, f$  – эмпирические коэффициенты.

С использованием полученных данных по плотности, был рассчитан мольный объём квазибинарных смесей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ . Относительные отклонения мольных объёмов квазибинарных смесей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  от аддитивных значений показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, максимальные отклонения наблюдаются при концентрации  $[\text{PbCl}_2] = 20$  мол.%. Отклонения уменьшаются с ростом температуры. Система становится более идеальной. При  $500^\circ\text{C}$  отклонения составляют около 3.8%, а при  $650^\circ\text{C} \sim 2.9\%$ .



**Рисунок 3.** Относительные отклонения мольных объёмов квазибинарных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{PbCl}_2$  от аддитивных значений.

Молярную электропроводность ( $\Lambda$ ) рассчитывали по формуле (2):

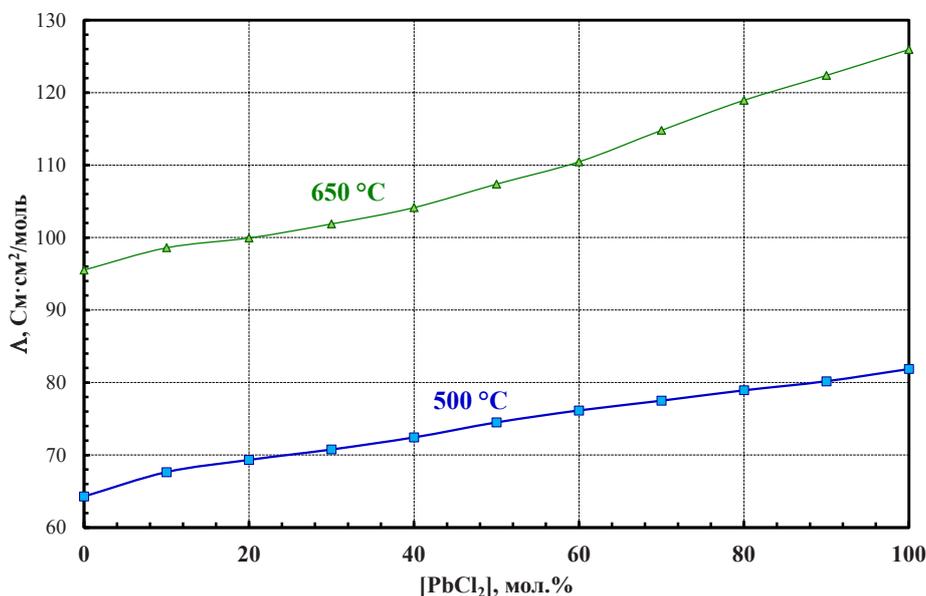
$$\Lambda = \kappa \cdot V_m, \quad (2)$$

где  $\kappa$  - удельная электропроводность;  $V_m$  - мольный объём смеси.

На рис. 4 приведены изотермы молярной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{PbCl}_2$ . Молярная



электропроводность увеличивается с ростом температуры и концентрации  $\text{PbCl}_2$ .



**Рисунок 4.** Изотермы молярной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PbCl}_2$ .

При добавлении  $\text{PbCl}_2$  в расплав  $\text{LiCl-KCl}$ , катион  $\text{Pb}^{2+}$  образует с анионами хлора комплексные группировки преимущественно типа  $\text{Pb}_n\text{Cl}_{3n}^{n-}$  ( $n \leq 4$ ) [5], несколько более прочные, чем комплексы  $\text{LiCl}_n^{(n-1)-}$  ( $n \approx 4$ ). Однако разница ионных моментов катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  невелика. Относительно свободные и подвижные ионы  $\text{K}^+$  находятся во второй координационной сфере. Политермы молярной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PbCl}_2$  почти прямолинейны во всем концентрационном интервале (рис. 4), что также указывает на довольно слабое взаимодействие в системе.

#### Список литературы

1. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V. et al // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V. et al // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 257. P. 510–515.
3. Salyulev A., Potapov A. // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. V. 66. P. 4563–4571.
4. Gutierrez A., Toguri J.M. // *J. Chem. Eng. Data*. 1982. V. 27. P. 109–113.
5. Dracopoulos V., Kastrissios D.Th., Papatheodorou G.N. // *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 619–625.



## МАНИПУЛЯТОРЫ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫЕ В АО НПФ «СОСНЫ»

А.А. Самсонов\*, М.В. Табеев  
АО НПФ «Сосны», Димитровград, Россия  
\*e-mail: office@sosny.ru

В настоящее время одним из основных направлений атомной промышленности России является увеличение производственных мощностей по переработке ОЯТ, в том числе и реализация переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах (РБН) по комбинированной схеме, включающей пирохимическую технологию.

Технологии переработки ОЯТ содержат большое количество транспортно-технологических операций, для выполнения которых требуются различные технические средства, такие как: перегрузочные и захватные устройства, дистанционно управляемые манипуляторы и робототехнические комплексы, процесс проектирования и изготовления которых представляет собой сложную многофакторную задачу. Применение в технологиях переработки ОЯТ дистанционно управляемой техники позволяет решить задачу радиационной защиты персонала от воздействия ионизирующего излучения при реализации технологических процессов, что является одной из важнейших задач в атомной промышленности.

В указанном варианте использования дистанционно управляемых манипуляторов и робототехнические комплексы важнейшим моментом, определяющим, зачастую, возможность решения поставленной задачи дистанционного обращения с ОЯТ, является проблема соответствия технических характеристик манипуляторов специфическим запросам решаемой производственной задачи. В условиях повышающихся требований к качеству и характеристикам проектируемых изделий перед разработчиками и изготовителями, дистанционно управляемых манипуляторов и робототехнических комплексов стоят задачи создания различных конструкций, что позволит эффективно решать задачи по обращению с ОЯТ.

Одновременно решается инженерная задача – разработка дистанционно управляемых манипуляторов для радиационно-защитных камер большого объема с инертной рабочей средой высокой чистоты для размещения пирохимических установок.

В результате выполненной работы достигнуты следующие результаты:

1. Разработаны и поставляются заказчикам силовые манипуляторы серии МСМ. Технические характеристики: номинальная грузоподъемность манипулятора при использовании крюка телескопического механизма 990 кг; номинальная грузоподъемность



электромеханической руки, вытянутой в горизонтальное положение 100 кг; длина руки в вытянутом состоянии 1575 мм.

2. Разработаны и поставляются заказчикам электромеханические копирующие манипуляторы серии МЭМК. Технические характеристики: грузоподъемность на максимальном вылете руки 10 кг; количество осей (степеней) свободы 6; погрешность позиционирования манипулятора на полном вылете  $\pm 5$  мм.

3. Разработан и проходит испытания копирующий манипулятор МК-20-80. Технические характеристики: нагрузка на захват, не более 20 кг; грузоподъемность, не более 80 кг.

4. Выполнены перспективные разработки, включающие манипулятор мостового типа «легкой» серии и шестиосевой манипулятор-робот. Технические характеристики манипулятора мостового типа «легкой» серии: грузоподъемность на максимальном вылете руки 20 кг; ход механизма вертикального перемещения 500 мм. Технические характеристики шестиосевого манипулятора-робота: номинальная грузоподъемность, не менее 12 кг; количество осей (степеней) свободы 6; погрешность повторения программной позиции, не более  $\pm 2$  мм.

5. Получен ряд данных, которые будут использованы при проектировании дистанционно управляемого оборудования радиационно-защитных камер.

Результаты данных работ будут способствовать повышению безопасности, эффективности и конкурентоспособности технологий по переработки ОЯТ.



УДК 54.03

## ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ФТОРИДНЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

О.Ю. Ткачева\*, А.В. Руденко, А.А. Катаев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: o.tkacheva@ihete.uran.ru

В качестве сред, обеспечивающих работу жидкосолевых атомных реакторов (ЖСР), рассматриваются расплавы на основе фторидов щелочных металлов: эвтектики LiF-NaF-KF (FLiNaK), LiF-BeF<sub>2</sub> (FLiBe), KF-ZrF<sub>4</sub> (FKZr) и др., характеризующиеся оптимальными теплофизическими, нейтронно-физическими и физико-химическими свойствами. Эвтектические составы перспективны для использования в качестве теплоносителя: они имеют наименьшую температуру ликвидуса системы и обеспечивают однородность свойств расплава при эксплуатации реактора. К топливной соли предъявляются дополнительные требования, основным из которых является достаточная растворимость в расплаве делящихся материалов и продуктов деления при сохранении приемлемых изменений теплофизических свойств. Массо- и теплоперенос, гидродинамические свойства такие, как вязкость необходимо учитывать при рабочих температурах реактора, чтобы свести к минимуму возможные осложнения при его функционировании и циркуляции расплава.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований динамической вязкости расплавленных эвтектик FLiBe и FLiNaK с добавками до 15 мол.% фторидов РЗМ (NdF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>), и расчет кинематической вязкости (на примере системы FLiNaK+NdF<sub>3</sub>) в интервале рабочих температур ЖСР 600-700 °С.

Для измерения динамической вязкости фторидных расплавов использовали высокотемпературный ротационный реометр FRS-1600 (Anton Paar). Исследуемый расплав находился между двумя графитовыми цилиндрами в малом зазоре. Измерения вязкости расплавов проводили в атмосфере инертного газа при постоянной температуре, либо по заданной программе охлаждения расплава в динамическом режиме. Условия ламинарного движения расплава определяли по кривым вязкости, полученным при постоянной температуре. В динамическом режиме вязкость расплавов измеряли при скорости сдвига 11 с<sup>-1</sup>.

Динамическая вязкость расплавов FLiBe и FLiNaK в температурном интервале от ликвидуса до 750 °С хорошо согласуется (в пределах 7-10%) с наиболее надежными литературными данными [1, 2].



Изменение динамической вязкости расплавов FLiNaK, FLiNaK с добавкой 15 мол.% фторидов РЗМ, а также 0,66LiF-BeF<sub>2</sub> (FLiBe) и 0,73LiF-BeF<sub>2</sub> в температурном интервале 600-700 °С представлена на рисунке 1, из которого следует, что динамическая вязкость расплава FLiBe более, чем в 2 раза превышает вязкость FLiNaK. При этом, повышение температуры на 100 градусов способствует уменьшению вязкости обеих эвтектик FLiBe и FLiNaK в 1,5 раза. Однако, даже небольшое увеличение доли LiF в расплаве LiF-BeF<sub>2</sub> существенно понижает его вязкость.

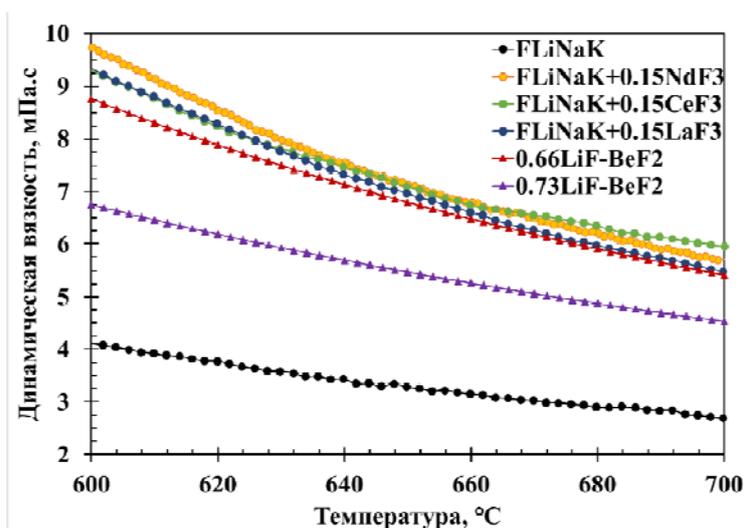


Рисунок 1. Динамическая вязкость фторидных расплавов.

Замена катиона металла РЗМ незначительно сказывается на изменение вязкости систем FLiNaK+фторид РЗМ (рисунок 2). Можно отметить меньшие величины вязкости FLiNaK+LaF<sub>3</sub>, однако дисперсия данных лежит в пределах 5%.

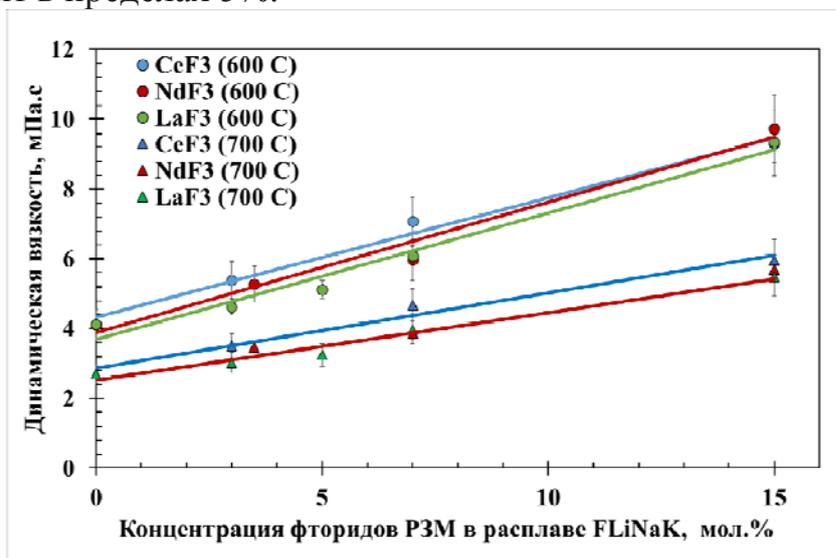


Рисунок 2. Влияние концентрации фторидов РЗМ на вязкость расплавленной смеси FLiNaK+фторид РЗМ.



На основании полученных данных по динамической вязкости ( $\eta$ ) и имеющихся экспериментальных данных по плотности ( $\rho$ ) системы FLiNaK+NdF<sub>3</sub> была рассчитана кинематическая вязкость ( $\nu$ ) по уравнению:

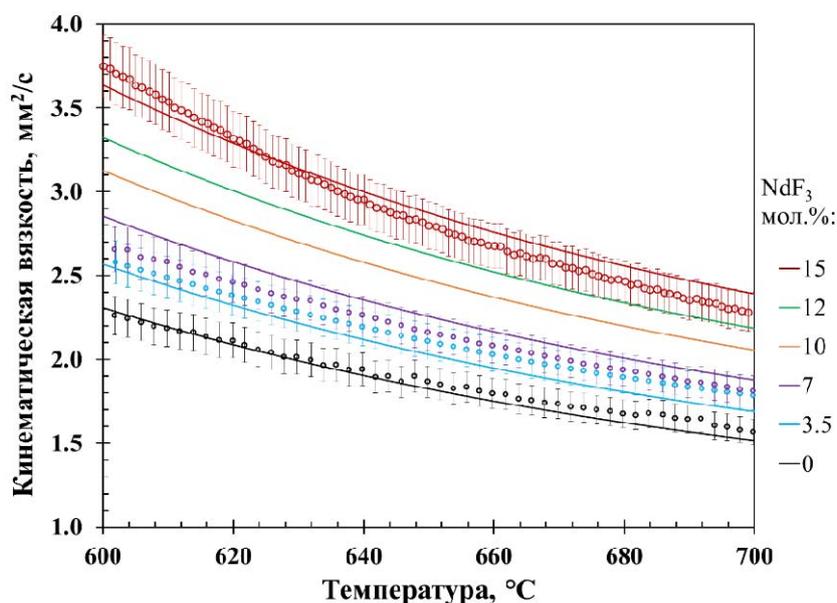
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1)$$

Результаты расчета для составов с содержанием NdF<sub>3</sub> 0, 3.5, 7 и 15 мол.% в области температур 600-700 °С приведены на рисунке 3 в виде символов-точек.

Для прогнозирования и оценочного расчета кинематической вязкости расплава FLiNaK+NdF<sub>3</sub> в широких температурном и концентрационном интервалах было получено математическое уравнение статистическим методом регрессионного анализа (пакет программ Origin (Graphing & Analysis)). Полученное регрессионное уравнение зависимости кинематической вязкости расплава FLiNaK+NdF<sub>3</sub> от состава и температуры имеет следующий вид:

$$\nu = \exp(13.25 + 0.03 \cdot X - 0.023 \cdot T + 1.03 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \quad (2)$$

где  $X$  – концентрация NdF<sub>3</sub> (мол.%),  $T$  – температура (К). Уравнение справедливо для области концентраций NdF<sub>3</sub> 0–15 мол.% в интервале температур 500-750 °С. Результаты расчетов кинематической вязкости по регрессионному уравнению (2) в интервале рабочих температур 600-700 °С приведены на рисунке 3 в виде сплошных линий.



**Рисунок 3.** Кинематическая вязкость расплава FLiNaK+NdF<sub>3</sub>: точки – расчет по уравнению (1); линии – расчет по уравнению (2).



Сравнение значений кинематической вязкости расплава  $\text{FLiNaK}+\text{NdF}_3$ , полученных на основании экспериментальных данных по уравнению (1), и рассчитанных по математическому модельному уравнению (2) показало, что средний процент отклонения расчётной величины вязкости от экспериментальной не превышает 5%.

#### Список литературы

1. Rudenko A.V., Kataev A.A., Tkacheva O.Yu. // *Materials*. 2022. V. 15. P. 4884-4889.
2. Tkacheva O. Yu., Rudenko A. V., Kataev A. A. et al // *Metallurgical Nonferrous Metals*. V. 63. P. 276–283.



УДК 546.681:544.653.22:621.357.13

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГАЛЛИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.В. Токарев\*, В.А. Волкович

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: olegtokarev1999@gmail.com

Одним из перспективных направлений развития ядерной энергетики является повышение эффективности использования делящихся материалов за счёт перехода к короткозамкнутому ядерному топливному циклу. Данный метод предполагает выделение неизрасходованного урана и вновь образовавшихся делящихся материалов, включая плутоний, в процессе переработки маловыдержанного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Выделение компонентов ядерного топлива с последующей рефабрикацией позволяет снизить потребность в свежедобываемом уране и в то же время сократить количество радиоактивных веществ, которые, в противном случае, были бы направлены на захоронение [1].

Следует отметить, что замкнутый ядерный топливный цикл может быть одним из ключевых аспектов перехода к более устойчивой и экологически чистой энергетике. Это связано с тем, что использование делящихся материалов в замкнутом цикле позволяет получить гораздо больше энергии из одной единицы урана, чем при использовании традиционного открытого цикла. Более того, селекция продуктов деления позволит извлекать ценные продукты деления или изотопы, что может значительно улучшить экономическую эффективность данного процесса.

На сегодняшний день наиболее распространенным методом промышленной переработки ОЯТ является метод жидкостной экстракции [2]. Однако, несмотря на его эффективность, данный метод имеет недостатки в виде большого времени выдержки ОЯТ после выгрузки из реактора перед направлением на переработку. Это связано с тем, что из-за подверженности воды и органических экстрагентов радиолизу время выдержки должно составлять не менее 3 лет, а на практике его длительность может достигать 7–10 лет. Экономически же необходимо, чтобы время выдержки ОЯТ перед переработкой не превышало 6 месяцев, но при выполнении этого условия ОЯТ сохраняет очень высокую удельную активность (около  $10^{19}$  Бк/т). Таким образом, экономическая необходимость перехода от простого замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) к короткому замкнутому ядерному топливному циклу делает невозможным использования водных методов переработки.



Одним из альтернативных подходов к переработке ОЯТ является использование неводных процессов, в том числе процессов, в которых в качестве рабочих сред выступают расплавы солей или металлов. Данные среды обладают очень высокой радиационной стойкостью и не содержат замедлителей нейтронов, что позволяет работать с очень концентрированными по делящимся материалам системами.

Перспективным методом переработки ОЯТ, основанным на неводных процессах и позволяющим более полно извлекать ценные компоненты из отработанного ядерного топлива, является селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». Данный метод разделения компонентов проводится за счет обменных окислительно-восстановительных реакций или при наложении внешнего потенциала (электролизом). Рабочая среда (жидкий металл или же сплав) является в данном случае электродом. Одним из жидкометаллических электродов, позволяющих проводить разделение делящихся материалов и близких к ним по электрохимическим свойствам продуктов деления, является металлический галлий или же сплавы на его основе [3]. Электрохимическая основа данного метода переработки выдвигает требование к обладанию достоверной информацией об электрохимических свойствах всех элементов, участвующих в процессе, в том числе и компонентов металлических сплавов, включая галлий. Сложность изучения его электрохимического поведения в хлоридных расплавленных электролитах заключается в том, что в равновесии с металлом в расплаве одновременно присутствуют ионы галлия двух степеней окисления [4]. При этом в системе возможно протекание одновременно трех окислительно-восстановительных процессов:  $Ga/Ga^+$ ,  $Ga/Ga^{3+}$ ,  $Ga^+/Ga^{3+}$  [5].

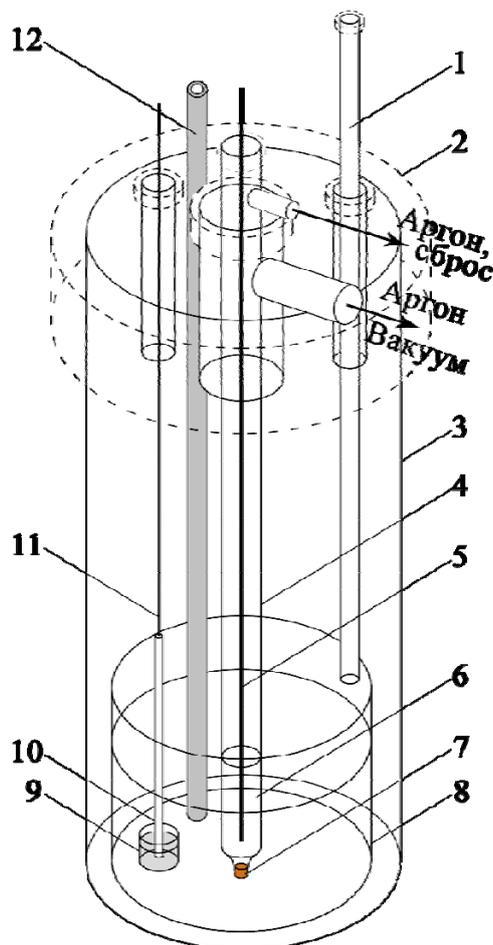
Целью данной работы являлось исследование процессов анодного растворения галлия и определение соотношения различных валентных форм галлия, образующихся в расплаве. В качестве расплавленных хлоридных электролитов были выбраны две эвтектические смеси,  $3LiCl-2KCl$  и  $6NaCl-9KCl-5CsCl$ , как представляющие интерес для практического использования в пирохимических технологиях переработки ОЯТ [3]. В ходе экспериментов определяли убыль массы металлического галлиевого анода после пропускания через систему электрического тока.

Исходные эвтектические смеси хлоридов щелочных металлов готовили сплавлением предварительно просушенных индивидуальных солей, с последующим барботированием расплавов хлористым водородом или смесью хлора и хлористого водорода.

Эксперименты производили в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT



302N. Количество пропущенного электричества во всех экспериментах составляло 600 Кл. Измерения проводили при различной плотности анодного тока в температурном интервале 550–750 °С. Принципиальная конструкция использованных электрохимических ячеек схематически представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Экспериментальная ячейка для проведения электрохимических измерений.

1 – кварцевый капилляр для пробоотбора; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – кварцевая ячейка; 4 – чехол противэлектрод; 5 – токоподвод рабочего электрода (W); 6 – соль растворитель +  $PbCl_2$ ; 7 – диафрагма из асбеста; 8 – тигель из оксида алюминия с солью растворителем; 9 – тигель ( $BeO$ ) с размещенным внутри Ga; 10 – чехол для токоподвода рабочего электрода ( $Al_2O_3$ ); 11 – токоподвод рабочего электрода (W); 12 – чехол для термопары ( $Al_2O_3$ )

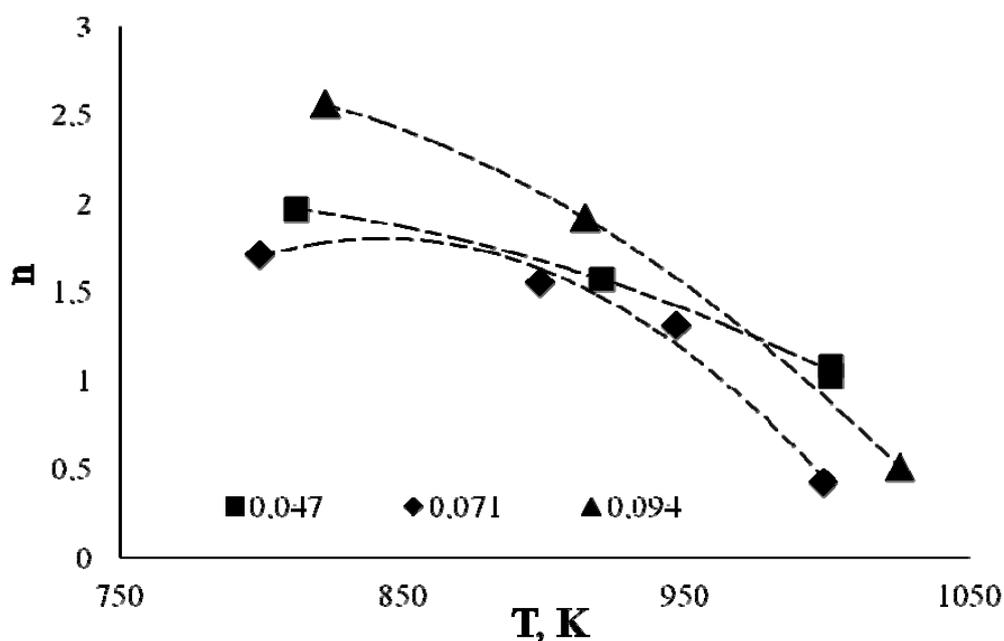
В результате по экспериментально полученным зависимостям количества растворенного на аноде металла и количества пропущенного через систему электричества были рассчитаны соотношения концентраций ионов галлия различных степеней окисления, перешедшие в электролит, и оценено влияние температуры и плотности



тока на преимущественное образование тех или иных валентных форм галлия. Примеры результатов полученных в расплавах на основе эвтектической смеси  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$  представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

**Таблица 1.** Анодное растворение галлия в расплавах на основе эвтектической смеси  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ .

$j$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$T$ , $\text{K}$	$m_{\text{Ga}0}$ , $\text{г}$	$m_{\text{Ga}конт}$ , $\text{г}$	$\Delta m_{\text{Ga}}$ , $\text{г}$	$n$ , $\bar{e}$	$\text{Ga}^{3+}$ , %	$\text{Ga}^+$ , %
0,047	812	3,1433	2,9231	0,2202	1,97	48	52
	920	3,1987	2,9229	0,2758	1,57	29	71
	1001	3,6203	3,2183	0,402	1,08	4	96
	1001	3,7702	3,3477	0,4225	1,03	1	99
0,071	799	2,6415	2,3882	0,2533	1,71	36	64
	898	2,7610	2,4824	0,2786	1,56	28	72
	946	3,3584	3,0271	0,3313	1,31	15	85
	998	2,7593	1,7375	1,0218	0,42		
0,094	822	3,3518	3,1825	0,1693	2,56	78	22
	914	3,8233	3,5972	0,2261	1,92	46	54
	1025	3,9260	3,0816	0,8444	0,51		



**Рисунок 2.** Влияние температуры и анодной плотности тока на среднюю степень окисления ионов галлия, переходящих в расплав в процессе анодного растворения металла. Значения плотности тока ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) указаны на рисунке для каждого набора данных.



### Список литературы

1. *Васин Б.Д., Волкович В.А.* Неводные методы переработки облученного ядерного топлива. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009.
2. *Бекман И.Н.* Радиохимия. Т. 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность. М.: Юрайт, 2020.
3. *Volkovich V.A., Maltsev D.S., Raguzina E.V. et al* / J. Alloys Comp. 2019. V. 787. P. 367–378.
4. *Усов П.М., Салтыкова Е.А.* // Расплавы, 1987, Том 1, Вып 3. С. 110–113.
5. *Tokarev O.V., Volkovich V.A., Ryzhov A.A. et al* // ECS Transactions. 2022. Vol. 109. Iss. 14. P. 197–204.



УДК 546.831'681+544.635+536.777

## АКТИВНОСТЬ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

В.А. Волкович<sup>1,2\*</sup>, М.Н. Новикова<sup>1</sup>, А.В. Яковлев<sup>1</sup>, А.В. Шак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Пирохимические и пироэлектрохимические технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) привлекают всё большее внимание в качестве возможных альтернатив существующему экстракционному процессу. Из-за ограниченной радиационной стойкости воды и органических экстрагентов, пурекс-процесс не может быть использован для переработки маловыдержанного ОЯТ. Присутствие замедлителей нейтронов затрудняет обеспечение ядерной безопасности при переработке ОЯТ с большой глубиной выгорания и/или высоким содержанием плутония. Неводные технологии лишены подобных недостатков и особенно привлекательны для переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, где не требуется достигать высоких коэффициентов очистки делящихся материалов (ДМ) от продуктов деления (ПД). Одним из возможных путей разделения ДМ и ПД является селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». В качестве основы жидких сплавов могут быть использованы легкоплавкие металлы, которые могут выступать в роли экстрагентов при восстановительной экстракции или жидких электродов при электролизе [1].

Сплавы на основе галлия и его смесей с другими металлами могут быть использованы для разделения урана и редкоземельных металлов, являющихся электроотрицательными (по отношению к урану) продуктами деления [2]. Ближайшим к урану электроположительным продуктом деления является цирконий. Использование твёрдых электродов не позволяет добиться глубокого разделения урана и циркония. С целью повышения эффективности разделения перспективно использование активных жидких электродов, в том числе сплавов на основе галлия [3]. Для оценки эффективности разделения необходимо знать термодинамические характеристики разделяемых элементов (урана и циркония) в фазе жидких сплавов. Если термодинамика урана в сплавах с легкоплавкими металлами довольно хорошо исследована, то информация по цирконию в открытой литературе отсутствует. Интерес к взаимодействию галлия и циркония возникает ещё с точки зрения



возможного использования оружейного плутония для изготовления мокс-топлива. В случае неполного удаления галлия при переводе плутония в оксид возможно последующее взаимодействие оболочек твэлов из циркониевого сплава с галлием в ядерном топливе в ходе реакторного облучения [4]. Было отмечено, что воздействие галлия на цирконий при 400–600 °С приводило к образованию интерметаллических соединений, однако численных характеристик процесса представлено не было [4].

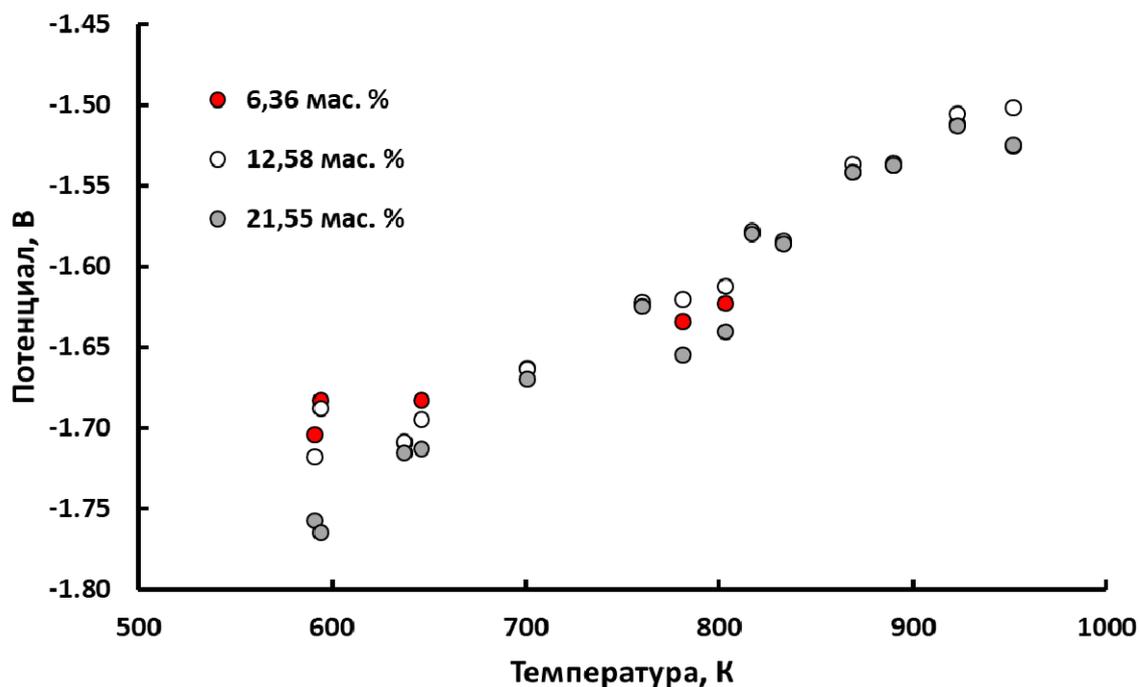
Таким образом, взаимодействие циркония с галлием и галлиевыми сплавами представляет несомненный интерес. Целью настоящей работы являлось определение активности циркония в сплавах с галлием и смесями галлия с другими легкоплавкими металлами.

Для определения активности циркония использовали метод измерения электродвижущих сил. Были использованы следующие гальванические элементы:



где Me = Ga или галлиевый сплав. В качестве основы солевого электролита (MCl) была выбрана легкоплавкая тройная эвтектическая смесь LiCl–KCl–CsCl. Измерения выполняли при температурах от 300 до 800 °С, концентрация AgCl в электролите электрода сравнения составляла 1 мол. %. Помимо галлия в качестве жидких металлов использовали эвтектические сплавы Ga–In (21,8 мас. % In), Ga–Zn (3,64 мас. % Zn) и Ga–Al (1,6 мас. % Al). Активность циркония в сплаве рассчитывали на основе разности потенциалов сплава и чистого циркония, измеренных в электролитах с одинаковой концентрацией ионов циркония (фтороцирконата калия). В работе были использованы солевые расплавы с концентрацией циркония  $0,92 \pm 0,03$  мас. %.

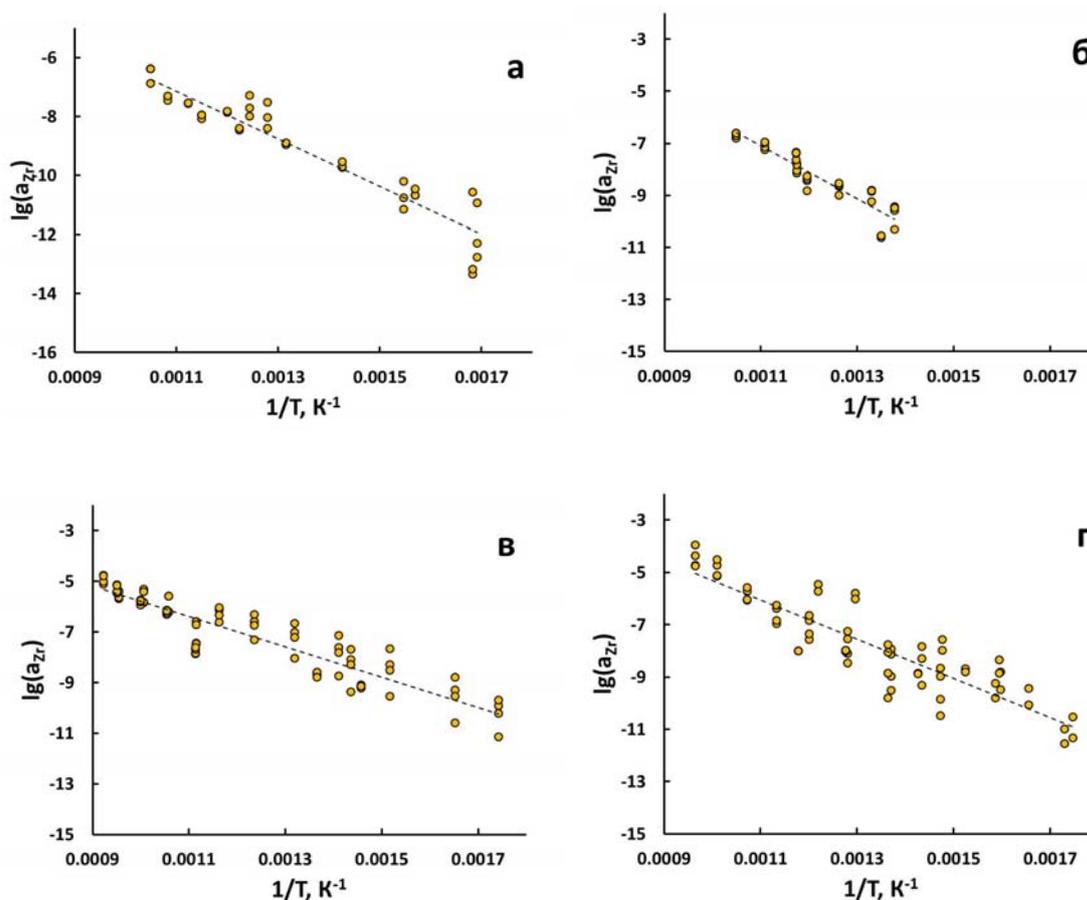
Содержание циркония в металлических сплавах варьировали от 6 до 31 мас. %. Такое содержание циркония в системе Zr–Ga соответствует двухфазной области насыщенного раствора циркония в галлии и интерметаллического соединения Ga<sub>3</sub>Zr. Пример температурных зависимостей потенциалов сплавов Zr–Ga с различным содержанием циркония представлен на рисунке 1. Видно, что изменение концентрации циркония в указанном диапазоне не оказывает влияния на величину электродного потенциала. Это подтверждает, что жидкий сплав находился в равновесии с одним и тем же интерметаллическим соединением.



**Рисунок 1.** Потенциалы сплавов Zr–Ga различного состава (концентрация циркония указана для каждого набора данных) относительно  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}$ .

На рисунке 2 приведены результаты определения активности циркония в сплавах Zr–Ga, Zr–Ga–In, Zr–Ga–Zn и Zr–Ga–Al. С целью проверки воспроизводимости результатов измерения для каждой рассмотренной системы выполняли на нескольких образцах сплавов с различным содержанием циркония. Так, для системы цирконий–галлий измерения были выполнены для трёх сплавов (6,36, 12,58 и 21,55 мас. % Zr). Для сплавов на основе эвтектической смеси Ga–In измерения выполняли на 12 образцах с содержанием циркония 6,14, 6,83, 7,05, 11,80, 12,27, 13,74, 16,10, 17,01, 18,41, 19,93, 20,36, 22,32 мас. %. Аналогичным образом для системы Zr–Ga–Zn использовали 8 образцов сплавов, содержавших 6,80, 9,25, 12,42, 14,53, 18,99, 23,22, 25,51 и 31,1 мас. % Zr. В случае сплавов Zr–Ga–Al измерения выполняли на 6 образцах, содержавших 7,63, 7,67, 11,73, 17,14, 17,94 и 22,04 мас. % Zr. Из рисунка 2 видно, что значения активности циркония, полученные по результатам измерения различных образцов, удовлетворительно согласуются между собой.

Потенциалы жидких галлийсодержащих циркониевых сплавов смещены относительно чистого циркония в положительную область на 0,2–0,4 В. Следует отметить, что природа жидкого сплава не оказывала существенного влияния на величину электродного потенциала. Наиболее положительные потенциалы имели сплавы Zr–Ga.



**Рисунок 2.** Активность циркония в сплавах с галлием (а), эвтектической смесью Ga–In (б), эвтектической смесью Ga–Zn (в) и эвтектической смесью Ga–Al (г).

При расчёте активности циркония в сплавах принимали число электронов, участвовавших в электродных процессах, равным четырём. Из рисунка 2 видно, что активность циркония в сплавах закономерно увеличивалась с температурой и составляла от  $10^{-11}$  до  $10^{-5}$ . Были получены следующие эмпирические зависимости активности циркония от температуры:

$$\lg a = 1,78 - 8100/T \quad (\text{Zr-Ga, } 591\text{--}952 \text{ K}) \quad (3)$$

$$\lg a = 4,08 - 10200/T \quad (\text{Zr-Ga-In, } 726\text{--}953 \text{ K}) \quad (4)$$

$$\lg a = 0,201 - 5990/T \quad (\text{Zr-Ga-Zn, } 574\text{--}1083 \text{ K}) \quad (5)$$

$$\lg a = 2,21 - 7510/T \quad (\text{Zr-Ga-Al, } 572\text{--}1036 \text{ K}) \quad (6)$$

Видно, что температура оказывает наименьшее влияние на активность циркония в сплавах на основе эвтектической смеси Ga–Zn.



### Список литературы

1. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Metallurgy, 1993.
2. *Volkovich V.A., Maltsev D.S., Raguzina E.V. et al* // J. Alloys Comp. 2019. V. 787. P. 367–378.
3. *Volkovich V.A., Maltsev D.S., Soldatova M.N. et al.* // Metals. 2021. V. 11. P. 550.
4. *Wilson D.F., DiStefano J.R., Strzak J.P. et al* Interactions of Zircaloy cladding with gallium, ORNL/TM-13684 Report. Oak Ridge: ORNL, 1998.

# Водородная энергетика: вопросы и решения







УДК 544.653

## СОЗДАНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.А. Алексеенко<sup>1,2\*</sup>, К.О. Паперж<sup>1,2</sup>, А.С. Павлец<sup>1</sup>, Е.А. Могучих<sup>1</sup>,  
Ю.А. Баян<sup>1</sup>, Е.Л. Кожокар<sup>1</sup>, Ю. Панкова<sup>1</sup>, Я. Астравух<sup>1</sup>, В.Е. Гутерман<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
<sup>2</sup>ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия  
\*e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Одним из важнейших компонентов топливного элемента с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) являются пористые каталитические слои, содержащие катализатор, в которых реализуются электрохимические реакции, производящие электроэнергию и воду из водорода (метанола) и кислорода. Чем выше качество (функциональные характеристики) электрокатализатора, тем большей мощностью и продолжительностью работы могут характеризоваться ТЭПОМ.

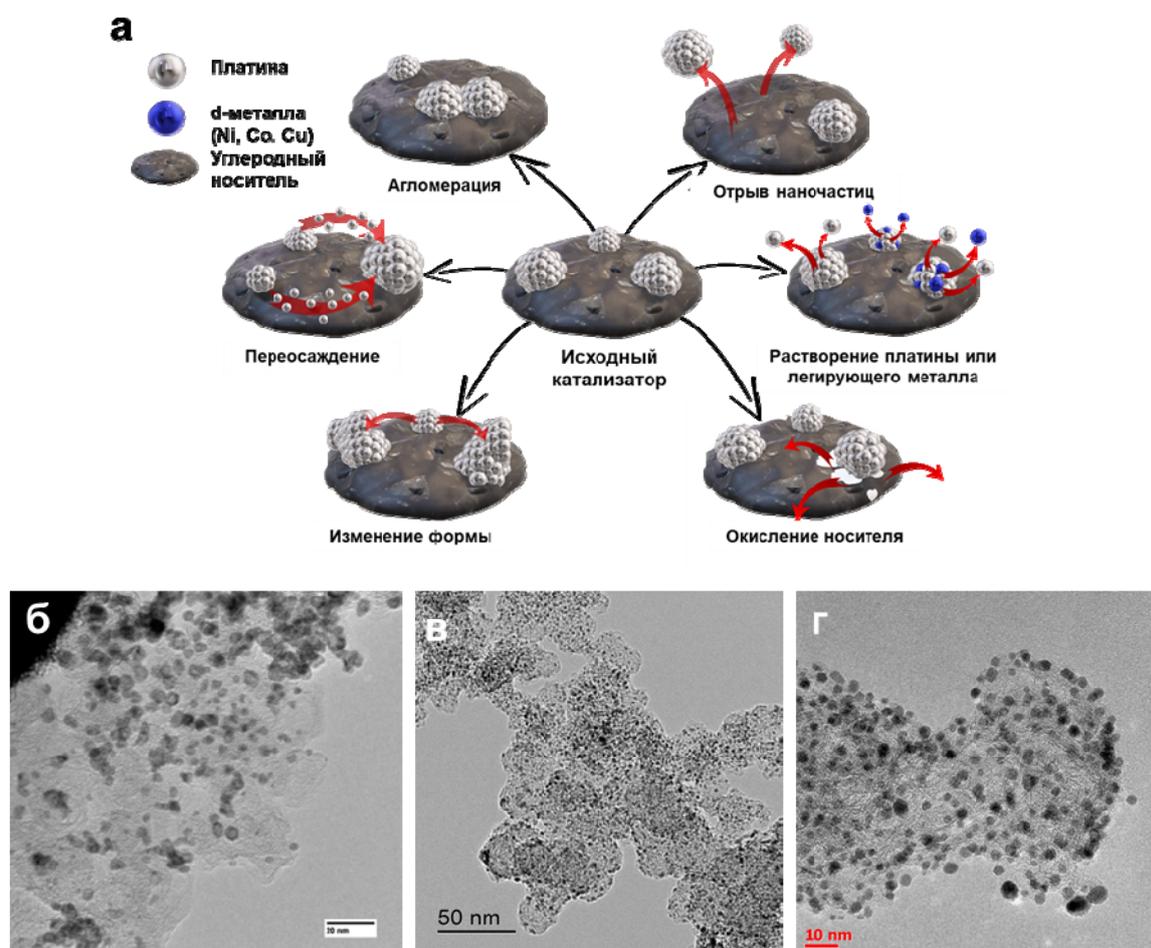
Электрокатализатор для ТЭПОМ (анодный или катодный) представляет собой наночастицы платины и ее сплавов с другими металлами, распределённые по поверхности углеродного носителя [1]. Основные требования к электрокатализаторам, которые выдвигаются производителями ТЭПОМ – высокая активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК), повышенная площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), и высокая стабильность в ходе работы ТЭПОМ [2].

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего ТЭПОМ. Такое явление принято называть деградацией материала. Установлено, что деградация электрокатализатора может быть связана с процессами влияющими на нано/микроструктуру, и, как следствие, на электрохимическое поведение материала (Рис. 1а) [3]:

- 1) растворение наночастиц платины малого размера (менее 3 нм);
- 2) переосаждение платины из мелких наночастиц на более крупные;
- 3) селективное растворение d-металлов из биметаллических наночастиц;
- 4) агломерация наночастиц в ходе их поверхностной диффузии;
- 5) изменение формы наночастиц;
- 6) окисление углеродного носителя, обуславливающее отрыв наночастиц платины и потерю их контакта с носителем;
- 7) отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений в процессе работы ТЭПОМ.



Важно понимать, что вопрос о вкладе того или иного механизма в процесс деградации катализатора в зависимости от его состава, структуры и условий эксплуатации изучен недостаточно.



**Рисунок 1.** Схематическое изображение механизмов деградации электрокатализаторов, содержащих наночастицы платины или ее сплавов на поверхности углеродного носителя (а). Просвечивающая электронная микроскопия образцов катализаторов: PtCu/C (б), Pt/C (в), PtCu/C-N (г).

Добиться сочетания высоких значений каталитической активности и стабильности является сложной задачей, поскольку эти параметры антибатно зависят от структурно-морфологических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов [4]. Среди различных путей решения проблемы долговечности Pt-содержащих катализаторов нами были предприняты следующие подходы:

**1) получение биметаллических наночастиц** для снижения доли контакта платины и углерода и уменьшения вероятности процесса окисления носителя в процессе работы [5, 6]. Важным этапом работы с



такими материалами является их предварительная кислотная обработка, предотвращающая селективное растворение неблагородного металла в процессе работы мембрано-электродного блока топливного элемента (Рис. 1б).

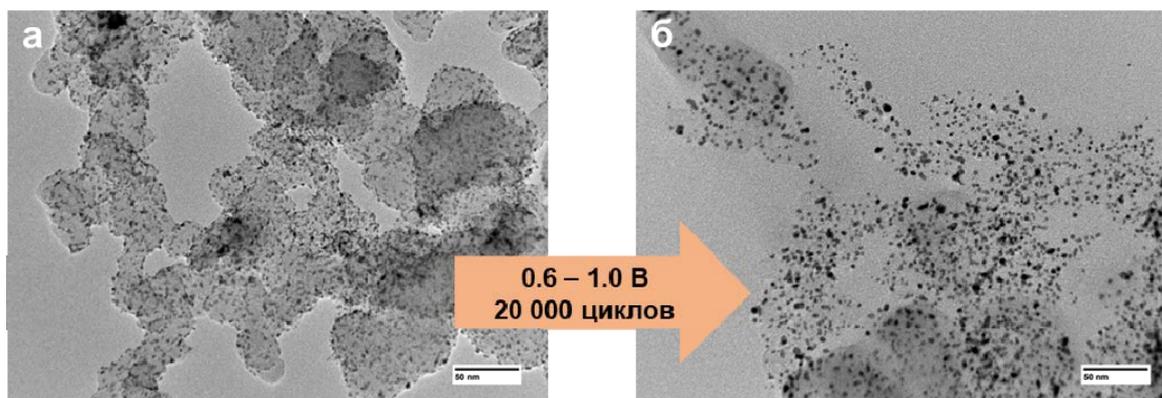
**2) получение катализаторов на основе равноразмерных и равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя Pt и PtM (M = Ru, Cu, Co, Ni) наночастиц [7, 8].** Известно, что имеющаяся разница в химических потенциалах, вызванная неоднородностью размера наночастиц, является основной движущей силой для их укрупнения в процессах переосаждения, агломерации [3]. Так наночастицы малого размера (менее 2 нм) характеризуются высоким давлением внутри частицы, что, в свою очередь, приводит к высокому химическому потенциалу, что означает высокую склонность к растворению платины и повторному осаждению на более крупных частицах [7]. Поскольку электронная проводимость углеродного носителя превосходна, происходит непрерывный перенос извлеченных ионов Pt от более мелких частиц к более крупным, что приводит к исчезновению мелких частиц и росту крупных. В работах [3, 7] нами показана повышенная стабильность электрокатализаторов на основе равноразмерных наночастиц равномерно распределённых по поверхности носителя (Рис. 1в).

**3) поиск более стабильных углеродных носителей,** в качестве которых часто рассматриваются графитизированные или модифицированные углеродные материалы, углеродные нанотрубки или различные виды графена. В последнее время растет интерес исследователей к повышению стабильности «обычных» дисперсных углеродных материалов за счет допирования их поверхностных слоев азотом. Считается, что благодаря сильным ковалентным N-C взаимодействиям, **структура N-допированного углерода более стабильна.** Полученные нами электрокатализаторы на основе PtCu наночастиц распределенных по поверхности N-допированного углеродного носителя демонстрируют повышенную активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и высокую стабильность в стресс-тестировании (Рис. 1г) [8].

Наряду с необходимостью создания стабильных катализаторов важнейшее значение приобретают методические аспекты работы по количественной оценке деградации материалов. В качестве контрольных характеристик в основном рассматривается изменение площади активной поверхности и активности в РВК. По нашему мнению, исследование морфологии материала после стресс-теста является необходимым для понимания причины и механизма деградации различных катализаторов (Рис. 2). Только опираясь на понимание



причины деградации катализатора, возможен направленный поиск способов повышения его стабильности.



**Рисунок 2.** ПЭМ-изображения Pt/C электрокатализаторов до (а) и после (б) стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В 20000 циклов в атмосфере аргона в 0.1 М HClO<sub>4</sub>.

Выполненное нами исследования микроструктуры образцов после стресс-тестирования позволило выделить ключевые процессы приводящие к деградации электрокатализаторов. Для Pt/C катализатора наблюдается укрупнение одиночных наночастиц, повышение числа частиц «перекрывающихся с соседями», снижение числа мелких наночастиц [9].

Полученные новые знания о процессе деградации электрокатализаторов позволяют прогнозировать их поведение в различных условиях работы ТЭПОМ [9].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда №23-79-00058, реализуемого в Южном федеральном университете.

## Список литературы

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // Успехи химии, 2012, Т. 81. С. 191–202.
2. Jung N., Chung D.Y., Ryu J. et al // Nano today. 2014. V. 9. P. 433–440.
3. Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M. et al // ACS Applied Energy Materials. 2022. V. 5. P. 9530–9541.
4. Гутерман, В.Е., Беленов, С.В., Алексеенко, А.А. и др. // Электрохимия, 2017, Т. 53. С. 602–608.
5. Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 22885–22895.
6. Могучих Е.А., Паперж К.О., Алексеенко А.А., и др. // Электрохимия, 2022, Т. 58. С. 295–306.
7. Paperzh K., Alekseenko A., Safronenko O. et al // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593–606.



8. *Alekseenko A., Pavlets A., Moguchikh, E. et al // Catalysts. 2022. V. 12. P. 414–424.*
9. *Paperzh K.O., Pavlets A.S., Alekseenko A.A. et al // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. In Press.*



УДК 544.6

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ ГАЛОГЕНИДНО-КАРБОНАТНО-МОЛИБДАТНОЙ РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЫ

Х.Б. Кушхов, М.Н. Лигидова, Р.Х. Карацуклова, Д.В. Бекулова\*  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, Россия  
\*disana5554@mail.ru

Водородная энергетика стала важной областью исследований. Водород рассматривается как топливо для автомобилей и мобильных телефонов, а также для выработки электроэнергии с помощью технологии топливных элементов. В связи с этим многие из последних работ были сосредоточены на изучении каталитической активности различных неблагородных материалов, включая карбиды переходных металлов. Более того, известно, что каталитическая активность может быть дополнительно увеличена путем комбинирования этих материалов с материалами на основе углерода, представленном в различных формах [1].

Внимание исследователей сосредоточено на применении карбида молибдена как катализатора для получения водорода в следующих основных реакциях: сухой риформинг метана [4], паровой риформинг метанола, реакция сдвига водяного газа (WGSR), выделение водорода путем электролиза воды [5].

Прежде в работах [1-3] были разработаны физико-химические основы -высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбидов молибдена в оксидно-молибдатно-карбонатных расплавах.

Недостатками этих способов является то, что вследствие низкой растворимости  $\text{CO}_2$  в хлоридно-оксидных, хлоридно-фторидно-оксидных расплавах данные способы позволяют реализовать сравнительно низкие плотности тока (оптимальное значение  $0,1 \text{ A/cm}^2$ ). Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы (вольфрамат натрия служит растворителем) позволяют реализовать скорости процесса более чем на порядок выше (до  $3,0 \text{ A/cm}^2$ ). Однако эти рабочие расплавленные электролиты ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ ) содержат до 85 мол.% дорогостоящего вольфрамата натрия как расплавленной среды, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде с их последующим взаимодействием на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида молибдена.

Задача предлагаемого технического решения заключается в упрощении и удешевлении процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.



Сущность предлагаемого способа заключается в реализации совместного электровыделения молибдена и углерода в расплавленной системе  $KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$  и последующего взаимодействия на атомарном уровне на катоде с образованием нано-, субмикро- и микродисперсных порошков карбида молибдена.

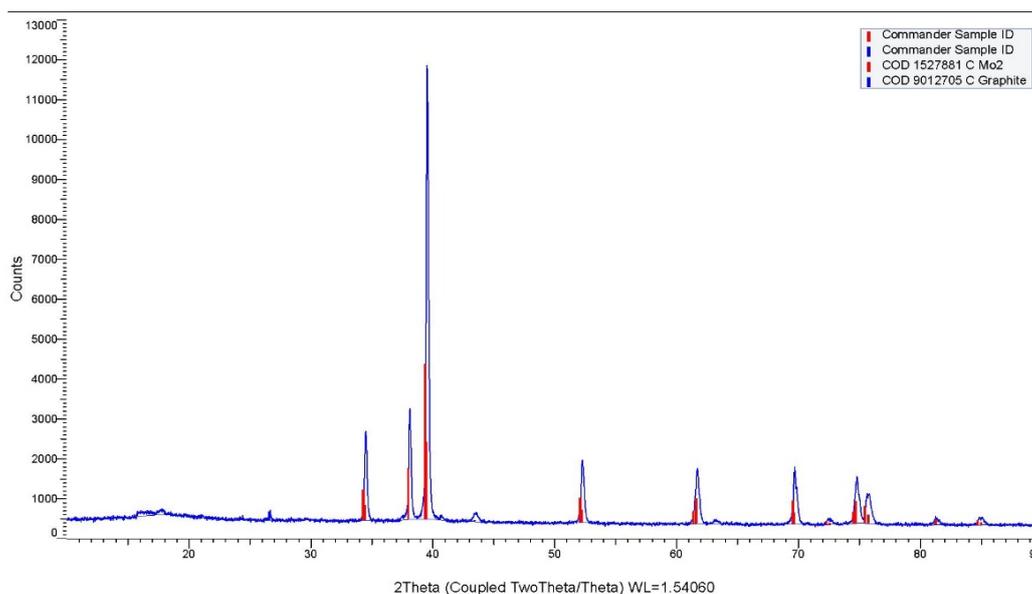
Электрохимический синтез нанокompозитов карбида молибдена осуществляли в галогенидно-карбонатно-молибдатном расплаве  $KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$  при температурах 800-900 °С.

Была проведена серия электролизов с варьированием параметров: температуры, плотности тока, продолжительности синтеза и концентрационных соотношений карбоната калия  $K_2CO_3$  и молибдата лития  $Li_2MoO_4$ . В качестве катода использовался никелевый стержень диаметром 3,0 мм площадью 2,0 см<sup>2</sup>, а анодом и одновременно контейнером для расплава являлся графитовый тигель марки МПГ-7. Целевой продукт карбида молибдена осаждается на никелевом электроде в виде карбидно-солевой «груши», который выщелачивали от электролита в кипящей дистиллированной воде многократной декантацией. Высокодисперсный порошок карбида молибдена и углерода высушивали в сушильном шкафу при температуре 423К.

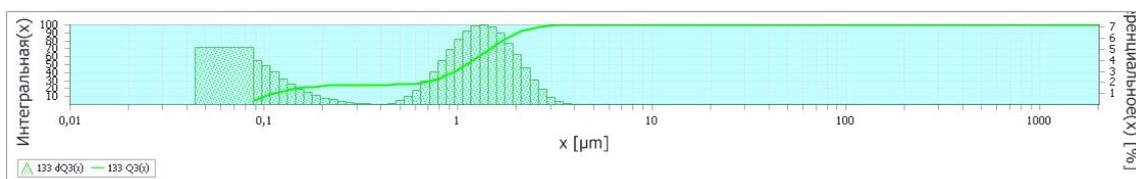
В таблице 1 представлены состав электролизной ванны, условие проведения электролиза (плотность тока, температура), продолжительность электролиза, фазовый состав катодного осадка.

**Таблица 1.** Зависимость фазового состава катодного осадка и напряжения на ванне от состава электролита, плотности тока и температуры.

№	Состав электролита, моль %	$T, K$	$i, A/cm^2$	Продолжит. Электролиза мин	Фазовый состав катодного осадка
1	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1073	0,5	30	$C_{60}, C, Mo_2C$
2	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1073	1,0	120	$C_{60}, Mo_2C, Mo, C$
3	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1123	1,0	30	$Mo_2C, C_{60}$
4	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1123	1,0	60	$Mo_2C, Mo, C, C_{60}$
5	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1123	1,0	120	$Mo_2C$
6	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 86% 4% 10%	1173	2,0	30	$Mo_2C, \text{примеси}$
7	$KCl-K_2CO_3-Li_2MoO_4$ 82% 4% 14%	1173	1,0	30	$Mo_2C, \text{примеси}, C_{60}$



**Рисунок 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного из системы  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  с концентрациями  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - 4 мол. %,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  - 10 мол. %, при плотности тока  $i=1,0 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 120 мин.



**Рисунок 2.** Исследование гранулометрического состава образца, полученного из системы  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  с концентрациями  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - 4 мол. %,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  - 10 мол. %, при плотности тока  $i=1,0 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 120 мин.

## Список литературы

1. *Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B, Shapoval V.J.* High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts // *Jornal of Applied Electrochemistry*. 2002. P. 573–279.
2. *Мальшев В.В., Кушхов Х.Б.* Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // *Журнал общей химии*, 2004, Т. 74, Вып. 8. С. 1233–1240.
3. Способ получения нанодисперсных порошков двойных карбидов вольфрама и молибдена // Патент РФ № 2459015.2012г/ Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Карданов А.Л. и др.
4. *Roohi P., Alizadeh R., Fatehifar E.* // *Energy Sources, Part A*. 2016. V. 38. № 24. P. 3565
5. *Liao L., Wang S., Xiao J. et al* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. № 1. P. 387.



УДК 544.6

## ПОВЕДЕНИЕ Pt-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

И.А. Герасимова<sup>\*</sup>, С.В. Беленов<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия<sup>\*</sup>e-mail: gerasimova\_ira1996@mail.ru

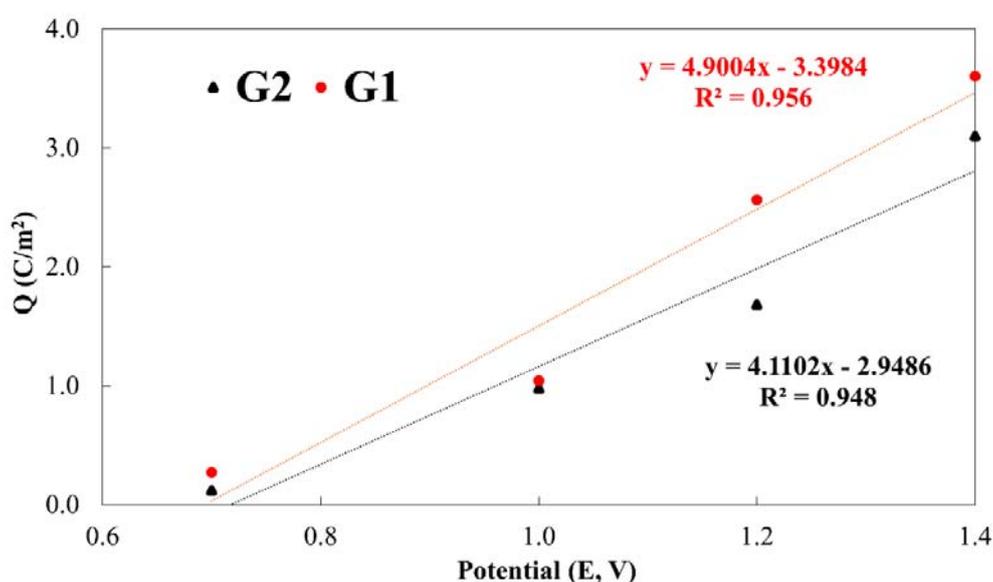
В настоящее время все больше внимания уделяется поиску новых источников энергии. Одними из таких источников являются топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембранной. ТЭ представляет собой высокоэффективный, надежный, долговечный и экологически чистый способ производства энергии с высоким КПД. Большое значение приобретают низкотемпературные топливные элементы с диапазоном рабочих температур 25–100 °С. По сравнению с высокотемпературными топливными элементами они отличаются компактностью, большой мощностью, экологичностью топлива, а также автономностью. Для увеличения скорости химических реакций, протекающих в топливных элементах, используются специальные платиносодержащие катализаторы. Поэтому одной из важнейших частей топливного элемента является наноструктурированный катализатор на основе наночастиц (НЧ) платины или ее сплавов, нанесенных на углеродный материал с развитой поверхностью. При синтезе платиновых электрокатализаторов важно использовать углеродный носитель с оптимальной площадью поверхности [1-3].

В данной работе была детально изучена деградация Pt электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) при повышенной температуре (60 °С) в режиме стресс-тестирования «старт-стоп». Условия данного эксперимента максимально приближены к реальным, так как НТЭ работают при температурах до 80 °С. Впервые деградация электрокатализаторов была нормирована на 1 Кл пропущенного электричества с учетом площади поверхности каждого катализатора (рисунок 1). Этот подход является очень инновационным и важным для оценки эффективности катализаторов в лабораторных условиях. В данном исследовании образцы Pt/C были получены полиольным методом синтеза на двух типах углеродных носителей: стандартном носителе Vulcan XC-72 и углеродном носителе с высокой степенью графитизации ECS-002402.

Одним из методов оценки структурных характеристик является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), по данным которой материалы G1 и G2 показали средний размер наночастиц 3,7–4,2 нм, соответственно. На всех катализаторах реакция восстановления



кислорода протекает по 4-электронному механизму. Стабильность оценивали по изменению электрохимически активной площади поверхности и активности в реакции восстановления кислорода после 1000 циклов при изменении значений верхних потенциалов: 0,7 В; 1,0 В; 1,2 В; 1,4 В. После ускоренного стресс-тестирования материал G1 показал наибольшую остаточную активность при потенциале 1,4 В (165 А/г (Pt)). По результатам сравнения различных протоколов на стабильность оптимальным режимом является 0,4 и 1,4 В. был выбран, нам для сравнения долговечности были рекомендованы катализаторы Pt/C.



**Рисунок 1.** Зависимость количества электричества, прошедшего при стресс-тесте, нормированном на 1 кулон, от изменения значения верхнего потенциала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №ГЗ0110/23-07-ХФ, реализованного в Южном федеральном университете.

### Список литературы

1. *Antolini E.*, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 88. P. 1–24.
2. *Yaroslavtsev A.B., Dobrovolskiy Y.A., Shaglaeve N.S. et al* Nanostructured materials for low-temperature fuel cells // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 191–201.



УДК 541.13

## СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Р.Г. Гусейнова\*, У.М. Курбанова, А.О. Зейналова, А.Ш. Алиев,  
Д.Б. Тагиев

Институт Катализа и Неорганической химии имени акад. М.Нагиева Министерства  
Науки и образования Азербайджанской республики,  
\*e-mail: rhuseynova48@gmail.com

Ископаемое топливо (уголь, нефть и газ) являются основным источником энергии для удовлетворения глобальной потребности экономики в ней, однако эти запасы уменьшаются по мере роста спроса на энергию, которые продолжают расти с каждым годом. Более того, их неизбирательное использование явно связано с увеличением выбросов диоксида углерода в атмосферу, что является основной причиной парникового эффекта и изменения климата.

Водород - химический продукт, который можно использовать в качестве топлива и производится из возобновляемых источников энергии, таких как солнечная и в результате разложения воды при ее электролизе. Основное преимущество водорода перед электричеством заключается в том, что водород является химическим энергоносителем, который можно хранить и транспортировать как, например, нефть или природный газ. Его также можно комбинировать с другими элементами, такими как углерод или азот, для получения топлива на основе водорода, с которым проще обращаться и которое можно использовать в качестве сырья в промышленности.

Известно, что наибольшей каталитической активностью в реакции разложения воды обладают благородные металлы благодаря тому, что скорость адсорбции протонов на их поверхности почти равна скорости десорбции или рекомбинации с образованием газообразного водорода. Но дороговизна и быстрое отравление поверхности в результате электролиза ограничивают их применение в широких масштабах [1]. Поэтому синтез новых катодных материалов, состоящих из сплавов различных металлов является важнейшей задачей в производстве водорода. Сплавы на основе никеля являются наиболее исследованными материалами в качестве электродов в реакции выделения водорода (HER). Несмотря на то, что Ni не так активен с точки зрения электрокаталитических свойств, он обладает стойкостью к коррозии в горячих концентрированных щелочных растворах и синергизму в каталитическом поведении различных компонентов в металлическом сплаве [2]. Благодаря этим свойствам никель и его сплавы исследуются в качестве катодов для HER. В обзорной статье [3]



приведена вся предыстория - развитие, кризис и значение, прошлое, настоящее, перспективы и будущее, связанное с производством водорода путем электролиза воды, а статьи [4,5] посвящены двойным и тройным электродам на основе никеля в качестве катодного материала для получения водорода.

В данной работе дан обзор проведенных в нашей лаборатории исследований по электрохимическому синтезу двойных и тройных сплавов Ni-Mo, Ni-Mo-P, Co-Mo, Co-Ni-P, используемых в качестве электрокатализаторов при электролизе воды. Полученные пленки исследованы методами рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Кроме того состав пленок был определен химическим анализом. Электрокаталитическая активность различных катализаторов в реакции HER сравнивается с помощью скорректированных тафельских наклонов. Синтез Ni-Mo и Ni-Mo-P сплавов был осуществлен из щелочного аммиачного электролита, содержащего, 107M NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.124M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0.13M NH<sub>4</sub>Cl, 7M NH<sub>4</sub>OH, 0.1M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, при pH равном 11.2. А при осаждении Ni-Mo-P в электролит добавляли 0.2M пиррофосфата натрия (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Сплавы Co-Ni и Co-Ni-P были осаждены из щелочно - глицинового электролита, в состав которого входили 0.1M NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O + 0.1M C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub> + 1.5M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> при pH электролита, равном 10. Такого значения pH достигали добавлением в электролит KOH. В случае осаждения Co-Mo-P в электролит добавляли 0.15÷0.2M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Определены оптимальный состав электролитов и режимы электролиза при электроосаждении тонких пленок этих сплавов, обладающих электрокаталитическими свойствами. Все полученные образцы были подвергнуты термообработке при соответствующих температурах в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона, после которой был сделан рентгенофазовый анализ, подтверждающий совместное осаждение этих элементов.

Проведено исследование каталитической активности всех полученных образцов.

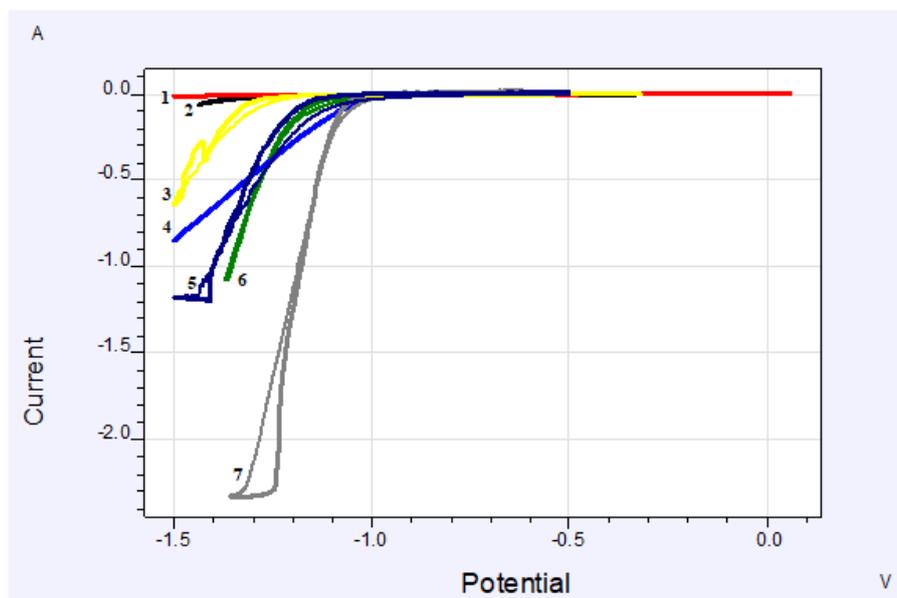
На рисунке приведены сравнительные кривые каталитической активности полученных тонких пленок Ni-Mo, Ni-Mo-P, Co-Ni и Co-Ni-P при электролизе воды в нейтральной среде (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

В качестве подложек были использованы пластинки из никеля и нержавеющей стали, а для сравнения на рисунке приведены также поляризационные кривые восстановления ионов водорода на электродах из никеля и нержавеющей стали.

Из рисунка видно, что наибольшей каталитической активностью обладают пленки Co-Ni, осажденные на подложке из никеля. Исследовано влияние состава полученных двойных и тройных сплавов и температуры отжига на их каталитическую активность, микротвердость



и коррозионную стойкость. Установлено, что с увеличением температуры отжига микротвердость тонких пленок Ni-Mo увеличивается, что связано с изменениями, происходящими в их кристаллической решетке, а введение в состав покрытий Ni-Mo и Co-Ni фосфора приводит к повышению их коррозионной стойкости.



**Рисунок.** Поляризационные кривые восстановления ионов водорода на различных электродах в нейтральной (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среде. В скобках указана площадь поверхности электродов: 1- Pt, ( $4 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>2</sup>), 2- Ni, ( $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>), 3- Ni-Mo-P, ( $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>), 4- Ni-Mo, ( $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>), 5- Co- Ni -P, ( $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>), 6- Сталь-3, ( $7.6 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>), 7 - Co- Ni, ( $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>).

### Список литературы

1. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. No 1. P. 256–274.
2. O'Brien TF, Bommaraju TV, Hine F. // Handbook of chlor-alkali technology. V. 1. Fundamentals. Springer science. 2005.
3. Rashid M., Al Mesfer MK., Naseem H. et al // Int. J. of Engineering and Advanced Technology (IJEAT). 2015. V. 4. No 3. P. 80–93.
4. Aliyev A.Sh, Guseynova R.G., Gurbanova U.M. et al // Chemical Problems. 2018. V. 16. No 3. P. 9–24.
5. Abdel-Karim R and Waheed AF. Modern Surface Engineering Treatments, Chapter 6- Nanocoatings, (edited by Mahmood Aliofkhazraei). 2013.



УДК 541.13

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОМТЭ В ЦИКЛАХ ЗАМОРОЗКА-ОТТАИВАНИЕ

А.А. Засыпкина<sup>1</sup>, Н.А. Иванова<sup>1\*</sup>, Д.Д. Спасов<sup>1,2</sup>, Р.М. Меншарапов<sup>1</sup>,  
В.Н. Фатеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Москва, Россия

\*e-mail: Ivanova\_NAn@nrcki.ru

Одним из направлений получения электроэнергии с помощью возобновляемых источников является их объединение с электрохимическими системами. Наиболее современный способ получения электричества в этом направлении – процесс окисления водорода в электрохимических устройствах с протонообменной мембраной, называемых топливными элементами (ПОМТЭ).

В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с эксплуатацией портативных топливных элементов, которые могут применяться в широком диапазоне условий внешней среды, включая низкие температуры [1-4]. В портативных ТЭ важнейшими являются массогабаритные характеристики, из-за чего необходимо исключать дополнительные системы поддержания рабочей температуры.

Экспериментальные исследования [5] показали, что при холодном старте ТЭ при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  образующаяся вода замерзает в каталитическом слое, а при старте при  $-10^{\circ}\text{C}$  в каталитическом слое (КС) формируется слой переохлажденной жидкости, который замерзает позднее на границе электрокаталитического слоя и микропористого подслоя газодиффузионного электрода. Оба процесса холодного пуска заканчиваются отключением топливного элемента при замерзании воды.

В работе [6] разработана теоретическая модель, описывающая переохлаждение капель воды при холодных запусках топливного элемента. Показано, что существует определенная согласованность между теоретическими и экспериментальными результатами для холодных запусков при  $-10$ ,  $-20$  и  $-30^{\circ}\text{C}$ . Максимальный диаметр кластера (совокупного объема молекул), при котором может поддерживаться переохлажденное состояние воды, зависит от температуры: при более низких температурах критический диаметр кластера меньше. Критические диаметры кластеров воды составляют 11.2, 5.6 и 3.4 нм при температурах  $-10$ ,  $-20$  и  $-30^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Это означает, что вода не может оставаться в переохлажденном состоянии постоянно в каталитическом слое, поскольку размер пор



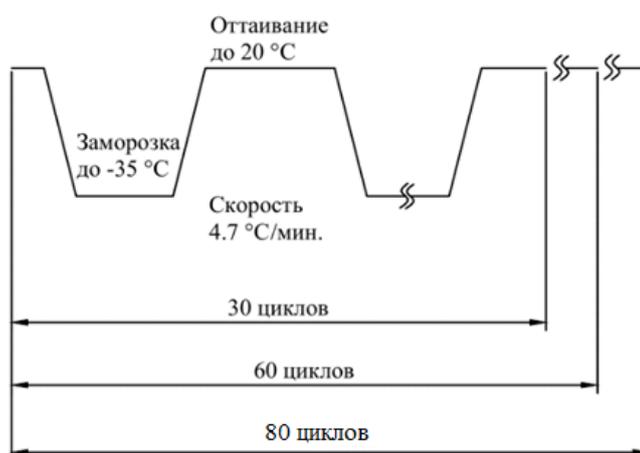
существенно выше и составляет около 30 нм. Анализ, основанный на теоретической модели, позволил сделать выводы о процессах переохлаждении в топливных элементах с полимерным электролитом, которые приводят к отключению ТЭ во время холодного старта.

Авторы [7] проанализировали результаты экспериментов и обнаружили, что количество пор большего диаметра увеличивается, а количество пор малого диаметра уменьшается при воздействии отрицательных температур на КС. В результате средний размер пор становится больше, а удельная поверхность становится меньше. Данный вывод подтверждается измерением удельной поверхности методом БЭТ. Структура пор повреждается из-за изменения объема, вызванного фазовым переходом воды. Данные повреждения приводят к разрушению трехфазной границы в КС. Таким образом вода замерзает в порах каталитического слоя, вызывая его разрушение, что приводит к деградации вольтамперных характеристик ТЭ.

Для сохранения высоких электрохимических характеристик ТЭ в различных условиях внешней среды требуется оптимизация состава мембранно-электродного блока (МЭБ), например введение в состав МЭБ различных модификаторов. Модификаторы – соединения, целью добавления которых может являться увеличение долговечности каталитических слоёв, уменьшения содержания платины в электрокатализаторах, стабилизация водного баланса МЭБ. Модификаторы способны связывать воду в порах каталитического слоя, тем самым предотвращая ее отвердевание. Введение дополнительных соединений в состав МЭБ, как правило, негативно влияет на электрохимические характеристики устройства, приводя к росту сопротивления и снижению электропроводности в компонентах МЭБ. Введение любого модификатора требует оптимизации его состава и содержания в компонентах МЭБ.

В настоящей работе будет изучено влияние различных модификаторов каталитического слоя МЭБ на электрохимические характеристики ТЭ в критических условиях низкой температуры, моделирующих климатические условия северных регионов, с помощью современных физико-химических и электрохимических методов.

Изучение влияния низких температур на работу мембранно-электродного блока оценивается в ходе циклов заморозки-оттаивания (З-О) от  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  до комнатной температуры. Для этого МЭБ с модифицированными каталитическими слоями подвергаются воздействию низких температур методом циклирования заморозки с последующим оттаиванием при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , причем продолжительность стадии заморозки составляет не менее 0.5 часа.



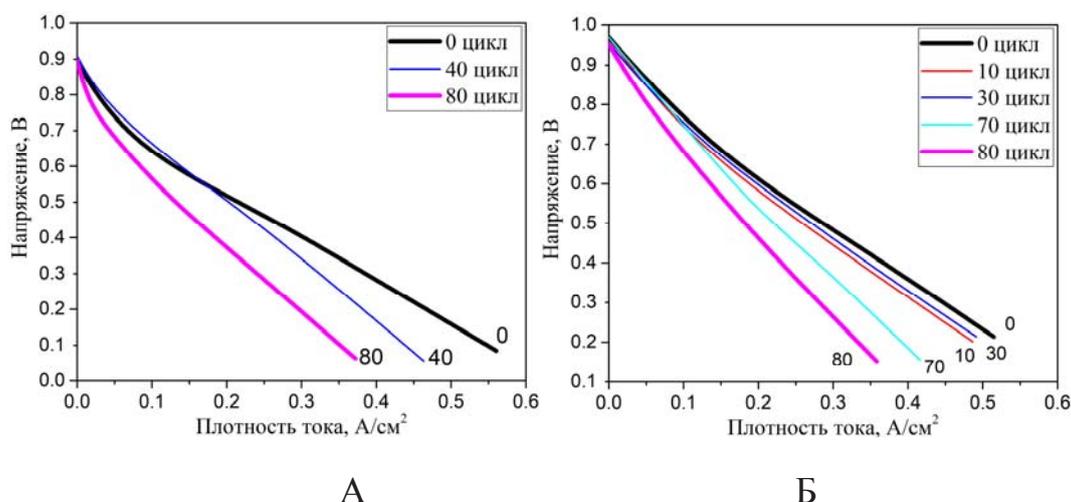
**Рисунок 1.** Схематичное изображение циклов заморозка-оттаивание для МЭБ.

Скорость заморозки образцов составила  $4.5\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ , что равно скорости оттаивания (рисунок 1). Регистрация вольтамперных характеристик (ВАХ) производится каждые 10 циклов заморозка-оттаивание после оттаивания. Никаких процедур по предварительной подготовке ячейки ТЭ не проводится. Состав компонентов исследуемых МЭБ представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав каталитических слоёв МЭБ в исследуемых ячейках ТЭ.

МЭБ	Катод		Анод
	КС	КС на мембране	КС
C SiO <sub>2</sub>	Гидрофобный катализатор 40 масс. % платины на саже, загрузка $0.4\text{ мг}/\text{см}^2$		Гидрофильный катализатор 20 масс. % платины на саже, загрузка $0.4\text{ мг}/\text{см}^2$ , модификатор 7 масс. % SiO <sub>2</sub>
C SnO <sub>2</sub>			Гидрофильный катализатор 20 масс. % платины на саже, загрузка $0.4\text{ мг}/\text{см}^2$ , модификатор 10 масс. % SnO <sub>2</sub>

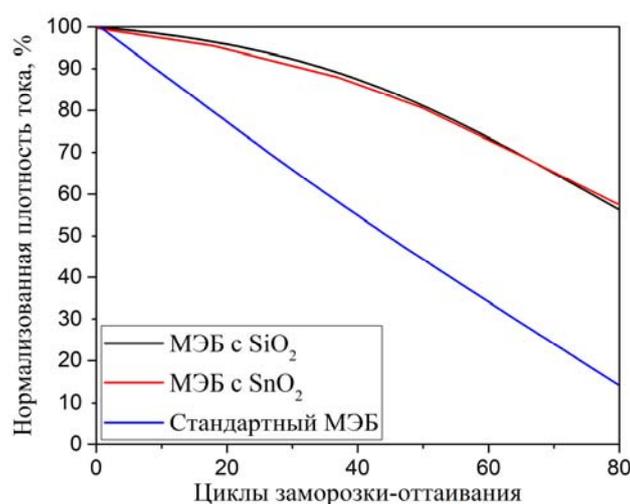
На рисунке 2 представлены ВАХ, зарегистрированные в процессе циклирования температур для модифицированных МЭБ. Наблюдается тенденция к уменьшению плотности тока в рабочей области (0.5 В) по мере испытаний в циклах З-О. Такой эффект является следствием негативных процессов, происходящих в МЭБ, связанных с деструкцией его компонентов при замерзании в слое свободной воды.



**Рисунок 2.** ВАХ для МЭБ ячейки топливного элемента с КС модифицированным (А) кремнеземом и (Б) диоксидом олова в течение циклов заморозка-оттаивание.

Однако при сравнении с аналогичными испытаниями стандартной ячейки ТЭ [8] на рисунке 3 видно, что изменения носят меньший характер, снижение плотности тока составляет не более 10%. Потери плотности тока для стандартного МЭБ составляют около 55% уже к 60 циклу З-О.

Таким образом введение модификатора в КС, независимо от его типа, снижает содержание в объеме МЭБ свободной воды и повышает устойчивость МЭБ к воздействию низких температур. Сравнение абсолютных значений ВАХ показывает снижение плотности тока для МЭБ с модифицированным КС не более, чем на 15%.



**Рисунок 3.** Динамика снижения характеристик МЭБ в течение циклов заморозка-оттаивание. Данные стандартного МЭБ взяты из [8].

Установлено, что введение модификаторов – сорбентов воды в состав КС позволило обеспечить повышение устойчивости МЭБ в



условиях низких температур за счет связывания воды на границе раздела фаз мембрана – КС – микропористый слой.

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа № 83 от 20.01.2023 по пункту 11 п.2.1. «Исследование мобильных энергоустановок (в том числе для транспорта) на основе топливного элемента с твердым полимерным электролитом».

### Список литературы

1. *Amatou A.A. et al* // IEEE Xplore Digital Library. 2016. V. 4. P. 4989–5002.
2. *Mohamad A.* // Applied Mechanics and Materials. 2013. V. 315. P. 851–855.
3. *Wan Z. et al.* // Energies. 2014. V. 7. No. 5. P. 3179–3203.
4. *Zhu H. et al.* // Energy Procedia. 2019. V. 158. P. 1724–1729.
5. *Tabe Y. et al.* // J. Power Sources. 2012. V. 208. P. 366–373.
6. *Ishikawa Y., Shiozawa M., Kondo M., Ito K.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 74. P. 215–227.
7. *Cho E. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. No. 12. P. A1667.
8. *Ivanova N. A. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. No. 34. P. 18116–18127.



УДК 544.6

## **ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И УГЛЕРОДА ИЗ РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЫ КСI-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>**

Х.Б. Кушхов, М.Н. Лигидова, Р.Х. Карацукова\*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик,  
Россия

\*e-mail: romix.karatsukova@gmail.com

В последнее время рост потребления энергии, постепенное истощение запасов углеводородного топлива и загрязнение окружающей среды привели к быстрому развитию водородной энергетики. Однако, по-прежнему существуют проблемы в области получения водорода в количестве, необходимом для удовлетворения имеющихся потребностей. На сегодняшний день известно несколько новых технологий, включая электрокаталитическое расщепление воды, в основе которых лежит реакция выделения водорода (HER). Электрокаталитическое расщепление воды считается одним из наиболее перспективных направлений. Тем не менее низкая кинетика реакции HER обуславливает необходимость применения катализаторов для повышения общей эффективности процесса, среди которых выделяются драгоценные металлы и, в частности, платина, существенная стоимость и дефицит которой негативно сказываются на цене производимого водорода. Таким образом, поиск и получение недорогих и высокоактивных материалов, которые могут заменить или значительно уменьшить количество используемых драгоценных металлов, являются актуальной научной задачей.

В связи с этим многие из последних работ были сосредоточены на изучении каталитической активности различных неблагородных материалов, включая карбиды переходных металлов. Более того, известно, что каталитическая активность может быть дополнительно увеличена путем комбинирования этих материалов с материалами на основе углерода, представленном в различных формах [1].

Наноконпозиты на основе карбида вольфрама и углерода, получаемые электрохимическим способом, имеют высокую степень чистоты, что позволяет избегать использования дополнительных методов очистки, и, малые размеры частиц, позволяющие снижать энергозатраты на измельчение целевого продукта. Поэтому нано-, ультра- и субмикронные порошки карбида вольфрама и углерода являются уникальным материалом в качестве электрокатализаторов в водородной энергетике.



Ранее в работах [2-4] были разработаны физико-химические основы высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбидов вольфрама в оксидно-вольфраматно-карбонатных расплавах. Вольфраматно-карбонатные расплавы позволяют реализовать достаточно высокие скорости (до  $5,0 \text{ A/cm}^2$ ). Однако, эти расплавленные электролиты ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  - $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), содержат значительное количество дорогостоящих соединений вольфрама и лития, как расплавленной среды, на фоне которых происходит совместное электровосстановление металлокомплексов вольфрамат- и карбонат- ионов с катионами лития на катоде и последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида вольфрама.

С целью упрощения и удешевления процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков нанокompозитов карбида вольфрама и углерода, нами в настоящей работе изучена возможность осуществления совместного электровосстановления металлокомплексов вольфрамат- и карбонат- ионов с катионами лития на фоне хлоридного расплава  $\text{KCl}$  и реализация на их основе электрохимического синтеза фазы чистого карбида вольфрама  $\text{WC}$ , нанокompозитов  $\text{WC-C}$ ,  $\text{WC-W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC-W}_2\text{C-C}$ .

Электрохимический синтез нанокompозитов карбида вольфрама и углерода осуществляли в галогенидно-карбонатно-вольфраматном расплаве  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$  при температурах  $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Была проведена серия электролизов с варьированием параметров: температуры, плотности тока, продолжительности синтеза и концентрационных соотношений карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и вольфрамата лития  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . В качестве катода использовался никелевый стержень диаметром  $3,0 \text{ мм}$  площадью  $2,0 \text{ см}^2$ , а анодом и одновременно контейнером для расплава являлся графитовый тигель марки МПГ-7. Целевой продукт карбида вольфрама осаждается на никелевом электроде в виде карбидно-солевой «груши», который выщелачивали от электролита в кипящей дистиллированной воде многократной декантацией. Из-за высокой дисперсности порошок карбида вольфрама и углерода отделяли от промывных растворов центрифугированием и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $423\text{K}$ .

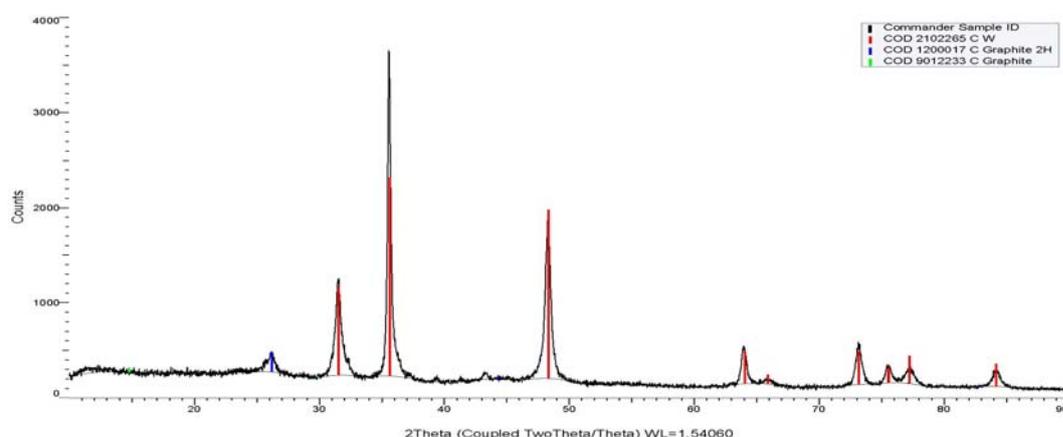
В таблице 1 представлены состав электролизной ванны, условие проведения электролиза (плотность тока, температура), продолжительность электролиза, фазовый состав катодного осадка. На рентгенограмме катодного осадка (рис.1), полученного из расплава  $\text{KCl}$  ( $86\%$ )- $\text{K}_2\text{CO}_3$ ( $8\%$ )- $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ( $10\%$ ) при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , плотности тока  $1,0 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза  $30 \text{ мин}$ , присутствуют в основном характеристические линии монокарбида вольфрама  $\text{WC}$ .



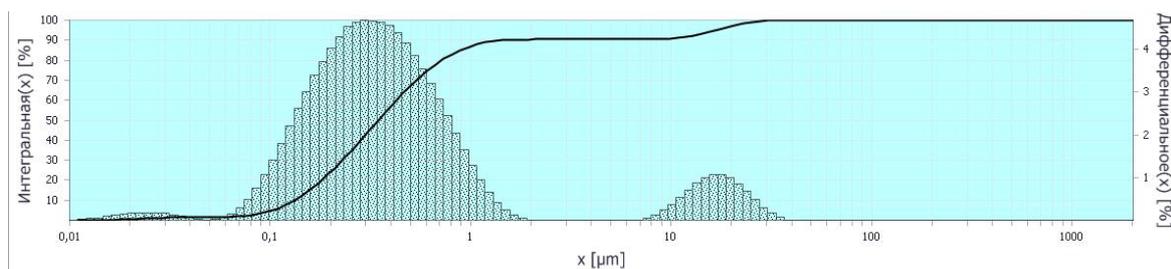
Из экспериментальных результатов, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что меняя соотношения концентрации карбоната калия и вольфрамата лития, плотность тока, а также продолжительность электролиза, можно получать фазы практически чистого монокарбида вольфрама, композиты монокарбида вольфрама,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

**Таблица 1.** Зависимость фазового состава катодного осадка от состава электролита, плотности тока и температуры.

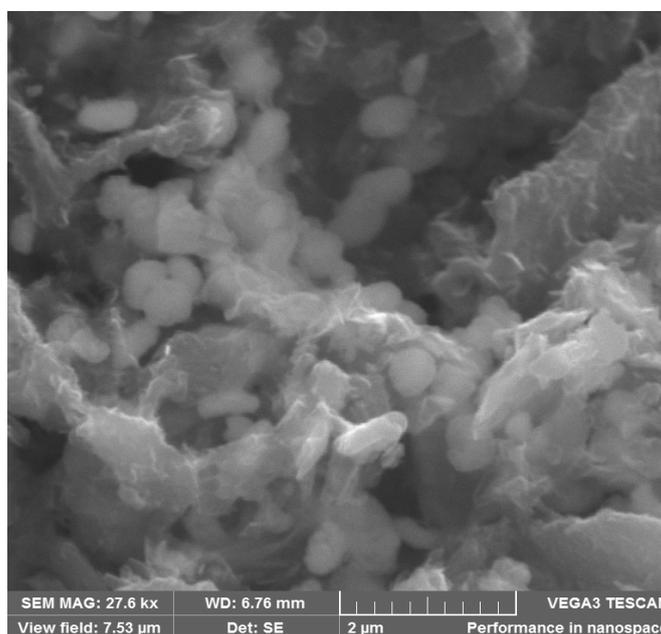
№	Состав электролита, моль %	$T, K$	$i, A/cm^2$	Продолжит. Электролиза мин	Фазовый состав катодного осадка
1.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 86% 4% 10%	1173	1,0	30	WC, примеси C
2.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 86% 4% 10%	1173	0,5	30	WC, C
3.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 86% 4% 10%	1173	2,0	30	WC, примеси C
4.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 84% 4% 12%	1073	0,5	30	C, WC
5.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 88% 2% 10%	1073	1,0	30	WC, C, примеси W <sub>2</sub> C
6.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 82% 4% 14%	1173	1,0	30	W, W <sub>2</sub> C, WC примеси C
7.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 86% 4% 10%	1173	1,0	60	WC, C, примеси W <sub>2</sub> C
8.	KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 86% 4% 10%	1073	1,0	60	WC, W <sub>2</sub> C, W, C



**Рисунок 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного из системы KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с концентрациями K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 8 мол. %, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - 10 мол. %, при плотности тока  $i=1,0 A/cm^2$  и продолжительности электролиза 30 мин.



**Рисунок 2.** Исследование гранулометрического состава образца, полученного из системы  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ . Концентрации карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - 8 мол. % и вольфрамата лития  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ - 10 мол. %, при плотности тока  $i=1,0 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 30 мин.



**Рисунок 3.** Микрофотография поверхности катодного осадка, полученного из системы  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ . Концентрации карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - 8 мол. % и вольфрамата лития  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ - 10 мол. %, при плотности тока  $i=1,0 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 30 мин.

## Список литературы

1. Liu C. et al. Facile in-situ formation of high efficiency nanocarbon supported tungsten carbide nanocatalysts for hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 15650–15658.
2. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B, Shapoval V.J. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts//Jornal of Applied Electrochemistry. 2002. P. 573–279.
3. Мальшев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // Журнал общей химии, 2004, Т. 74, Вып. 8. С. 1233–1240.



### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ КОЛЛЕКТОРОВ ТОКА ДЛЯ МЕМБРАННО- ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ НА РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Г.Р. Киселев\*, В.Н. Фатеев

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

\*e-mail: Kiselev\_GR@nrcki.ru

Современные разработки в области альтернативной энергетики востребованы по ряду причин, к их числу относятся: широкое распространение основных ресурсов (солнечный свет, ветер), что ведет к отсутствию потребности в развитой энергетической инфраструктуре удаленных регионов (Арктика); возрастание спроса в странах с развитой экономикой на «зеленые» источники энергии и связанное с этим развитие энергетической инфраструктуры; снижение негативного воздействия на окружающую среду [1]. Для альтернативных источников энергии характерно неравномерное мощности производства, связанное с переменной природой самих ресурсов (смена дня-ночи в солнечных панелях), в связи с чем происходит образование ям и пиков выходной мощности таких энергоустановок.

С целью выравнивания потребления и производства энергии без ущерба общей эффективности процесса могут быть использованы разработки из области водородной энергетики. Так, при избыточной производительности часть энергии может быть использована в электролизерах воды для производства водорода в качестве резервного энергоносителя. Одним из современных и перспективных устройств для получения водорода является электролизер воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) благодаря отсутствию побочных продуктов реакции, высокой масштабируемой производительности и широкой сфере применения в различных условиях окружающей среды [2].

По причине влияния ряда негативных факторов, таких как потребность в воде высокой чистоты (бидистиллированная вода), применение драгоценных металлов в электрокатализаторах (платина, иридий) и деградация компонентов мембранно-электродных блоков (МЭБ) приводят к большой себестоимости полученного водорода [3]. Такая проблематика определила вектор для современных работ по усовершенствованию конструкции электролизеров воды с ТПЭ [4].

В работе были исследованы мембранно-электродные блоки идентичного состава с различными по длительности травления коллекторами тока из пористого титана ВТ1-0 с пористостью 41-44%. При травлении использовалась концентрированная соляная кислота, доведенная до температуры 55 °С, с целью обеспечения предельной

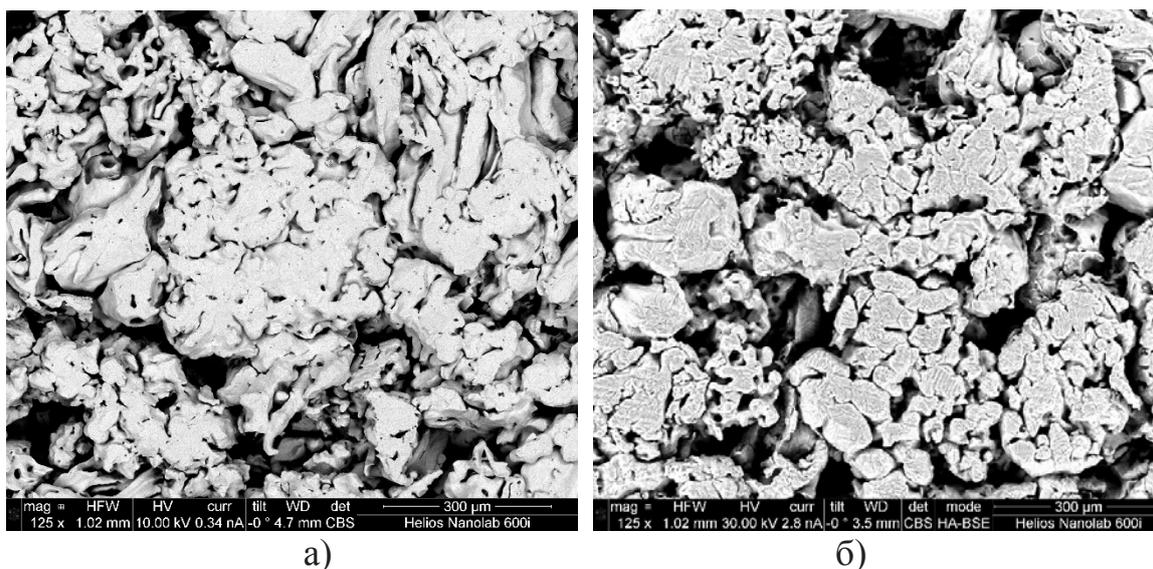


диффузии. Для прерывания процесса травления образцы погружались в бидистиллированную воду, после чего подлежали двухкратному кипячению (для каждого использовалась отдельно взятая бидистиллированная вода) с целью очищения образцов от остатков кислоты в порах. Для подготовки соответствующего набора образцов МЭБ использовались по два круглых образца пористого титана с площадью поверхности  $7 \text{ см}^2$ . Наборы образцов пористого титана для МЭБ и соответствующие условия длительности травления приведены в таб. 1. При нулевой длительности травления образец титана погружался в соляную кислоту на глубину, достаточную для омывания всего образца, и моментально извлекался с дальнейшим погружением в бидистиллированную воду.

**Таблица 1.** Условия травления образцов.

№ набора образцов	1	2	3	4	5	6
Длительность травления, сек	0	60	90	120	180	240

Значения длительности травления были подобраны, исходя из предварительных данных гравиметрического исследования и визуального наблюдения реакции. В точке  $t > 3$  мин наблюдается начало окислительных процессов, сопровождаемых необратимыми изменениями в структуре титана, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1).



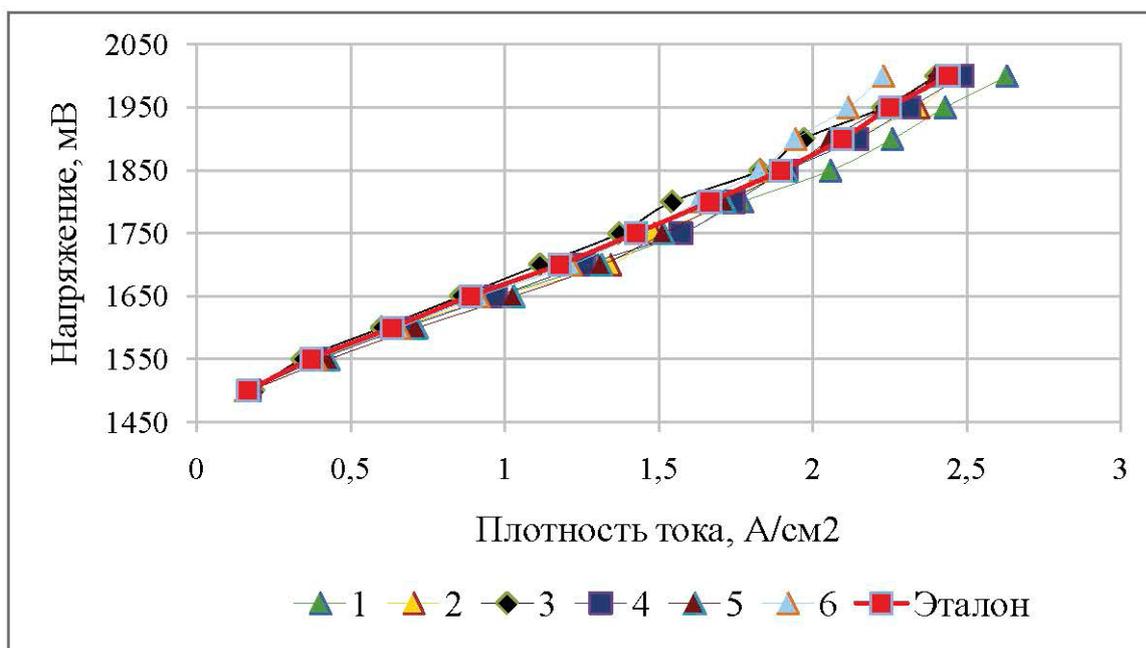
**Рисунок 1.** Структура образцов пористого титана с различной длительностью травления: а) № 2; б) № 6.

Для исследования производительности электролизных ячеек с ТПЭ были изготовлены МЭБ с использованием подготовленных



катализаторов: на анодный коллектор наносился иридиевый катализатор с загрузкой  $2 \text{ мг/см}^2$ , на катодный коллектор — платиновый катализатор на углеродной саже с массовой долей платины 40%, загрузка по платине составляла  $1 \text{ мг/см}^2$ . В качестве эталонного набора коллекторов тока были подготовлены образцы по методике, применяемой в ряде работ, которые были проведены в НИЦ «Курчатовский институт»: травление осуществлялось при комнатной температуре в растворе 10% соляной кислоты на протяжении 2 часов.

Основным методом оценки производительности электролизеров с ТПЭ является исследование вольтамперной характеристики (ВАХ). В работе были подготовлены электролизные ячейки с использованием полученных наборов образцов коллекторов тока. Исследование включало в себя процедуру припекания МЭБ на протяжении 4 часов, остывание до комнатной температуры, прирабатывание ячейки при фиксированном напряжении на протяжении 2 часов и циклический сбор данных в интервале 1,4 — 2 В при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Данные исследования ВАХ приведены на рис. 2.



**Рисунок 2.** Результаты исследования ВАХ электролизных ячеек с различной длительностью травления коллекторов тока в сравнении с эталонным образцом.

Сравнительное исследование ВАХ показало, что при увеличении длительности травления образцов коллекторов тока происходит снижение производительности электролизных ячеек, при этом образцы МЭБ из наборов № 2 - № 5 (длительностью травления 1 — 3 мин) сравнимы в пределах погрешности эксперимента  $\sim 1 \%$  с применяемой



традиционной методикой травления, а образцы №1 (одномоментное травление) и №6 (длительность травления 4 мин) выделяются приростом и снижением производительности соответственно. При этом образец № 1 показывает прирост эффективности процесса до ~ 8 %, а в ВАХ образца № 6 наблюдается снижение производительности до ~ 10 %.

Полученные данные можно объяснить изменением структуры материала коллекторов тока: рост числа пор и снижение среднего размера частиц приводит к образованию полостей, которые могут негативно влиять на электрохимическую реакцию, приводя к избыточному скоплению каталитических материалов в пустотах и уменьшению активной поверхности катализаторов. При этом происходит увеличение морфологической неоднородности поверхности коллектора тока, что также снижает долю каталитических материалов, находящихся в непосредственном контакте с коллектором тока.

Так, изначальная пористость титана позволяет их наиболее эффективным образом использовать в электролизерах с ТПЭ, достигая значений плотности тока до нескольких единиц  $A/cm^2$ , однако для достижения больших значений необходимо увеличение пористости путем применения порообразователей в титане при процедуре припекания МЭБ.

Работы выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа № 89 от 20.01.2023 по пункту 3п.4.1. «Исследование механизмов деградации в электрокаталитических слоях, разработка методов ингибирования деградационных процессов для компонентов (катализаторов, каталитических слоев) электрохимических устройств с ТПЭ».

### Список литературы

1. *Kabeyi M.J.B., Olanrewaju O.A.* Sustainable Energy Transition for Renewable and Low Carbon Grid Electricity Generation and Supply. *Frontiers in Energy Research*. 2022. V. 9. P. 743114.
2. *Pozio A., Bozza F., Nigliaccio G. et al.* Development perspectives on low-temperature electrolysis. *Energia, ambiente e innovazione*. 2021. V. 1. P. 66–72.
3. *Siracusano S., Van Dijk N., Backhouse R. et al.* Degradation issues of PEM electrolysis MEAs. *Renewable energy*. 2018. V. 123. I. 52.
4. *Wang T., Cao X., Jiao L.* PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects. *Carbon Neutrality*. 2022. V. 1. A. 21.



УДК 541.13

## **ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ**

Е.А. Могучих<sup>1\*</sup>, Ю.А. Баян<sup>1</sup>, А.С. Павлец<sup>1</sup>, А.А. Алексеенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: liza.moguchix@mail.ru

Увеличение выбросов парниковых газов и последующее изменение климата способствует глобальному изменению приоритетов, в области энергетики. Нет никаких сомнений в том, что предстоящий переход от традиционных ископаемых источников энергии к новым возобновляемым источникам энергии имеет важное значение [1]. Среди альтернативных подходов, будущее, основанное на водороде, является основной концепцией развития [2]. А именно, водородная экономика замкнутого цикла основаны на использовании обильной солнечной и ветровой энергии для производства водорода в электролизерах, в то время как, с другой стороны, топливные элементы (ТЭ) эффективно преобразуют этот водород обратно в электрическую энергию. Наиболее перспективным типом топливных элементов для обеспечения экологически чистого транспорта будущего являются топливные элементы с протонообменной мембраной. Процесс преобразования водорода в электричество в ТЭ концептуально довольно прост. Подаваемый на анод водород окисляется, и образовавшиеся протоны перемещаются через мембрану к катоду, где они реагируют с кислородом из воздуха, создавая электричество и воду в качестве только побочный продукт. Однако для этих реакций нужен катализатор, а именно платина (Pt), нанесенная на углерод с большой площадью поверхности в форме наночастиц (НЧ). Этот нанокompозит оказался лучшим вариантом для катализа как реакции анодного окисления водорода, так и катодной реакция восстановления кислорода (РВК). Однако количество Pt ограничено в доступности. Поскольку Pt находится в дефиците из этого вытекает высокая стоимость катализатора. Чтобы решить эту серьезную проблему, исследователи всего мира ищут новые высокоактивные, стабильные и недорогие электрокатализаторы для РВК.

Углеродная подложка обеспечивает высокую электропроводность и достаточную пористость слой электрокатализатора [3]. Наиболее распространены и широко используются «твердые» угли, такие как Vulcan XC-72 (Vul), Vulcan XC-72-R (VulR), а также «пористые» угли, как Ketjen Black EC300J (KB3) и Ketjen Black EC600JD (KB6) [4]. Одним из путей повышения активности и устойчивости катализаторов



является модифицирование углеродного носителя путем допирования его различными гетероатомами, в том числе и N.

Целью данной работы было изучение влияния природы углеродного носителя на структурные и электрохимические характеристики платиновых электрокатализаторов.

Модификацию углеродных носителей (табл.1) проводили с использованием меламин в качестве прекурсора в трубчатой печи при температуре 600°C, а инертной атмосфере. Получение Pt/C катализаторов проводили химическим восстановлением платины.

Массовая доля платины ( $\omega(\text{Pt})\%$ ) в синтезированных образцах составила от 13% до 22% (табл. 1), в зависимости от использованного носителя, в случае использования необработанных углеродных саж. При рассмотрении линейки материалов на допированных C-N носителях массовая доля платины составляет около 20%. При этом катализатор на основе N-легированных Ketjenblack ED600JD (Pt/KB6\_600) содержит большую долю металлической компоненты, чем Pt/KB6, что может быть обусловлено более сильным электронным взаимодействием активных центров носителя с НЧ. Таким образом, наличие атомов азота, внедренных в структуру данного углеродного носителя, улучшает адгезию наночастиц платины к его поверхности.

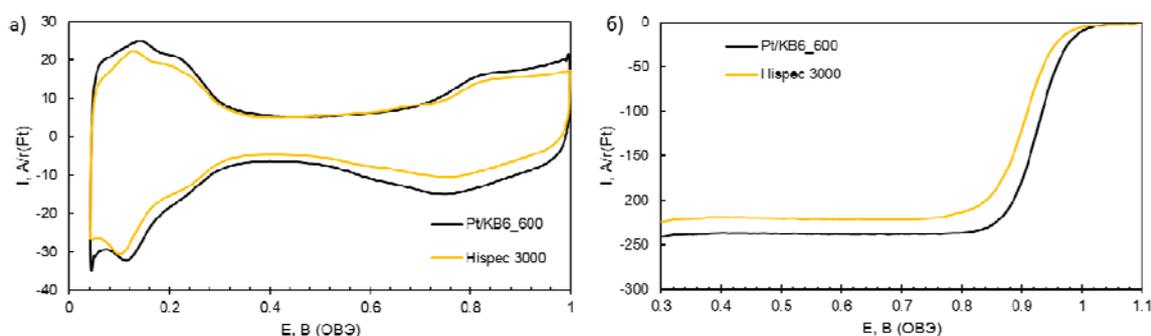
**Таблица 1.** Структурные характеристики Pt/C Pt/C-N материалов.

Материал	Тип носителя	Условия обработки носителя	$\omega(\text{Pt})$ , %	$D_{\text{ср}}$ , нм
Pt/Vul	Vulcan XC-72	Нет обработки	22	1.7
Pt/VulR	Vulcan XC-72R		21	1.7
Pt/KB3	Ketjenblack ED300JD		18.5	0.9
Pt/KB6	Ketjenblack ED600JD		13	0.6
Pt/VulR_600	Vulcan XC-72-N	600°C, Ar, меламин	20.5	1.7
Pt/Vul_600	Vulcan XC-72R-N		21	1.9
Pt/KB3_600	Ketjenblack ED300JD -N		21.9	1.5
Pt/KB6_600	Ketjenblack ED600JD-N		19.6	0.9

Все полученные Pt/C материалы характеризуются малым размером кристаллитов платины - от примерно 0.6 до 1.9 нм (табл. 1).



Электрохимические характеристики были изучены для Pt/KB6\_600 катализатора. Для сравнения был взят коммерческий платиновый материал Hispec 3000 с близкой долей платины 20%. Материал показывает высокие значения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП)  $90 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ , что соответствует значениям коммерческого образца  $84 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$  (рисунок 1а). Активность катализаторов в РВК оценивали по величинам кинетических токов и потенциалов кислородной полувольты (рисунок 1б). Несмотря на близкие значения ЭХАП материал Pt/KB6\_600 значительно более высокой активностью, по сравнению с Hispec 3000,  $420 \text{ А}/\text{г}(\text{Pt})$  и  $250 \text{ А}/\text{г}(\text{Pt})$ , соответственно.



**Рисунок 1.** (а) Циклические вольтамперограммы электродов Pt/C. Электролит –  $0,1 \text{ М HClO}_4$ , атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . (б) Линейные вольтамперограммы РВК. Скорость вращения диска  $1600 \text{ об}/\text{мин}$ ; Скорость развертки потенциала составляет  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ М}$  раствор  $\text{HClO}_4$ , насыщенный  $\text{O}_2$ , при атмосферном давлении.

Наличие атомов азота в графеновых слоях углеродных носителей привело к повышению их сорбционной способности по отношению к НЧ платины, вследствие чего осаждение платины на KB3\_600 и KB6\_600 при синтезе катализаторов произошло практически количественно.

Значения ЭХАП и удельной активности платины в катализаторе Pt/KB6\_600 значительно выше, чем катализатора Hispec 3000. Мы полагаем, что преобладающим фактором влияния является именно оптимизация структуры углерода (Ketjen black EC600jD) в результате его азотирования.

Таким образом, катализатор Pt/KB6\_600, синтезированный с использованием допированного азотом углерода, продемонстрировал заметно более высокую активность в РВК по сравнению с коммерческим аналогом. Этот материал представляет несомненный интерес для испытания в МЭБах водородо-воздушных ТЭ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда №21-79-00258.*



## Список литературы

1. *Kabeyi M.J.B., Olanrewaju O.A.* // *Front. Energy Res.* 2022. V. 9. P. 1–45.
2. *Kodama K., Nagai T., Kuwaki A. et al* // *Nat. Nanotechnol.* 2021. V. 16. P. 140–147.
3. *Suter T.A.M., Smith K., Hack J. et al* // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. P. 2101025.
4. *Harzer G.S., Orfanidi A., El-Sayed H. et al* // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. P. F770.



УДК 544.6

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

И.Н. Новомлинский\*, С.А. Матыченко

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: novomlinskiy@sfedu.ru

Коррозионная стойкость, пористая структура и большая площадь поверхности электрокатализаторов становятся все более и более важными в качестве электродных свойств при длительной эксплуатации топливного элемента с полимерной мембраной. Как правило, в большинстве случаев в качестве носителя для наночастиц платины используется углерод [1]. В катализаторах на основе платины углерод используется как электропроводящий носитель. В то же время, проблемы коррозии углерода, возникающие во время работы топливных элементов, сокращают срок службы электродов.

Для повышения коррозионной устойчивости электрокатализаторов применяется, как правило, два подхода. Первый заключается в модификации технического углерода. Первый заключается в физической, либо химической модификации технического углерода [2]. Второй подразумевает поиск альтернативных материалов-носителей [3]. Критериями выбора материала-носителя являются электрохимическая стабильность в широком интервале потенциалов, высокую удельную площадь поверхности, высокую электропроводность, оптимальную пористость, устойчивость к щелочным и кислым средам, а также достаточную способность адгезии наночастиц катализатора [4]. В качестве возможной альтернативы углеродным носителям можно рассматривать оксиды, карбиды и нитриды металлов.

Целью настоящей работы стало изучение материалов на основе карбида вольфрама в качестве носителей наночастиц платины.

Задачами исследования являются получение платиновых электрокатализаторов на основе карбида вольфрама и изучение их функциональных характеристик в токообразующих реакциях.

Для нанесения наночастиц платины на поверхность карбидов был использован формальдегидный метод синтеза в суспензии носителя. Для этого навеску носителя помещали в водноэтиленгликольный раствор, содержащий ионы платины, который затем подвергали ультразвуковой гомогенизации. В последствие раствор нагревали до 90 °С и вносили формальдегид, используемый в качестве восстановителя. Раствором NaOH доводили pH до значения 10-11 и выдерживали данную систему в течение двух часов. После смесь подвергалась охлаждению на воздухе до комнатной температуры. Для сидментации наночастиц на



поверхность носителя использовали раствор хлорида натрия. В некоторых вариантах, в раствор дополнительно вносили углеродный порошок марки Vulcan XC72. После чего суспензию фильтровали, а полученный порошок затем сушили при температуре 80 °С.

Измерение активности катализаторов проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при температуре 25°C, с помощью потенциостата-гальваностата Pine (Pine Research Instrumentation, USA). В качестве электролита использовали 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. Исследуемый катализатор наносили на торец вращающегося дискового электрода в виде специально приготовленных каталитических “чернил”. Для приготовления чернил навеску 0.006 г исследуемого катализатора, 900 мкл изопропанола, 100 мкл дистиллированной воды и 100 мкл 1%-ного раствора Nafion гомогенизировали ультразвуком 15 мин и перемешивали на магнитной мешалке. Аликвоту полученной суспензии объемом 6 мкл наносили на предварительно очищенный изопропанолом стеклографитовый торец вращающегося дискового электрода. Затем, после высыхания капли, для закрепления каталитического слоя наносили 1 каплю 0,1 М раствора HClO<sub>4</sub>. Для измерения активности катализаторов регистрировали серию потенциодинамических кривых на вращающемся дисковом электроде в диапазоне потенциалов 0.1–1.2 В со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с при различных скоростях вращения электрода (400, 900, 1600, 2500 об/мин).

Таким образом, в ходе работы были получены ряд материалов, отличающихся по составу: Pt/(W+WC) – наночастицы платины, нанесенные на смесь вольфрама и карбида вольфрама, Pt/(C+W+WC) – наночастицы платины, нанесенные на смесь углерода, вольфрама и карбида вольфрама, Pt/(C+WC) – наночастицы платины, нанесенные на смесь углерода и карбида вольфрама, Pt/WC – наночастицы платины, нанесенные на карбид вольфрама. Дополнительно был изучен чистый карбид вольфрама. Полученные результаты сведены в таблицу.

Образец	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	Число электронов	I <sub>k</sub> , А/г(Pt)	I <sub>k</sub> , А/м <sup>2</sup> (Pt)	E <sub>1/2</sub> , В
Pt/(W+WC)	14	-	-	-	-
Pt/(C+W+WC)	54	≈ 4	8	0,1	0,67
Pt/(C+WC)	32	≈ 4	11	0,3	0,77
Pt/WC	5	-	-	-	-
WC	0	-	-	-	-
<b>JM 20</b>	81	3,22	235	2,9	0,90



Результаты исследования показали, что крупнокристаллический карбид вольфрама не позволяет получить высокоактивный катализатор. Так было установлено, что чистый карбид вольфрама не проявляет активности в реакции восстановления кислорода. Материалы, не содержащие примеси углерода, характеризуются низкими значениями электрохимически активной площади (ЭХАП) поверхности. В то время как примесь углерода позволяет повысить активность в реакции восстановления кислорода (таблица), однако, кинетические токи таковых материалов значительно уступают токам для коммерческого Pt/C материала JM20.

Таким образом, исследование показало, что материалы на основе карбида вольфрама проявляют значительно меньшую активность в реакции восстановления кислорода, что не позволяет их рекомендовать в качестве альтернативы традиционным катализаторам.

Авторы выражают благодарность проф. Лисневской И.В. и Савинову А.Н. за получение материалов-носителей. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00190, <https://rscf.ru/project/21-73-00190/>

### Список литературы

1. *Weber P., Werheid M., Janssen M. et al //ECS Trans. 86. 2018. P. 433.*
2. *Shao Y., Sui J., Yin G. et al //Appl. Catal. B Environ. 79. 2008. P. 89-99.*
3. *Begum M., Yurukcu M. Yurtsever F. et al // ECS Trans. 80. 2017. P. 919.*
4. *Wu J., Yang H. // Accounts of Chemical Research. 2013. V. 46. P. 1848–1857.*



УДК 544.478.13

## КОМБИНИРОВАННЫЙ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРОМОТИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕМ

Л.Б. Охлопкова<sup>1\*</sup>, И.П. Просвирин<sup>1</sup>, М.А. Керженцев<sup>1</sup>, О.Б. Сухова<sup>1</sup>,  
З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
Россия

\*e-mail: [mila65@catalysis.ru](mailto:mila65@catalysis.ru)

Предпочтительное использование ископаемых видов топлива для удовлетворения потребностей в энергии создало экологические проблемы из-за значительных выбросов вредных для окружающей среды газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ). Кроме того, истощение запасов ископаемого топлива ставит человечество перед необходимостью жесткого энергосбережения, использования новых ресурсосберегающих технологий [1,2]. Водород представляет собой более чистую альтернативу ископаемому топливу, поскольку его использование не приводит к выбросу парниковых газов. Водород традиционно используется в качестве сырья для переработки нефти и в химическом синтезе (аммиака и метанола) и мировой спрос на водород постоянно растет. Хотя паровая конверсия метана в настоящее время является наиболее широко распространенным процессом получения водорода и составляет более половины его мирового производства, сухой риформинг  $\text{CH}_4$  имеет гораздо более высокий потенциал для снижения выбросов  $\text{CO}_2$ .

Сухой риформинг метана одновременно преобразует два вредных газа и образует смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  (синтез-газ может использоваться в качестве топлива или исходного сырья в процессе Фишера-Тропша). Сочетание углекислотной конверсии метана с паровой обеспечивает два ключевых преимущества по сравнению с реакцией сухого риформинга, а именно: (i)  $\text{H}_2\text{O}$  увеличивает соотношение  $\text{O}/\text{C}$  в сырье, что способствует окислению сажи; (ii)  $\text{H}_2\text{O}$  обеспечивает дополнительные атомы  $\text{H}$  для образования  $\text{H}_2$ , тем самым регулируя молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке продукта. Из-за химической стабильности как  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{CH}_4$   $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  риформинг метана (КПУРМ) обычно проводят при  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора, содержащего металлы платиновой группы и/или на основе  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  или  $\text{Ni}$ .  $\text{Ni}$  системы рассматриваются в качестве наиболее перспективных катализаторов для широкого промышленного использования благодаря высокой активности, низкой стоимости и

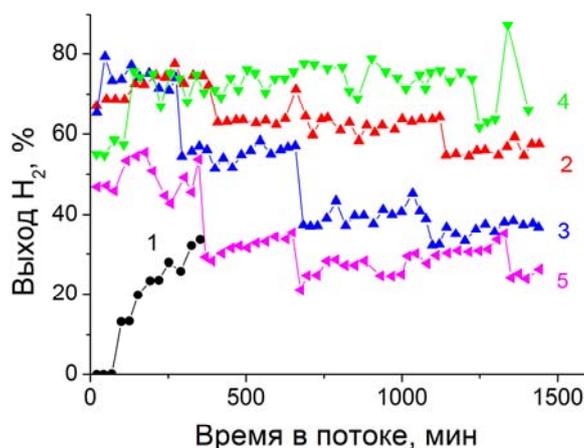


доступности никеля. Дисперсность Ni, концентрация кислородных вакансий и взаимодействие между Ni и носителем влияют на характеристики КПУРМ. К недостаткам никелевых катализаторов можно отнести снижение активности при длительном использовании в результате образования сажи и спекания частиц активного компонента при высоких температурах реакции. Мезопористый носитель на основе CeO<sub>2</sub>-MgO сочетает в себе способность стабилизировать высокодисперсные структуры активного компонента и генерировать/переносить активные частицы для окисления интермедиатов, образующихся на никелевых каталитических центрах. В данной статье с целью разработки устойчивого к дезактивации катализатора процесса КПУРМ на основе никеля проведено сравнительное исследование катализаторов 10%X/Ce<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub> (X = Ni, Ni<sub>0.97</sub>Pd<sub>0.03</sub>), полученных золь-гель-темплатным методом (SGT) при варьировании предшественника носителя и метода функционализации носителя (одностадийный синтез и полиольный метод). Образцы маркированы в соответствии с методикой их синтеза: первая буква обозначает прекурсор носителя – «А» и «С» соответствуют ацетату и хлориду церия, «S» и «P» соответствуют образцам, полученным одностадийным и полиольным методом, соответственно. Третья буква обозначает условия активации: «O» и «V» обозначают активацию на воздухе и в вакууме, соответственно. Например, Ni-Pd/CeMg-A-S-V, образец был приготовлен из ацетата церия одностадийным методом на основе наночастиц Ni<sub>0.97</sub>Pd<sub>0.03</sub> и прокален в вакууме при 500°C в течение 2 часов, затем на воздухе при 500°C в течение 4 часов. Комплекс физико-химических методов исследований, таких как измерение удельной поверхности методом БЭТ, дифракция рентгеновских лучей, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и термогравиметрический анализ, использовался для выяснения влияния условий приготовления на каталитические свойства и установления корреляции с каталитическими характеристиками в КПУРМ.

Использование технологии SGT при приготовлении никелевого катализатора на основе модифицированного магнием оксида церия Ce<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub> для комбинированной H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> конверсии метана позволяет получать нанокристаллические образцы, обладающие узкими порами (5-10 нм) и высокой термической стабильностью за счет ингибирования роста кристаллитов в носителе. Методами адсорбции N<sub>2</sub> при 77К и дифракции рентгеновских лучей показано, что дисперсность активного компонента определяется размером пор носителя, термической стабильностью мезопористой структуры носителя, способом его функционализации и активации и увеличивается при использовании ацетата церия в качестве прекурсора носителя, при одностадийном синтезе и предварительной активации в вакууме при



300°C. Эффективность катализаторов в КПУРМ повышается с увеличением дисперсности активного компонента, увеличением концентрации дефектного кислорода (КДО) и образованием хорошо диспергированных наночастиц NiPd и кластеров Ni в фазе MgO. Катализатор 10%Ni-0.5%Pd/Ce<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub> имеет наибольшую дисперсность и КДО, обеспечивает устойчивость активного компонента к спеканию и стабильную работу (выход целевых продуктов 79% при конверсии реагентов не менее 73% при 750°C) в течение 15 часов работы (Рис.1).



**Рисунок 1.** Выход водорода при КПУРМ при 750°C. 1-Ni/CeMg-C-S-O; 2-Ni/CeMg-A-S-V; 3-Ni/CeMg-A-S-O; 4-Ni-Pd/CeMg-A-S-V; 5-Ni/CeMg-A-P-O.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзаказа Институту катализа им. Борескова (проект АААА-А21-121011490008-3).

### Список литературы

1. Hosseini S. E., Wahid M. A. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 850–866.
2. Nikolaidis P., Poullikkas A. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 67. P. 597–611.



УДК 541.13

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ PtCu/C КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.С. Павлец\*, А.А. Алексеенко

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: angelina.pavlez@mail.ru

Платиносодержащие наноструктурные материалы применяются в качестве основы каталитического слоя в топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц (НЧ) представляют существенный интерес, с точки зрения возможности снижения содержания драгоценного металла и повышения функциональных характеристик катализатора [1]. В качестве легирующего компонента чаще всего используют переходные металлы, такие как Cu, Co, Ni.

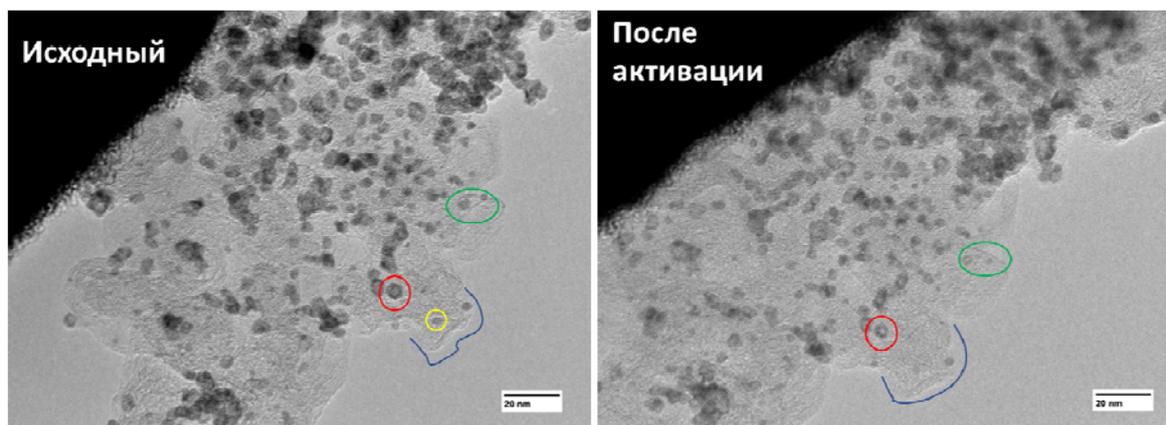
Недостатком использования PtM/C материалов является селективное растворение d-металла в ходе работы катализатора, которое приводит к отравлению мембраны и полимерного электролита в каталитических слоях [2]. Такое растворение, получившее название de-alloying, приводит к реорганизации структуры НЧ и изменению состава НЧ в целом и поверхностных слоев [2]. Для понимания происходящих процессов и установления их влияния на характеристики катализатора необходимо исследовать структуру материала в исходном состоянии и после de-alloying, который происходит, например, в ходе вольтамперометрического циклирования (стадия активации катализатора).

В работе исследуется влияние условий вольтамперометрической активации на структурные и электрохимические характеристики PtCu/C катализатора, полученного постадийным формированием частиц по запатентованной технологии (патент №RU2677283C1) на N-допированном углеродном носителе. Образец характеризуется содержанием Pt около 20% и средним размером НЧ около 6 нм (Рисунок 1). На фотографии ПЭМ катализатора в состоянии «как получено» (Рисунок 1) наблюдается равномерная дисперсия НЧ по поверхности носителя. В большом количестве присутствуют НЧ с видимой структурой «оболочка-ядро», где в качестве ядра выступает медь (светлый участок НЧ), окруженная оболочкой платины (темный участок НЧ).

Полученный катализатор подвергали циклированию в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В (относительно обратимого водородного электрода), после чего измеряли электрохимически активную площадь поверхности (ЭХАП) и активность в реакции восстановления кислорода



(РВК). ЭХАП катализатора составила  $47 \text{ м}^2/\text{г}$  (Pt), а масс-активность в РВК –  $640 \text{ А/г}$  (Pt). Для сравнения изучили характеристики коммерческого Pt/C катализатора (HiSPEC3000, Johnson Matthey) с близкой массовой долей Pt, ЭХАП которого составила  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  (Pt), а масс-активность –  $257 \text{ А/г}$  (Pt).



**Рисунок 1.** Фотографии ПЭМ PtCu/C катализатора до и после электрохимической активации.

Причиной повышенной активности PtCu/C образца является эффект лиганда и специфичная структура НЧ, которая в ходе активации претерпевает изменения (Рисунок 1). На фотографии ПЭМ PtCu/C материала после активации наблюдается растворение некоторых НЧ, изменение морфологии углеродного носителя, а также появление пустотных НЧ, которые, по-видимому, состоят из платины. Каркасные НЧ, состоящие преимущественно из Pt, как известно, характеризуются повышенной каталитической активностью [3].

Таким образом, в данном исследовании путем электрохимической активации удалось получить PtCu/C электрокатализатор с равномерно-распределенными НЧ «оболочка-ядро», содержащий каркасные НЧ и характеризующийся в 2.5 раза более высокой активностью в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №FENW–2023–0016.

## Список литературы

1. Lv H., Li D., Strmcnik D. et al // Nano Energy. 2016. V. 29. P. 149–165.
2. Wang H., Lin R., Cai X. et al // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 178. P. 121615.
3. Chen C., Kang Y., Huo Z. et.al. // Science. 2014. V. 343. P. 1339–1343.



УДК 544.653.3

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ОСАДКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ, ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Т.С. Трофимова\*, Т.Н. Останина

УрФУ, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru

Пористые электроды, обладающие высокоразвитой поверхностью, находят широкое применение в различных областях промышленности, в частности при производстве водорода методом щелочного электролиза. Благодаря высокой площади поверхности они способны снизить истинную плотность тока, и соответственно, перенапряжение выделения водорода, что приведет к уменьшению энергозатрат при производстве водорода. Использование импульсного режима электролиза, представляющего собой чередование импульсов тока, во время которых происходит электроосаждение металла, и пауз, позволяет изменять морфологию и структурные свойства как компактных, так и пористых осадков.

Целью работы являлось исследование каталитических свойств пористых никелевых осадков, полученных в импульсном режиме, по отношению к реакции восстановления водорода в щелочном растворе.

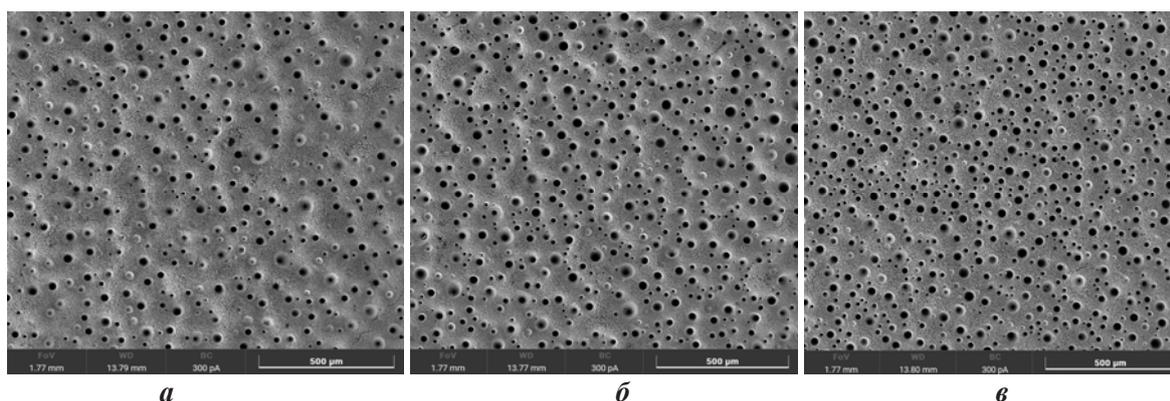
Для получения пористых никелевых осадков использовали электролит, содержащий 0,2 моль/л  $\text{NiCl}_2$  и 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Осаждение проводили на подложку из медной фольги площадью  $1 \text{ см}^2$  с предварительно осажденным слоем гальванического никеля толщиной 9 мкм. Для всех исследованных режимов величина импульса тока составляла  $1,2 \text{ А/см}^2$  в расчете на геометрическую площадь электрода. Длительность импульса тока варьировалась от 5 до 15 с (образцы И5, И10 и И15 соответственно). Длительность паузы оставалась неизменной во всех случаях и составляла 10 с. Количество электричества во всех исследованных импульсных режимах оставалось постоянным и равным 720 Кл.

Полученные осадки характеризовались наличием круглых макропор, представляющих собой каналы эвакуации водорода (Рисунок 1). Во время импульса тока на катоде образуются пузырьки газообразного водорода параллельно с электрокристаллизацией металла. Во время паузы выделения водорода не происходит, поэтому количество пузырьков не меняется. Анализ фотоизображений внешней поверхности никелевых осадков позволил определить количество пор на единице поверхности. При изменении длительности импульса тока от 5 до 15 с наблюдалось увеличение количества макропор: 245, 301 и  $396 \text{ шт/мм}^2$



для образцов И5, И10 и И15 соответственно. Очевидно, это связано с тем, что при увеличении времени импульса возрастает количество образующихся пузырьков водорода.

Для исследования каталитических свойств пористых никелевых осадков были получены поляризационные кривые в растворе 1 моль/л NaOH. Вольтамперограммы, полученные на пористых осадках никеля, были смещены в область более положительных потенциалов ( $E$ ) по сравнению с гладким никелевым электродом ( $E_{г\text{л}}$ ).

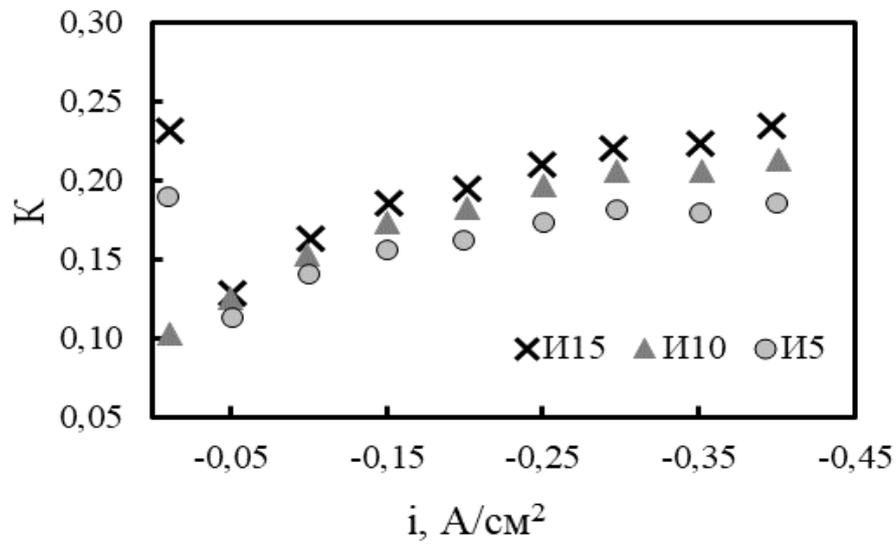


**Рисунок 1.** Морфология полученных никелевых осадков; И5 – а, И10 – б, И15 – в.

Для оценки каталитических свойств использовали критерий, представляющий собой отношение деполяризации ( $\Delta E = E - E_{г\text{л}}$ ) к потенциалу гладкого электрода при определенной плотности тока:

$$K(I) = \frac{\Delta E(i)}{E_{г\text{л}}(i)}$$

Данный критерий позволяет оценить каталитический эффект осадков в широкой области плотностей тока (Рисунок 2). Величина  $K$  проходит через минимум при малых плотностях тока, а затем возрастает, что обусловлено изменением поверхности, доступной для электрохимического процесса. Повышение деполяризации на образце И15 по сравнению с другими осадками связано с более развитой поверхностью вследствие наличия большого количества макропор. Высокие значения коэффициента  $K$  в области плотностей тока  $0,35 \div 0,45 \text{ А/см}^2$  свидетельствуют о каталитической активности всех осадков как электродов для получения водорода щелочным электролизом. Кроме того, высокая каталитическая активность ( $K$ ) пористых осадков никеля при низких плотностях тока ( $\approx 0,01 \text{ А/см}^2$ ) показывает перспективность их использования в качестве электродов в электролизерах, питаемых за счет преобразования солнечной энергии.



**Рисунок 2.** Изменение критерия  $K$  для образцов И5, И10 и И15 при различных плотностях тока.



УДК 541.13

## ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Засыпкина<sup>1,\*</sup>, Н.А. Иванова<sup>1</sup>, Д.Д. Спасов<sup>1,2</sup>, Р.М. Меншарапов<sup>1</sup>,  
Е.А. Воробьева<sup>2</sup>, О.К. Алексеева<sup>1</sup>, В.Н. Фатеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: Zasypkina\_AA@nrcki.ru

С целью увеличения выработки электроэнергии, а также сокращения загрязняющих выбросов в окружающую среду необходим переход на высокоэффективные возобновляемые источники энергии, в том числе на установки с водородными топливными элементами (ТЭ). Однако ограничение коммерциализации электрохимических генераторов на основе протонообменных мембран обосновано относительно недолгим сроком их эксплуатации и высокой себестоимостью. Данные проблемы в основном связаны с деградационными процессами, происходящими во входящих в состав мембранно-электродного блока (МЭБ) элементами [1, 2] в том числе с дезактивацией платинового электрокатализатора из-за коррозии углеродного носителя [3].

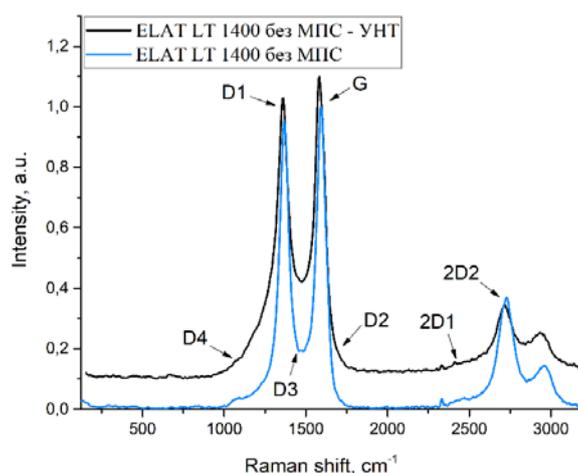
Высокая реакционная способность, а также долговечность каталитического слоя (КС) во многом зависит от структуры углеродного носителя. Благодаря уникальной архитектуре графита, возможно синтезировать достаточно сложные наноматериалы на его основе, которые приводят к хорошей дисперсии катализатора на их поверхности и, следовательно, высокой электрохимически активной поверхности (ЭАП). Существует множество различных конфигураций наноматериалов, применяемых в качестве носителей в ТЭ [4, 5]. Данные материалы как носители катализаторов положительно влияют на эффективность работы ТЭ и могут уменьшить образование поверхностных оксидов и коррозионного тока. Также большое влияние оказывают на формирование КС, адгезия слоя к поверхности мембранного/микропористого электродного слоя и равномерность их нанесения. Данную проблему можно решить, заменив стандартный аморфный углеродный носитель на сложноструктурированный, в частности на массивы УНТ (МУНТ) [6].

В настоящей работе был сформирован электрод нового типа путем выращивания МУНТ непосредственно на коммерческих электродных газодиффузионных слоях (ГДС) – гидрофобной углеродной бумаге ELAT LT 1400 W. В качестве катализатора роста массива УНТ использовался Ni, нанесенный на поверхность ГДС при помощи



магнетронного распыления на установке МИР-1 в НИЦ «Курчатовский институт». В целях равномерного роста массива нанотрубок необходимого размера ранее нами в работе [7] были оптимизированы режим и условия распыления. Использовался режим постоянного тока с подачей импульсного напряжения смещения. Было выявлено, что толщина выращенного слоя МУНТ зависит от первоначального размера частиц никелевого катализатора, поскольку без применения дополнительного катализатора в процессе синтеза, рост массива УНТ прекращается при полном зауглероживании катализатора. Поэтому для достижения необходимой толщины слоя МУНТ осуществлялся послойный синтез никелевого катализатора и углеродных нанотрубок. Затем на поверхность полученного массива УНТ осаждались частицы Pt-катализатора путем импрегнации прекурсором, гексахлорплатиновой кислотой ( $H_2PtCl_6$ ), и последующего ее восстановления до металлических платиновых наночастиц в токе газообразного водорода. Подробная методика описана в работе [8]. В результате был получен электрод с платиновым катализатором на массиве УНТ.

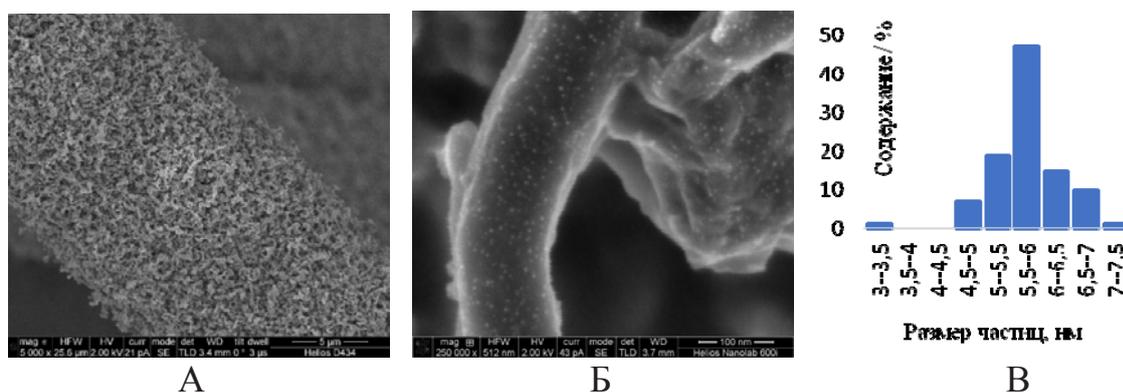
Для определения дефектности полученного массива УНТ были получены спектры комбинационного рассеяния, представленные на рисунке 1. Все рассмотренные ГДС представляют собой высокоупорядоченные углеродные материалы с преимущественно углеродом в  $sp^2$  гибридизации, которые составляют углеродные нити. Их внутренняя структура представлена нанокластерами графита. Анализируя спектры комбинационного рассеяния ELAT LT 1400 W с МПС из МУНТ и без, можно отметить, что пик G (пик второго порядка) значительно больше в ELAT 1400 без подслоя до синтеза УНТ, при этом значительного отличия в степени дефектности (по отношению интенсивностей пиков G/D) не наблюдается.



**Рисунок 1.** Рамановские спектры ГДС, состоящего из ткани ELAT LT 1400 без подслоя, и массива УНТ на основе ткани ELAT LT 1400 без подслоя.



На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видно, что МУНТ был успешно синтезирован на углеродной ткани (рисунок 2). Средний диаметр углеродных нанотрубок составил 50 нм. Частицы платины достаточно равномерно распределены по углеродному носителю, но при этом также встречаются агломерированные каталитические частицы.



**Рисунок 2.** Углеродное волокно ткани ELAT LT 1400 W с выращенным массивом УНТ на поверхности (А), частицы платинового катализатора на УНТ (Б), и их распределение по размерам (В).

Для полученного электрода были выполнены электрохимические испытания в целях определения ЭАП электрокатализатора, а также определения его деградационной устойчивости в условиях постоянного циклирования потенциала. Исследования осуществлялись при помощи потенциостата CorrTest CS350 (Китай) в трехэлектродной ячейке. Стабильность такого КС несколько выше стандартных электрокатализаторов, применяемых в твердополимерных топливных элементах. Также получены вольт-амперные характеристики в лабораторной ячейке топливного элемента с мембранно-электродным блоком, в состав которого вошел изготовленный электрод.

Разработанный электрод нового типа обеспечит повышенную электропроводность газодиффузионного слоя, а также позволит контролировать его пористость и газопроницаемость. Усиленная адгезия МУНТ на ГДС приведет к росту долговечности при сниженном содержании платины, достигаемым путем увеличения дисперсности и ЭАП платинового катализатора, нанесенного на МУНТ.

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №89 от 20.01.2023 по пункту Зп.2.5. «Разработка новых электрокаталитических материалов с улучшенными свойствами для электрохимических устройств с ТПЭ».



## Список литературы

1. *Okonkwo P.C. et al* // Int. J. Energy Res. 2022. V. 46. No. 4. P. 3766–3781.
2. *Okonkwo P.C. et al* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46, No. 55. P. 27956–27973.
3. *Prokop M., Drakselova M., Bouzek K.* // Curr. Opin. Electrochem. 2020. V. 20. P. 20–27.
4. *Kozlova M. et al* // C — J. Carbon Res. 2022. V. 8. No. 1. P. 14.
5. *Shaari N., Kamarudin S.K.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 69. P. 862–870.
6. *Fontana M., Ramos R., Morin A., Dijon J.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 762–771
7. *Kudinova E. S. et al* // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. No. 11–12. P. 715–722.
8. *Ivanova N. A. et al* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. No. 34. P. 18093–18106.



# Функциональные материалы для распределенной энергетики: синтез и свойства







## ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК

Р.К. Абдурахимова<sup>1\*</sup>, С.С. Туленин<sup>2</sup>, А.С. Шмыгалев<sup>1,2</sup>,  
А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, у. Мира, 28

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: arianaboimuradova@yandex.ru

Многослойные структуры на основе полупроводниковых материалов активно изучаются на предмет их использования в различных детекторах и преобразователях солнечной энергии. Благодаря сочетанию свойств индивидуальных материалов может быть достигнуто общее улучшение эксплуатационных характеристик при их многослойном исполнении [1].

Преимуществом таких структур является их способность эффективно использовать более широкий спектр солнечного излучения. Однако производство таких материалов представляется многостадийным и дорогостоящим. В связи с этим, несмотря на меньшую эффективность, определенный интерес представляют многослойные структуры на основе доступных материалов - кремния и халькогенидов [2].

В ходе работы нами проведена и разработана методика химического осаждения пленок PbS из водных сред при температуре 80°C. В сравнении с традиционными химическими методами применение метода химического осаждения из водных сред позволяет значительно уменьшить затраты на получение тонкопленочного соединения на подложках из различных материалов и конфигураций, используя простое оборудование [3]. Дополнительным преимуществом служит возможность управления функциональными свойствами (зонной структуры, фоточувствительности, изменения рабочего спектрального диапазона) полупроводниковых слоев путем введения легирующих добавок в процессе синтеза.

Осаждение проводили в реакторах из молибденового стекла в термостатируемых условиях с точностью поддержания температуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Раствор для осаждения готовили последовательным смешением рассчитанных объемов водных растворов 1М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (хч), 1.6М  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (чда), 13.2М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (чда), 5М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (чда) и 2М  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  (хч). Условия подготовки кремниевых подложек и осаждения PbS приведены в Таблице 1.

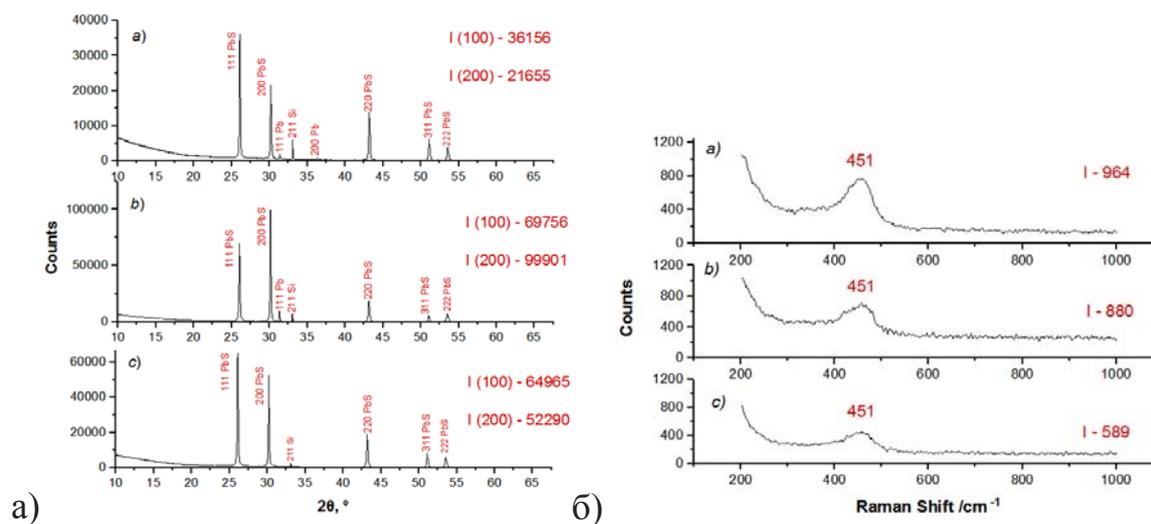


**Таблица 1.** Условия подготовки кремниевых подложек и осаждения PbS.

Номер образца	Обработка исходной подложки	Осаждение PbS
0	Обработка в растворе $\text{NaHCO}_3$ , промывка в кипящей воде	Без пленки, образец сравнения
1		Осаждение PbS без $\text{NH}_4\text{Cl}$
2	Обработка в растворе $\text{NaHCO}_3$ , промывка в кипящей воде, травление в растворе $\text{KOH}$ , промывка в кипящей воде	Без пленки, образец сравнения
3		Осаждение PbS в присутствии $\text{NH}_4\text{Cl}$
4		Осаждение PbS в присутствии $\text{NH}_4\text{Cl}$

По результатам проведенного элементного анализа осажденных пленок методом ICP в полученных образцах PbS обнаружено содержание свинца от 80 до 83 мас%, серы – от 11 до 16 мас%.

Рентгенограммы и характерные Рамановские полосы полученных образцов PbS на кремниевых подложках показаны на Рис. 2. Видно, что на всех рентгенограммах пленки присутствуют дифракционные отражения единственной кубической фазы В1 (угол  $2\theta$ , пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), характерной для PbS. Характерные полосы, зарегистрированные при  $451\text{ см}^{-1}$ , указывают на аморфную структуру PbS.



**Рисунок 2.** а) Рентгенограммы осажденных образцов PbS на кремниевой подложке, где а – образец 1, б – образец 3, с – образец 4. б) Рамановские спектры осажденных образцов PbS на кремниевой подложке, где а – образец 3, б – образец 4, с – образец 1.



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

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

### Список литературы

1. Zakirov D.G., Slautin Yu.A. // Rus. Coal Journal. 2017. P. 60–63.
2. Sahoo M.K., Kale P. // Microporous Mesoporous Mater. 2019.
3. Maskaeva L.N., Lekomtseva E.E., Bogatova P.S. et al // Semiconductors. 2020. V. 54 P. 1230–1240.



УДК 541.13

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЕКАНИЯ НА  
СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНОЙ  
ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ**

Ю.Н. Беспалко<sup>1\*</sup>, С.Н. Харина<sup>1</sup>, Н.Ф. Еремеев<sup>1</sup>, М.А. Михайленко<sup>2</sup>,  
М.В. Коробейников<sup>2</sup>, Е.А. Супрун<sup>1</sup>, Т.А. Кригер<sup>1</sup>, В.А. Садыков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

В связи с ростом потребления человечеством электроэнергии, ограниченным запасом природных традиционных источников энергии и необходимостью защиты окружающей среды в современной энергетике все большее внимание уделяется поиску высокоэффективных и экологически чистых технологий производства энергии. Среди таких технологий наиболее перспективными являются источники электроэнергии на основе ТОТЭ, использующих в качестве топлива водород или природный газ, и каталитические мембранные реакторы для получения водорода. Поэтому разработка дешевых способов получения функциональной керамики для данных устройств стало актуальным направлением в последнее десятилетие.

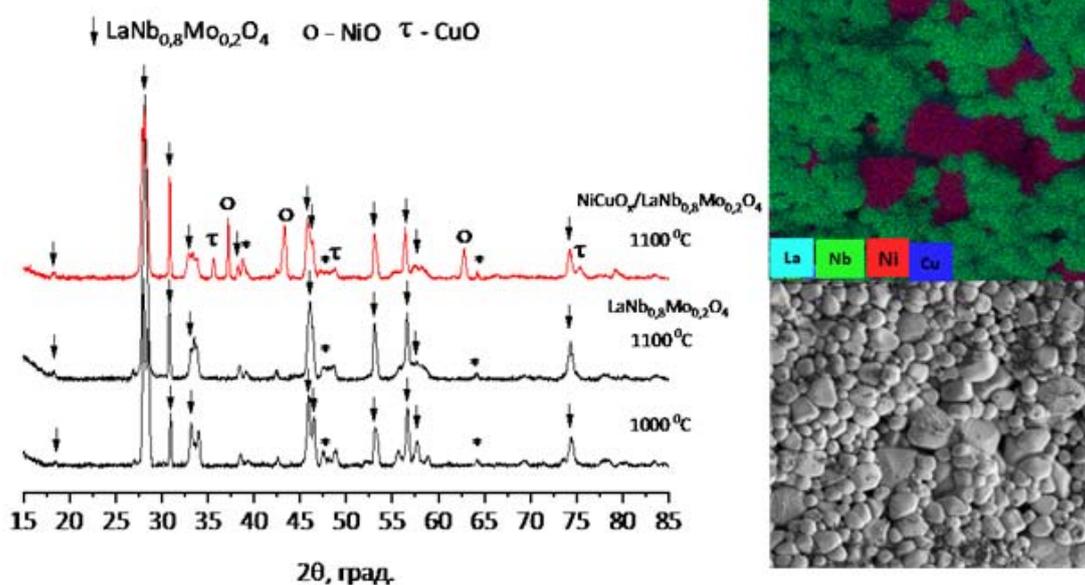
Металлокерамические композиты с высокой смешанной протонно-электронной проводимостью обладают большим потенциалом для использования в каталитических мембранных реакторах, поскольку они отвечают требованиям высокой термической и механической прочности наряду с химической стабильностью в рабочих средах. Металлическая фаза увеличивает электронную проводимость и реакционную способность в поверхностных процессах обмена водорода, в то время как керамическая фаза, в дополнение к ионной проводимости, способствует механической прочности композита. Ортониобаты, вольфраматы и скандаты лантаноидов являются перспективными материалами для мембран для выделения водорода благодаря их высокой протонной проводимости. Для получения прочной газоплотной керамики, применяемой для получения мембран, помимо традиционного спекания в печи, привлекательным является использование радиационно-термического спекания, позволяющее существенно сократить температуру и время обработки. Это обусловлено особенностями взаимодействия электронных пучков и твердых материалов, таких как диссипация энергии и эффект радиационно-стимулированной диффузии.

Образцы смешанных оксидов и сплава были синтезированы модифицированным методом Пекини, а также методом



механохимической активации, позволяющим за короткое время (20 минут) получать однофазный целевой продукт. Наноккомпозиты были получены методом механического диспергирования смеси оксидов ( $\text{Nd}_{5,5}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_{11,25-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$  и  $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ ), прокаленных при  $700^\circ\text{C}$ , и сплава NiCu с добавлением изопропанола и поливинбутираля. Порошки исходных оксидов и полученных композитов прессовали в таблетки с последующей термической обработкой с использованием как традиционного, так и радиационно-термического спекания с использованием электронного пучка при температуре  $700\text{--}1300^\circ\text{C}$  на воздухе.

По данным РФА, после спекания в композитах наблюдались основные фазы шеелита  $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$ , перовскита  $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$  и флюорита  $\text{Nd}_{5,5}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_{11,25-\delta}$ . После радиационно-термической обработки межфазного взаимодействия между сплавом и смешанными частицами оксидов не наблюдается (Рисунок 1). Было установлено, что для всех образцов как исходных оксидов, так и композитов плотность спеченных при электронно-пучковом нагреве выше плотности образцов, полученных при традиционном термическом нагреве. Исследования подвижности кислорода методом термопрограммируемого гетерообмена с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  выявили два типа каналов объемной миграции кислорода, связанных с двумя фазами в образцах.



**Рисунок 1.** Данные РФА и СЭМ для композита  $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4 + \text{NiCu}$ .

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



УДК 541.13

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$

М.А. Гордеева<sup>1\*</sup>, А.П.Тарутин<sup>1,2</sup>, Д.А. Медведев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

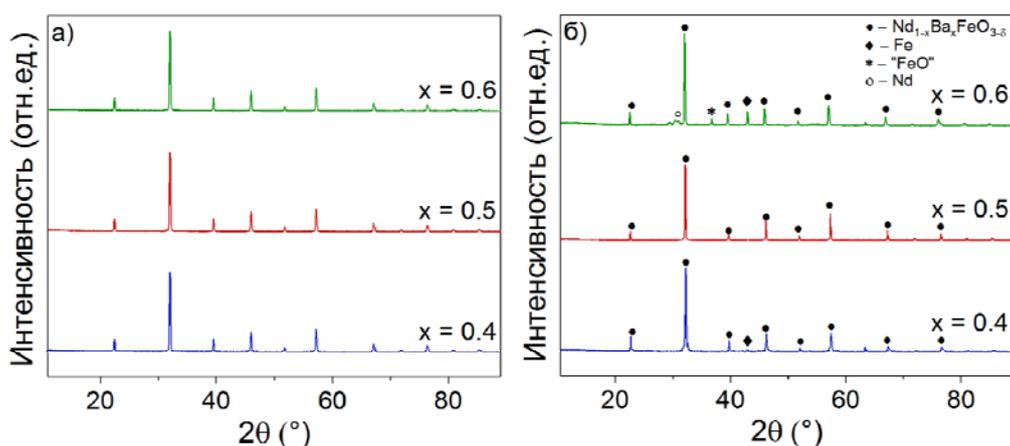
\*e-mail: maryanaberseneva@mail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются одним из самых перспективных и экологичных способов получения электроэнергии, так как в отличие от традиционных способов, таких как сжигание угля, при эксплуатации ТОТЭ отсутствуют вредные выбросы [1]. Одной из последних тенденций в области топливных элементов является поиск материалов, которые могут быть использованы в качестве катода и анода одновременно. Подобная симметричная конфигурация предполагает меньшие затраты на разработку материалов. В связи с этим актуальной является задача поиска сложнооксидных фаз, характеристики которых позволяют использовать их как в качестве кислородных, так и топливных электродов. С этой точки зрения, ферриты могут быть использованы в качестве материалов для симметричных электродов, так как обладают хорошей окислительно-восстановительной устойчивостью [2]. Данное исследование было посвящено получению материалов  $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$  ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ), оценке их фазового состава и исследованию термомеханических свойств керамических образцов в атмосфере воздуха в режиме нагрева и охлаждения методом дилатометрии.

Порошки состава  $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$  получали методом цитрат-нитратного сжигания. Методика получения включала в себя растворение нитратов соответствующих металлов в дистиллированной воде, добавление к сумме ионов металлов лимонной кислоты в мольном соотношении 1.3:1 и постепенный нагрев смеси до самовоспламенения. Полученную золу размалывали в агатовой ступке и подвергали термообработке при 1000 °С (5 ч) и 1100°С (3 ч) с промежуточным помолом в планетарной мельнице. Далее полученные порошки прессовали в таблетки диаметров 20 мм с использованием гидростатической прессы и спекали при температуре 1350 °С (5 ч). Относительная плотность керамических образцов составила 92% и выше. Фазовый состав керамических таблеток после спекания характеризовали методом рентгенофазового анализа (Rigaku Co. Ltd., Japan). На дифрактограммах керамических образцов состава  $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$  (рисунок 1а) были обнаружены только пики, относящиеся к кубической структуре перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) без

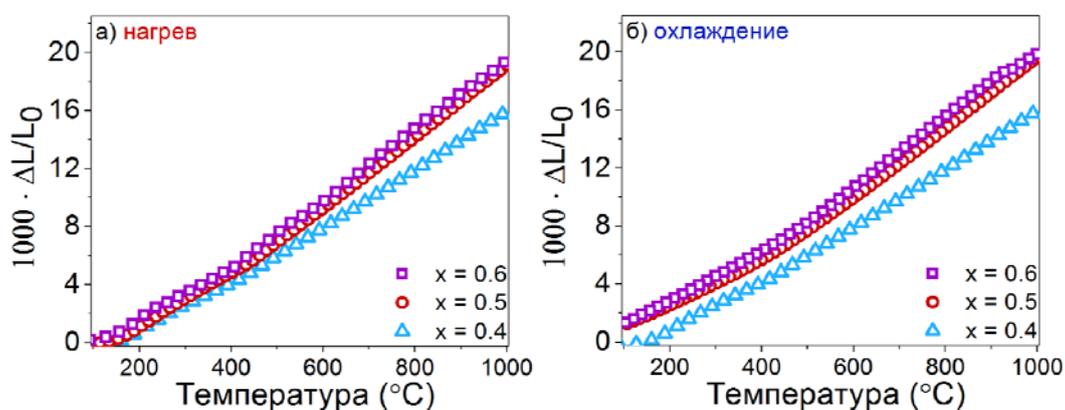


каких-либо примесей. Для оценки устойчивости материалов в восстановительной атмосфере керамические образцы подвергались обжигу в атмосфере влажного водорода при температуре 900 °С. Это процедура необходима, так как изучаемые материалы рассматриваются в качестве симметричных электродов. На полученных дифрактограммах образцов после восстановительного обжига появлялись примесные рефлексы, соответствующие железу и оксиду железа. Важно отметить, что структура перовскита при этом сохранялась (рисунок 1б).



**Рисунок 1.** Дифрактограммы керамических образцов состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (а) и образцов после обжига в восстановительной атмосфере (б).

Дилатометрические измерения проводили на приборе Netzsch DIL 402 Expedis Classic. Съемку вели в атмосфере воздуха в интервале температур от 100 до 1000 °С в режиме нагрева и охлаждения. На рисунке 2 представлены дилатометрические кривые для всех составов в режиме нагрева и охлаждения на воздухе. Обнаружено, что изменение относительных размеров керамики более выражено у составов с повышенным содержанием бария.

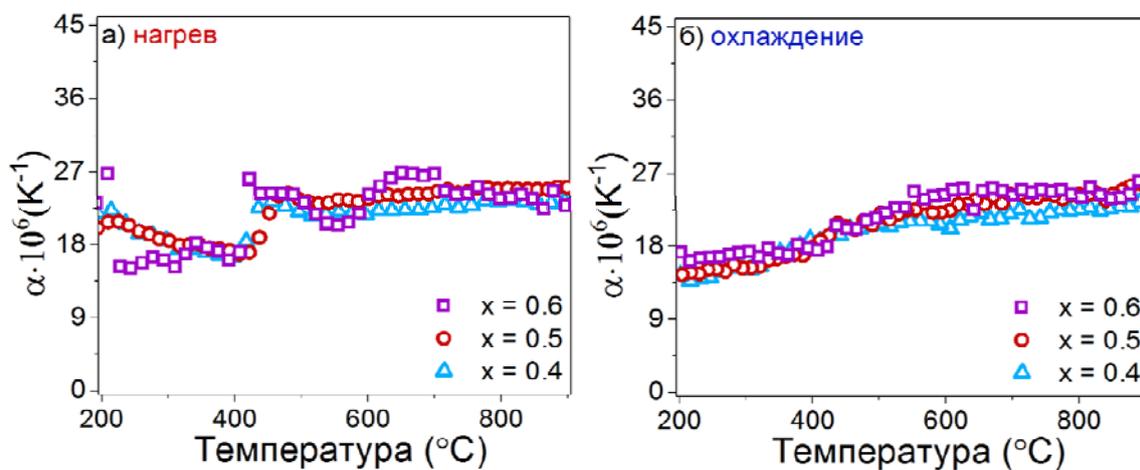


**Рисунок 2.** Дилатометрические кривые керамических образцов состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  на воздухе в режиме нагрева(а) и охлаждения(б).



Как правило изменение относительных размеров образца в области низких температур связано с термическим расширением (усадкой в случае охлаждения). В высокотемпературной области наряду с термическим расширением изменение параметров образца обусловлено частичным восстановлением ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , что приводит к увеличению усредненных ионных радиусов ионов железа и, соответственно, увеличению параметров решетки за счет химического расширения.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является одним из важнейших параметров при исследовании термического поведения образцов. На рисунке 3 представлены зависимости ТКЛР от температуры. Примечательно, что близкие значения ТКЛР в режиме нагрева и охлаждения, а также характер полученных зависимостей позволяют сделать вывод об частичной обратимости процесса восстановления железа. Более высокие значения ТКЛР материалов с  $x = 0.6$  по сравнению с составами с меньшим  $x$  свидетельствует о более глубоком протекании процесса восстановления железа.



**Рисунок 3.** Изменение ТКЛР керамических образцов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры в режиме нагрева (а) и охлаждения (б) на воздухе.

В рамках данного исследования были получены однофазные керамические материалы состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и оценены их термомеханические свойства методом дилатометрии в атмосфере воздуха. Увеличение содержания бария в составе оксида ведет к увеличению относительных размеров образцов. Наряду с термическим расширением материалы состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  демонстрируют химическую деформацию, обусловленную процессами окисления/восстановления железа.



### Список литературы

1. *Sreedhar I., Agarwal B., Goyal, P. et al* // Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. V. 848. P. 113315.
2. *Ni C., Zhou J., Zhang Z. et al* // Iron-based electrode materials for solid oxide fuel cells and electrolysers. *Energy & Environmental Science*. 2021. V. 14. P. 6287–6319.



УДК 541.13

**ПОВЫШЕНИЕ МОЩНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СИММЕТРИЧНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ЧЕРЕЗ  
ДОПИРОВАНИЕ НЕСУЩЕГО  $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$  ЭЛЕКТРОЛИТА**

Е.В. Гордеев\*, Е.П. Антонова, С.А. Беяков, Д.А. Осинкин  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
\*e-mail: egorgordeev1998@mail.ru

Одной из глобальных проблем человечества является изменение климатических условий в связи с большим количеством выбросов парниковых газов в атмосферу. Значительно снизить количество выбросов газов может помочь полный или частичный переход на водородную энергетику, так как продуктами окисления водорода и восстановления кислорода является вода. Для функционирования водородного цикла необходимы электрохимические устройства, способные преобразовывать химическую энергию окисления топлива в электрическую. Такими устройствами могут выступать твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

В последние несколько лет всё больше исследователей обращают своё внимание на симметричные ТОТЭ. В отличие от традиционных ТОТЭ, в симметричных ТОТЭ в качестве электродных материалов (анода и катода) используются сложнооксидные соединения идентичного химического состава, что значительно снижает экономические и временные затраты на производство таких устройств. В качестве оформления симметричных ТОТЭ чаще всего используют единичные элементы на несущем электролите. Из-за этого слой электролита имеет довольно большую толщину, что значительно снижает мощностные характеристики ячейки в целом. Поэтому повышение проводимости и сродства к электродным материалам несущего электролита является одним из перспективных способов повышения эффективности симметричных ТОТЭ.

Высокопроводящий электролит общего состава  $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$  рассматривается как перспективный в плане использования в симметричных ТОТЭ в качестве несущего слоя. С целью повышения характеристик  $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$  в работе была рассмотрена возможность его допирования катионами железа с последующим исследованием функциональных характеристик материала.

Образцы электролита были синтезированы твердофазным методом с последующим применением холодного одноосного прессования. Навески исходных реагентов  $La_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  отбирали в необходимом стехиометрическом соотношении и гомогенизировали в шаровой мельнице со скоростью вращения 250 об/мин в течении 1 ч.



Полученная смесь порошков обжигалась в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 6 ч в атмосфере воздуха с последующей повторной гомогенизацией в мельнице при аналогичных условиях. Из полученного порошка формировались образцы в форме таблеток и прямоугольных балок с помощью холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1450 °С в течении 6 ч в атмосфере воздуха. Состав образцов указаны в Таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав синтезированных образцов.

Шифр	Формула
LSGM	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM-Fe0,05	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,75}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM-Fe0,10	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{0,10}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM-Fe0,15	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,65}\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM-Fe0,20	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{0,20}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Для определения химического и фазового состава синтезированного электролита использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer) и рентгеновский дифрактометр (Rigaku D/MAX-2200), соответственно. Проводимость электролитов в атмосфере воздуха и влажного водорода (3% H<sub>2</sub>O) проводилось на прямоугольных балках с платиновыми зондами с помощью цифрового мультиметра (Keithley 2700). Испытание симметричных электрохимических ячеек в режиме топливного элемента проводилось с помощью потенцио-гальваностата Solartron 1260. Линейное тепловое расширение образца изучали на автоматическом кварцевом дилатометре на базе прибора Tesatronic TT-80 с зондом GT-21HP.

Для контролирования уровня допирования в синтезированных электролитах был проведён химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии, который показал хорошее соответствие полученных результатов с заданными значениями концентраций катионов.

Фазовый анализ показал, что помимо образования основной перовскитной фазы, образуется примесная фаза LaSrGaO<sub>4</sub> (< 1 мас.%). Эта примесная фаза образуется у большинства исследователей из-за меньшей энергии образования по сравнению с основной фазой [1]. Результаты рентгенофазового анализ приведены на рисунке 1(а). Дилатометрические кривые синтезированных образцов демонстрируют нелинейное поведение, аналогичное тому, которое было получено ранее



для галлата лантана допированного ионами стронция и магния [2]. В низкотемпературной области 100–650 °С значение коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) у всех образцов остаётся на уровне  $10 \cdot 10^{-6}$  1/К. В высокотемпературном диапазоне 650–900 °С значение КТЛР увеличивается с увеличением содержанием железа в образце от  $13,00 \cdot 10^{-6}$  1/К до  $17,53 \cdot 10^{-6}$  1/К, что сопоставимо со значениями КТЛР для электродных материалов. Дилатометрические кривые представлены на рисунке 1(б).

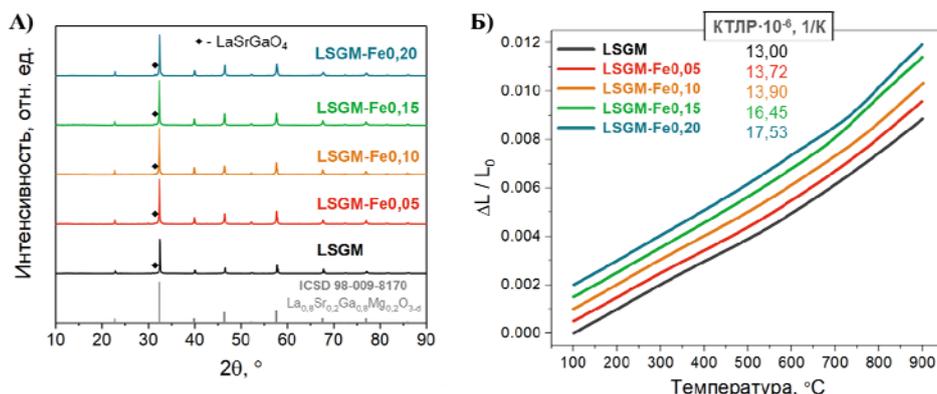


Рисунок 1. Рентгенограммы (а) и дилатометрические кривые (б) синтезированных электролитов.

Значение проводимости электролита в воздушной атмосфере увеличивается с увеличением содержания железа в образце, но при этом значение энергии активации уменьшается, что указывает на появление электронной проводимости, что обусловлено частичным окислением катиона  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{4+}$ . Проводимость и энергия активации образцов в атмосфере влажного водорода (3% H<sub>2</sub>O) остаётся на одном уровне и не зависит от содержания железа в образце. Это объясняется стабильным состоянием катиона железа  $Fe^{3+}$  в восстановительной атмосфере. Зависимости проводимости от температуры в координатах Аррениуса приведены на рисунке 2.

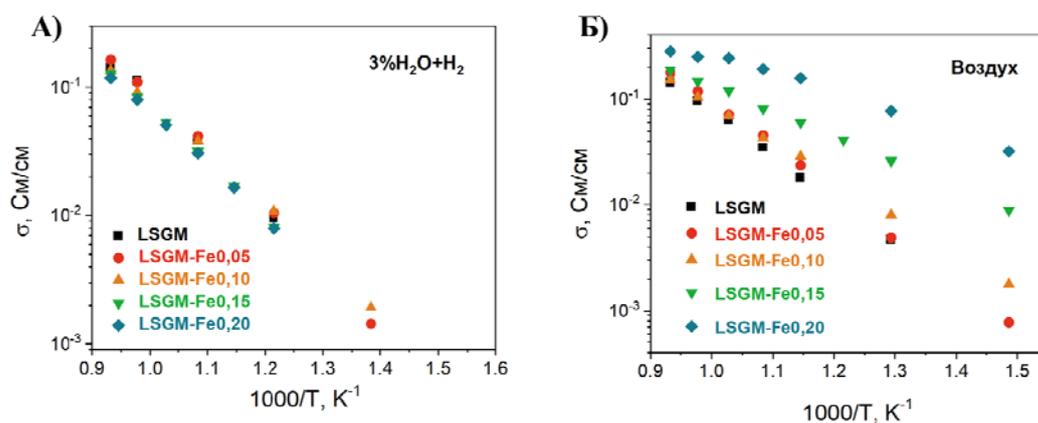


Рисунок 2. Проводимость образцов в атмосфере влажного водорода (а) и воздуха (б).



Исследования электрохимических ячеек в режиме топливного элемента проводились на несущих электролитах LSGM, LSGM-Fe<sub>0,10</sub> и LSGM-Fe<sub>0,20</sub>. Толщина электролита составила около 0,55 мм во всех случаях. В качестве симметричных электродов был использован Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>O<sub>6-δ</sub>. Вольт-амперные и ватт-амперные зависимости представлены на рисунке 3. Ячейка с несущим электролитом LSGM-Fe<sub>0,10</sub> показала наилучшие характеристики. Плотность мощности ячейки достигла значений около 380, 180 и 80 мВт/см<sup>2</sup> при 800, 700 и 600 °С, соответственно, что является хорошим результатом для топливного элемента на несущем электролите [3]. Топливный элемент с электролитом LSGM показал характеристики немного хуже из-за более низкой проводимости электролита. Ячейка с несущим электролитом LSGM-Fe<sub>0,20</sub> показала самые низкие характеристики из-за низкого значения электродвижущей силы в режиме разомкнутой цепи (OCV), вызванной значительным вкладом электронной проводимости.

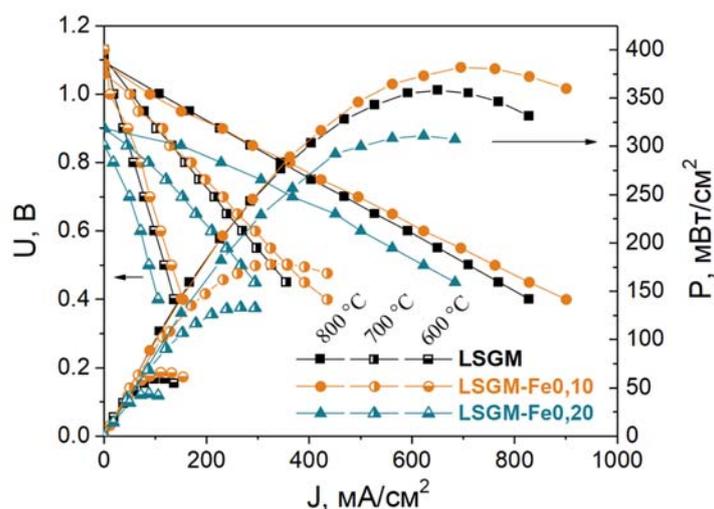


Рисунок 3. Вольт-амперные и ватт-амперные зависимости симметричных топливных элементов.

### Список литературы

1. Garcia-Garcia F.J., Tang Y., Gotor Y.T. et al // Materials. 2020. V. 13. P. 1366.
2. Jacob K.T., Jain S., Saji V.S. et al // Bull. Mater. Sci. 2010. V. 33. P. 407–411.
3. Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Mazo G.N. et al // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 644–676.



УДК 544.6

**ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО  
ОКСИДА  $Sr_{1.95}Fe_{1.4}Ni_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-x-\delta}F_x$  НА ЕГО  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Е.В. Гордеев<sup>1,2</sup>, Н.М. Богданович<sup>1</sup>, Е.П. Антонова<sup>1,2</sup>, Д.А. Осинкин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург

\*e-mail: OsinkinDA@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита имеют множество возможных применений в разных областях науки и техники благодаря своим разнообразным физическим и химическим свойствам. Некоторые из этих оксидов обладают смешанной ионной и электронной проводимостью при повышенных температурах и могут быть использованы в качестве электродных материалов для твердооксидных электрохимических устройств. Феррит стронция с частичным допированием подрешетки железа молибденом и никелем является ярким представителем электродных материалов и может быть эффективно использован в качестве топливного и кислородного электродов.

На сегодняшний день перспективным подходом к более глубокой модификации сложных оксидов является допирование анионной подрешетки, т.е. замещения ионов кислорода другими анионами. В качестве аниона-допанта в основном рассматриваются галогениды, в частности анион фтора. Предполагается, что из-за высокой электроотрицательности фтора он может притягивать электроны лучше, чем кислород, и поэтому уменьшает электронную плотность иона кислорода, тем самым ослабляя химические связи между катионами и ионами кислорода и улучшая подвижность кислорода. Более того, такое гетеровалентное допирование, по-видимому, является эффективным способом регулирования электронного баланса в оксидной системе, вызывая дополнительное образование носителей заряда n-типа.

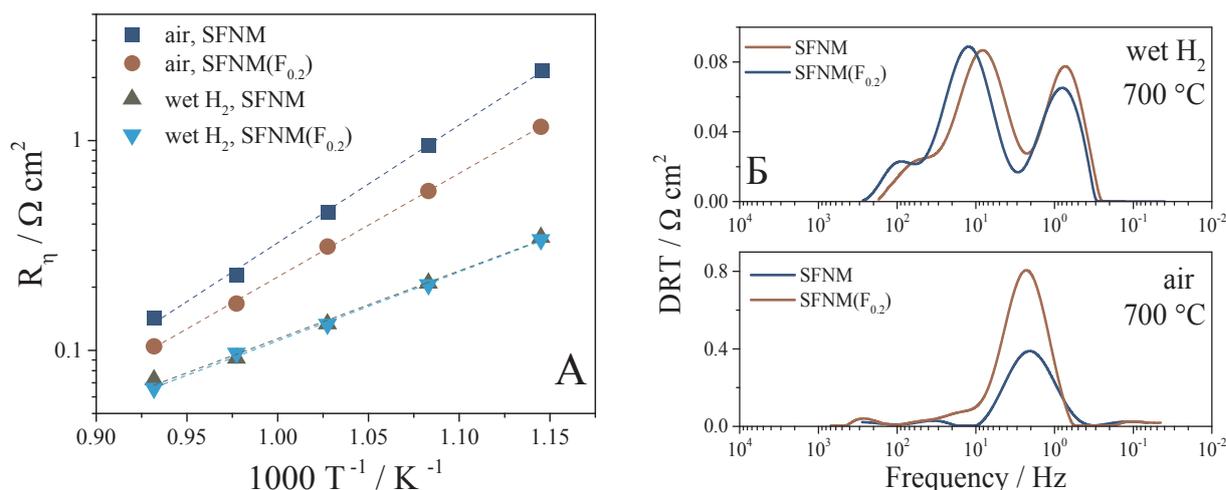
Ранее нами было исследовано влияние дефицита стронция [1] и замещения железа на никель [2] в  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ . Было показано, что дефицит стронция и внедрение никеля улучшают характеристики  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ . В данной работе мы провели исследования электрохимических характеристик сложного оксида  $Sr_{1.95}Fe_{1.4}Ni_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFNM) при частичном замещении кислорода на фтор.

Синтез сложных оксидов  $Sr_{1.95}Fe_{1.4}Ni_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-x-\delta}(F_x)$  был выполнен твердофазным методом с окончательной температурой синтеза 1100 °С в течение двух часов. В качестве источника фтора был использован



фторид стронция. Для исследования электрохимических характеристик, полученные порошки смешивали с органическим связующим и наносили на твердый электролит состава  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  с последующей температурой припекания  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Поведение поляризационного сопротивления электродов исследовали методом импедансной спектроскопии как в атмосфере воздуха, так и влажного водорода. Анализ спектров импеданса методом распределения времен релаксации выполнен в программном пакете, разработанном авторами [3].

Температурные зависимости поляризационного сопротивления электродов SFNM и SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) в атмосфере воздуха и влажного водорода были линейными (Рисунок 1А). Для влажного водорода значения поляризационного сопротивления составляли около  $0.07\ \Omega\ \text{cm}^2$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  для образцов SFNM и SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ). Для окислительной атмосферы значения поляризационного сопротивления составляли около  $0.14\ \Omega\ \text{cm}^2$  для SFNM и около  $0.1\ \Omega\ \text{cm}^2$  для SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 1.** А – температурные зависимости поляризационного сопротивления SFNM и SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) электродов в атмосфере воздуха и влажного водорода; Б - функции распределения времен релаксации рассчитанные из спектров импеданса для SFNM и SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) электродов в атмосфере воздуха и влажного водорода.

Анализ спектров импеданса с использованием метода распределения времен релаксации показал, что на функции DRT (Рисунок 1Б) для влажного водорода присутствует три пика с высокой интенсивностью, в то время как для воздушной атмосферы только один. Стоит отметить, что для водородной атмосферы нет разницы между функциями DRT для SFNM и SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) электродов. В то время как в воздухе интенсивность пика для SFNM( $\text{F}_{0.2}$ ) значительно ниже по сравнению с образцом SFNM. Как мы показали ранее [4], природа



скорость определяющих стадий реакции восстановления кислорода для SFNM, заключается в медленном обмене кислорода между электродом и газовой фазой. Для SFNM( $F_{0.2}$ ) скорость этой стадии выше, так как интенсивность пика на функции DRT ниже, т.е. образец, для приготовления которого использовался фторсодержащий прекурсор, имеет более высокую скорость межфазного обмена кислорода в реакции электрохимического восстановления кислорода.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН №122020100324-3.*

### Список литературы

1. *Osinkin D.A., Khodimchuk A.V., Antonova E.P., Bogdanovich N.M. // Solid State Ionics 2022. V. 374. P. 115818.*
2. *Osinkin D.A., Antonova E.P., Shubin K.S., Bogdanovich N.M. // Electrochim. Acta 2021. V. 369. P. 137673.*
3. *Gavrilyuk A.L., Osinkin D.A., Bronin D.I. // Electrochim. Acta 2020. V. 354. P. 136683.*
4. *Osinkin D.A., Antonova E.P., Shubin K.S., Bogdanovich N.M. // Electrochim. Acta 2021. V. 369. P. 137673.*



УДК:620.9, 546.171

**СИНТЕЗ АЛЮМОМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
ПРОДУКТОВ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
АКТИВАЦИИ ГИББСИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

Ю.А. Иванова\*, А.В. Жужгов, Л.А. Исупова

<sup>1</sup> Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: ivanova@catalysis.ru

Вопрос нехватки транспортируемых форм энергии при переходе от ископаемых источников энергии к возобновляемым (солнечная и ветряная энергии) требует поиска новых энергоносителей и технологий. Такими энергоносителями могут быть: жидкий водород ( $H_2$ ), жидкие органические носители водорода, жидкие органические носители водорода и аммиак ( $NH_3$ ). Жидкий аммиак можно рассматривался, как способ хранения возобновляемой энергии для использования позднее, а также как способ транспортировки водорода. Особое внимание уделяется «зеленому» аммиаку, который возможно, получать из возобновляемых источников энергии (новое поколение агрегатов синтеза аммиака путем электролиза при использовании солнечной энергии). У аммиака есть большое преимущество по сравнению с водородом, так как его намного легче хранить и перевозить, низкая реактивность делает его менее опасным в аварийных случаях. Аммиак также можно сжигать как судовое топливо и использовать в топливных батареях на судах. Прямое сжигание аммиака в любом из устройств должно продуцировать  $N_2$  и  $H_2O$ , но в реальных условия не исключено присутствие в выхлопных газах  $NO_x$  и  $N_2O$ . Образование оксидов азота процесс нежелательный и недопустимый, так как  $NO_x$  токсичный, а  $N_2O$  парниковый газ. Использование катализаторов может обеспечить селективное окисление аммиака ( $NH_3$ -SCO) до азота и воды, что позволяет избежать выбросов  $NO_x$  и  $N_2O$ .

В процессе  $NH_3$ -SCO наиболее активны катализаторы на основе Pt и Pd, с ними сравнимы Cu - содержащие катализаторы. Шпинелеподобная фаза  $CuAl_2O_4$  представляет интерес в качестве катализатора высокотемпературного  $NH_3$ -SCO благодаря своей стабильности.

Целью работы является синтез алюминатов меди с использованием продуктов центробежно-термической активации гиббсита и исследование активности этих систем в высокотемпературном процессе  $NH_3$ -SCO в смесях с избытком кислорода ( $NH_3/O_2 = 2.1\%/15.5\% = 0.13$ ) и со стехиометрическим содержанием ( $NH_3/O_2 = 8.3\%/5.4\% = 1.5$ ). Стехиометрия селективного окисления аммиака до азота предполагает молярное соотношение  $NH_3/O_2 = 1.3$  согласно реакции:  $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ .



Термическую активацию гиббсита (GB) проводили на аппарате ЦЕФРАР в центробежном реакторе барабанного типа при 590 °С (вращении барабана 50 об/мин), это позволяет получать рентгеноаморфный продукт (СТА). Затем порошок измельчали в шаровой мельнице до достижения среднего размера частиц около 30-40 мкм. Из полученного порошка и  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$  готовили суспензию состава  $\text{Al}/\text{Cu}=2$ , что соответствует стехиометрии  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Суспензию подвергали гидротермальной обработке при 150<sup>0</sup>С в течение 4 часов. Полученный гидрогель сушили при 110<sup>0</sup>С в течение 6 часов, а затем прокаливали в муфельной печи при температурах 350, 450, 550, 750 и 850 °С в течение 4 часов. Температурная обработка изменяет соотношение медь содержащих активных фаз ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) и влияет на их структурные характеристики. Высокие температуры прокаливания способствуют образованию шпинельной фазы  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  и диспергированию фазы  $\text{CuO}$ .

**Таблица 1.** Характеристики образцов, температура достижения 100% конверсии  $\text{NH}_3$  и соответствующий ей выход  $\text{N}_2$ .

Образцы	Фазовый состав (*следы)	$T_{100\%}/Y_{\text{N}_2}, \%$		$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ Bet/ВЖН	$V_{\text{пор},1}$ $\text{см}^3\text{г}^{-1}$ ВЖН	$D_{\text{пор},}$ нм ВЖН
		$\text{NH}_3/\text{O}_2=$ 1.5	$\text{NH}_3/\text{O}_2=$ 0.13			
Cu-СТА-450	$\text{CuO}, \text{CuAl}_2\text{O}_4^*$	-	400/78	142/102	0.28	3.6
Cu-СТА-550	$\text{CuO}, \text{CuAl}_2\text{O}_4^*$	400/96	400/83	87/85	0.27	3.8
Cu-СТА-750	$\text{CuO}, \text{CuAl}_2\text{O}_4$	400/98	400/81	70/85	0.23	3.8
Cu-СТА-850	$\text{CuAl}_2\text{O}_4, \text{CuO}, \text{Al}_2\text{O}_3^*$	500/100	450/90	31/36	0.21	15.6

Образцы Cu-СТА-450, Cu-СТА-550 и Cu-СТА-750 содержат преимущественно  $\text{CuO}$ -активную высокодисперсионную фазу, которая является активной и селективной по азоту только при низких температурах процесса (до 400 °С). Повышение температуры процесса снижает селективность по  $\text{N}_2$  для таких катализаторов и повышает селективность по оксидам азота, особенно в средах с избытком кислорода в газовой смеси. В стехиометрических смесях  $Y_{\text{N}_2}$  выше, поэтому процессы  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  лучше всего проводить в стехиометрических смесях. Показано, что композит Cu-СТА-850 активен и стабилен при высокотемпературном  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  (> 500<sup>0</sup>С) в концентрированных смесях. В стехиометрической смеси при температуре выше 500 °С образец Cu-СТА-850 обеспечивает 100%-ный выход азота, что может быть интересно для использования в процессе каталитического высокотемпературного сжигания  $\text{NH}_3$  в качестве топлива в различных энергетических установках.

Таким образом, в зависимости от условий термической обработки полупродукта Cu-СТА могут быть получены катализаторы  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  как для процессов низкотемпературной очистки от примесей аммиака, так и сжигания концентрированных смесей.



## ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Р.Х. Хамизов<sup>1\*</sup>, Т. Бахия<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «НПП «Радий», Москва, Россия

\*e-mail: [khamiz@mail.ru](mailto:khamiz@mail.ru)

Графен-содержащие мезопористые композиты являются весьма перспективными материалами для реализации новых электрохимических технологий. Емкостная деионизация воды (ЕДВ или CDI), а именно, удаление ионов из потока раствора путем приложения весьма малых значений внешнего напряжения к электродам с большой удельной площадью поверхности, представляется сегодня одним из наиболее многообещающих методов опреснения воды, который в будущем будет конкурировать с наиболее экономичными технологиями, используемыми сегодня, включая технологию обратного осмоса с рекуперацией электрической энергии [1]. Проблема состоит в получении доступных материалов, обладающих большой пористостью, электропроводностью, гидрофильностью, хорошими механическими свойствами, позволяющими использовать в течение десятков тысяч циклов опреснения-десорбции концентрата.

Проведение физико-химического и математического моделирования процессов ЕДВ позволяет проводить численные эксперименты и предсказать весь комплекс необходимых свойств перспективных материалов для электродов.

Одними из наиболее перспективных высокопористых электропроводящих материалов являются композитные аэрогели из графена (ГР) и углеродных нанотрубок (НТУ) – ГР-НТУ, в которых графеновые листы служат каркасом, а нанотрубки - ребрами жесткости на этих листах. Однако существующие методы синтеза предназначены для получения гидрофобных сорбционных материалов, предназначенных, в основном, для сбора нефти и нефтепродуктов [2]. Кроме того, такие методы требуют применения токсичных химических веществ.

Предложен новый более экологичный и доступный способ получения композитного аэрогеля [3], позволяющий использовать в качестве исходного сырья графит и многослойные углеродные нанотрубки и включающий стадии: получения оксида графена (ГРО) с использованием модифицированного метода Хаммерса; химического восстановления с использованием глюкозы в качестве реагента и СВЧ - обработки коллоидной смеси ГРО и УНТ с получением гибридного

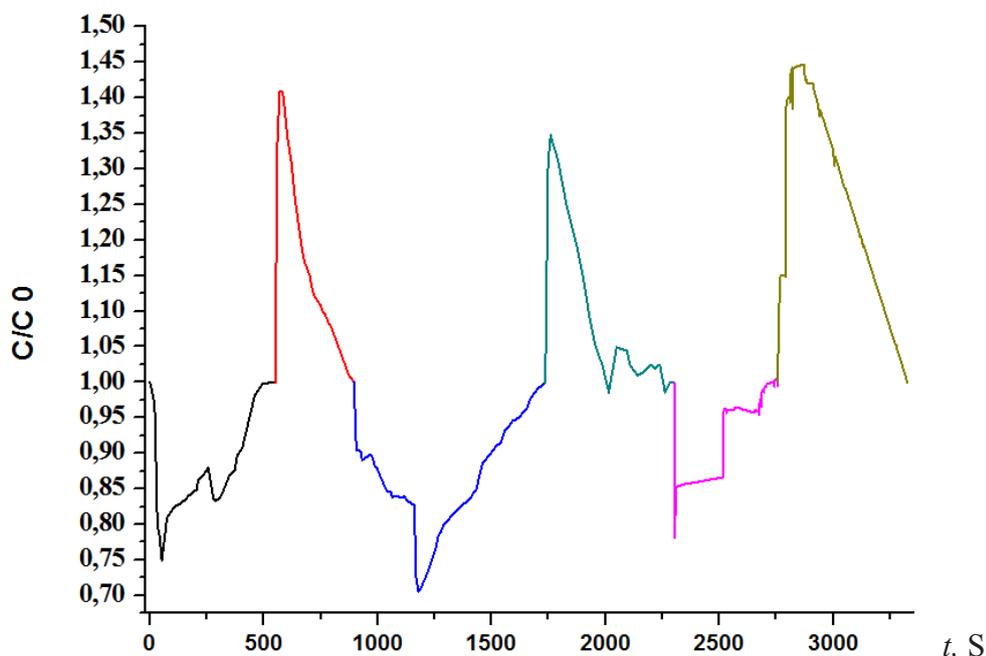


гидрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок; лиофильной сушки гидрогеля с получением аэрогеля и гидрофилизации последнего с использованием смесей, содержащих разбавленный раствор азотной кислоты. Новая методика обеспечивает гидрофильность получаемого продукта наряду с его электропроводностью.

Другим перспективным направлением для создания электродов для емкостной деионизации воды является использование порошка мезопористого углерода, получаемого в наноцентре Тамбовского ГУ по способу, изложенному в [5]. Этот способ основан на высокотемпературной обработке смеси водорастворимой фенолформальдегидной смолы, углевода и графеновых нанопластинок. Авторами разработана методика получения композитного монолитного материала, неразрушающегося в воде, с использованием различных связующих материалов.

На рисунке представлены результаты испытания электродного материала из графен-содержащего мезопористого углерода с фторопластом в качестве связующего.

В настоящее время проводятся практические испытания созданных материалов с использованием специальных ячеек для емкостной деионизации соленых вод.



**Рисунок 1.** Выходные кривые электросорбции и десорбции в трех последовательных циклах емкостной деионизации раствора хлорида натрия с исходной концентрацией 1 г/л.



### Список литературы

1. *Oren Y.* // *Desalination*, 2008. V. 228. P. 10–29.
2. *Zhang R., Li W., Liu Y. et al* // *Environ. Sci.: Nano*, 2016. V. 3. P. 107–113.
3. *Бахия Т., Хамизов Р.Х., Конов М.А. и др.* // Патент РФ 2 662 484. Оpubл. 26.07.2018. Бюл. No 21.
4. *Tamina Bakhia, Ruslan Kh. Khamizov, Zaur R. Bavizhev, et al* // *Molecules*, 2020. V. 25. P. 11.
5. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Соломахо Г.В.* // Патент РФ 2 620 404. Оpubл. 25.05.2017. Бюл. No 15.



УДК 544.6.076.342; 66.087.2; 621.352.6

## ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

Н.А. Кононенко<sup>1</sup>, И.В. Фалина<sup>1\*</sup>, С.В. Тимофеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: Irina\_falina@mail.ru

Одним из приоритетных направлений в области альтернативных источников энергии является разработка топливных элементов с протонообменной мембраной. Важнейшими требованиями к мембранам, применяемым в топливных элементах, являются химическая стойкость, низкая газо- и диффузионная проницаемость, высокая электропроводность при ограниченной влажности и высокой температуре [1]. В настоящее время ведется поиск допантов, обеспечивающих эти требования. В качестве таких добавок могут быть использованы полимерные гидрогели, оксиды кремния и алюминия, кислый фосфат циркония (КФЦ). Перспективность использования последнего модификатора обусловлена его способностью не только существенно увеличить влагосодержание мембраны типа Нафион, но и являться дополнительными источниками переносчиков тока.

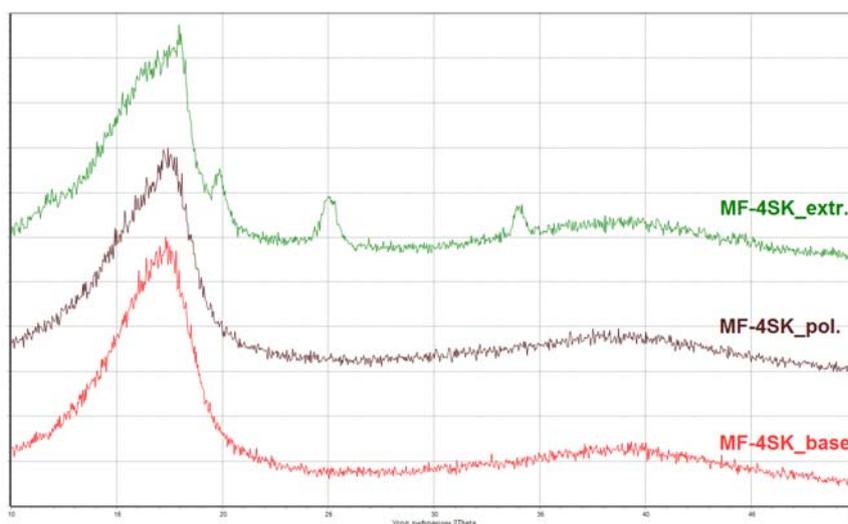
Целью данной работы было изучение влияния добавок кислого фосфата циркония на характеристики перфторированных мембран. В качестве объектов исследования выступали мембраны МФ-4СК (производство ОАО «Пластполимер»), полученные методами полива и экструзии. Модифицированные поливные мембраны получали совмещением растворов иономера МФ-4СК и прекурсора (хлористый цирконил) с последующей отливкой мембраны и осаждением допанта фосфорной кислотой. Содержание модификатора в таких образцах варьировалось в интервале 0 – 10 %. Модифицирование экструзионных мембран осуществлялось методом насыщения прекурсором с последующим осаждением допанта, содержание которого изменялось в интервале 6.8 – 9.3 %.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа подтверждено присутствие соединений циркония в модифицированных мембранах. По данным рентгенофазового анализа (рисунок 1) в образцах экструзионных мембран обнаружено присутствие кристаллической фазы  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , в то время как для поливного образца наличие соединений циркония не обнаружено, что указывает на его аморфную форму.

Исследована диффузионная проницаемость поливных мембран с различным содержанием допанта в растворах HCl. С увеличением



содержания модификатора проницаемость снижается, что может быть обусловлено тем, что частицы модификатора располагаются в порах мембраны, ограничивая транспорт электролита. Эта тенденция сохраняется до достижения доли допанта 6%. Дальнейшее увеличение доли КФЦ в мембране приводит к росту диффузионной проницаемости, что, вероятно, связано с расширением каналов мембраны, размер которых лимитировал перенос электролита. Однако все модифицированные образцы имеют более низкие значения диффузионной проницаемости, чем исходный немодифицированный образец мембраны. Это позволяет предположить, что газопроницаемость мембран, модифицированных КФЦ, будет иметь аналогичную зависимость и иметь минимальное значение при содержании допанта 6 – 8 %. Сходные закономерности обнаружены в изменении диффузионной проницаемости экструзионных мембран, модифицированных КФЦ методом насыщения – осаждения.



**Рисунок 1.** Рентгенограммы исходной (MF-4SK\_base) и модифицированных КФЦ мембран МФ-4СК, полученных методом полива (MF-4SK\_pol) и экструзии (MF-4SK\_extr).

Изучение электропроводности образцов при относительной влажности 30 % и различных температурах показало, что в случае модифицированных КФЦ образцов ее значения, больше, чем электропроводность исходной мембраны. Это можно объяснить вкладом проводимости КФЦ в электропроводность мембраны. Максимальное значение электропроводности мембран наблюдается для образцов, содержащих 4 – 8% КФЦ, дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к снижению электропроводности мембраны. Наблюдаемая зависимость согласуется с моделью ограниченной эластичности стенок пор [2], предложенной при изучении закономерностей изменения



транспортных характеристик мембран, модифицированных широким кругом допантов.

#### Список литературы

1. *Yun W., Ken C., Jeffrey M. et al // Applied Energy. 2011. V. 88. P. 981 – 1007.*
2. *Voropaeva E.Y.; Sanginov E.A.; Volkov V.I. et al // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1536 – 1541.*



УДК 541.13

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ Mn-СОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА ПИРОХЛОРОВ

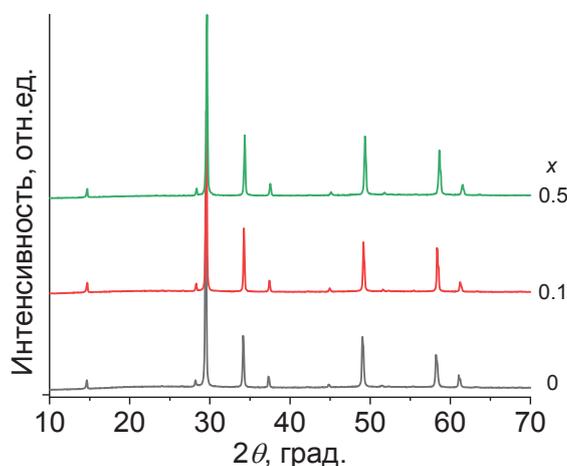
М.С. Королева\*, А.Г. Краснов, И.В. Пийр

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

\*e-mail: marikorolevas@gmail.com

Оксидные соединения со структурой пирохлора в зависимости от состава могут обладать диэлектрическими [1], полупроводниковыми свойствами [2], а также свойствами кислородного проводника [3]. Они могут быть использованы в твердооксидных топливных элементах как в качестве электролита [3], катодного [4] и анодного материалов. С точки зрения высокой проводимости наиболее перспективны составы, содержащие  $3d$ -элементы [5]. В настоящей работе исследуются Mn-, Ru-замещенные ниобатов висмута, в которых благодаря присутствию марганца и рутения проявляется высокая электронная проводимость, а наличие вакансий обеспечивает кислородную проводимость, что требуется для создания катодных материалов.

В работе методом Печини были синтезированы составы  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Nb}_{1.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ ). Проведено прокаливание образцов при  $T$  °C ( $t$ , ч): 650 (5), 850 (5), 1000 (20), 1100 (20) и 1150 (20). Фазовый и локальный состав образцов установлены рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 и энергодисперсионным микроанализом на микроанализаторе X-Act, совмещенным со сканирующим электронным микроскопом Tescan Vega 3 SBU. Установлено, что все синтезируемые составы являются однофазными и формируют фазу пирохлора (пространственная группа  $Fd-3m$ ) (рисунок).



**Рисунок.** Рентгенограммы содопированных ниобатов висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Nb}_{1.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.5$ ) при 25 °C.



Структурный анализ образцов проведен по методу Ритвельда. Для всех составов были рассмотрены различные модели распределения катионов по подрешеткам структуры пирохлора. Исходя из возможности получения рутенатов висмута  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора [4], а также малым размерам катиона рутения, распределение рутения наиболее предпочтительно в позициях ниобия. В связи с этим были рассмотрены модели, учитывающие наличие марганца в виде  $\text{Mn}^{+2}$  и  $\text{Mn}^{+3}$  как в работе [6], их распределение по подрешеткам, а также наличие вакансий как в висмутовой, так и в кислородной подрешетках. Наилучшее согласование экспериментальной и теоретической рентгенограмм установлено для моделей с малым количеством вакансий (или полным заполнением) кислородных позиций. Параметры элементарной ячейки линейно уменьшаются с увеличением концентрации рутения, что связано с более низким ионным радиусом катионов рутения относительно катионов ниобия ( $r(\text{Ru}^{4+}) = 0.64 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.65 \text{ \AA}$  при координационном числе 6).

Рассчитанные из спектров отражения (спектрофотометр Shimadzu UV-Vis 2600i, оснащенный интегрирующей сферой ISR) величины ширины запрещенной зоны для прямого и непрямого электронного переходов постепенно уменьшаются с увеличением содержания рутения и варьируются в области от 2.6 ( $x = 0$ ) до 1.7 эВ ( $x = 0.5$ ). Электрические свойства полученной керамики были исследованы четырехэлектродным методом на постоянном токе 0.50 мА в температурном интервале 25-750 °С на воздухе и в атмосфере кислорода (95 %). Выявлено, что при увеличении содержания рутения проводимость постепенно увеличивается. Полученная керамика характеризуется *n*-типом электронного транспорта. Высокая проводимость, а также кислородный транспорт, который активируется в замещенных ниобатах висмута при температурах выше 250 °С [2], указывает на возможность использования полученной в работе керамики как перспективного компонента катодных материалов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФ 22-23-01058, с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Список литературы

1. Xia W., Xue P., Wu H. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 682–688.
2. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 315. P. 33–39.
3. Kharton V.V., Tsipis E.V., Yaremchenko A.A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2003. V. 7. P. 468–476.



4. *Takeda T., Kanno R., Kawamoto Yo. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 1730–1733.
5. *Koroleva M.S., Krasnov A.G., Piir I.V.* // Int. J. Hydrog. 2023. In press.
6. *Vanderah T.A., Lufaso M.W., Adler A.U. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3467–3477.



УДК 546.65; 544.65

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НЕКОТОРЫХ РЗЭ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ, НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ

А.И. Коврова\*, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [kovrova@ihte.uran.ru](mailto:kovrova@ihte.uran.ru)

В электрохимии кислородных твердых электролитов, редкоземельные элементы (РЗЭ) цериевой подгруппы широко используются в качестве компонентов высокоэффективных электродов для средних температур [1]. Оксиды этих элементов ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$ ) имеют структуру типа флюорита и вследствие нестехиометричности содержат кислородные вакансии, что обеспечивает им высокую дырочную и кислородную проводимость на воздухе ( $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$ ), другим - высокую электронную и кислородную проводимость в восстановительной атмосфере ( $\text{CeO}_{2-x}$ ). Соответственно, эти оксиды, введенные в электрод методом пропитки (импрегнации), повышают его эффективность в окислительной ( $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$ ) [2] либо в восстановительной атмосферах ( $\text{CeO}_2$ ) [3], выполняя роль активаторов электрохимических процессов.

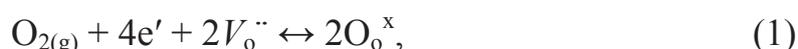
Метод импрегнации электродов похож на способ получения оксидных нанопленок методом окунания (dip-coating) субстрата в растворы термически нестойких солей, в частности, нитратов, с последующим прокаливанием [4]. В зависимости от критических параметров (скорость нагрева, концентрация раствора) на субстрате получается либо пленка, либо более или менее спеченный нанопорошок оксидов. Эксперимент с  $\text{PrO}_x$  в качестве оксида, импрегнированного в электрод «Pt|YSZ», где YSZ - твердый электролит состава  $\text{ZrO}_2 + 10$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , показал, что поляризационная проводимость электрода возрастает на четыре порядка, если импрегнация проведена в режиме синтеза пленки, тогда как в порошковой форме  $\text{PrO}_x$  слабо влияет на характеристики электрода при равном количестве импрегнированного оксида [5]. Обнаруженный эффект был широко исследован на примере электродных систем: Pt|YSZ|Pt и  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ |YSZ| $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , импрегнированных пленками различных оксидов ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  и  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11-x}$ ) и была предложена концепция работы подобных систем. Кроме того, была изучена методика окунания для синтеза защитных субмикронных пленок  $\text{Ce}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{O}_{2-a}$ , где R=Sm, Tb, Y (далее Ce20R (R=Sm, Tb, Y), для электрода  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ |YSZ [5-9].

Для нанесения электродов методом окрашивания был использован крупнодисперсный порошок чистой платины, чтобы поляризационное

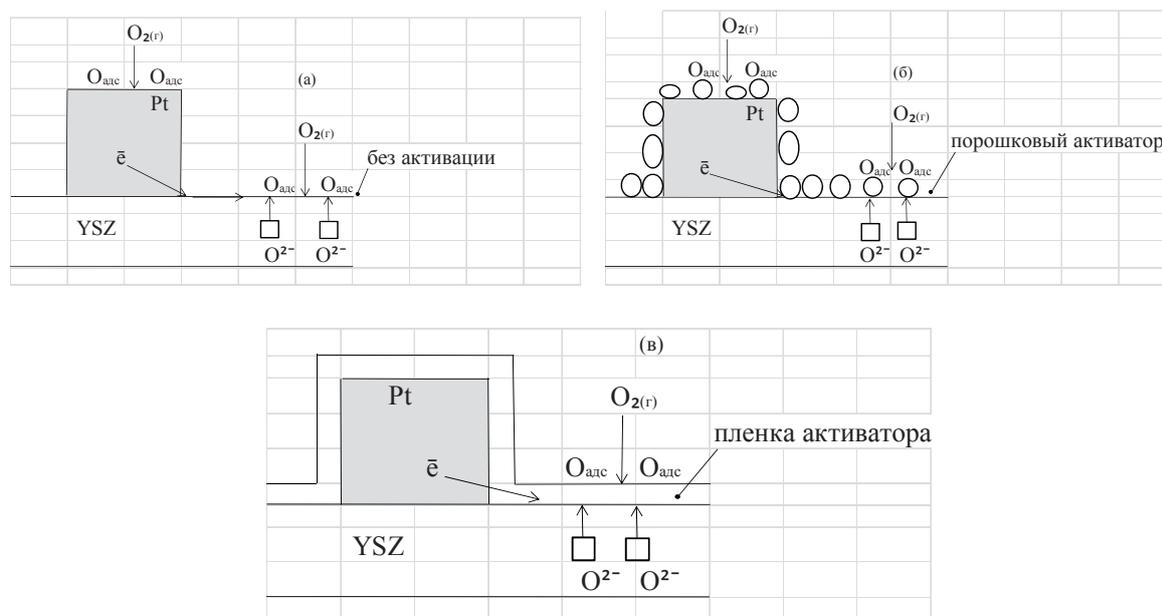


сопротивление электрода было большим и влияние импрегнации проявлялось бы более заметно. Сформированный Pt-электрод представлял собой спекшийся конгломерат плоских частиц неправильной формы (размером от 5 до 40 мкм) между которыми хорошо видна свободная поверхность электролита. Такие электроды можно рассматривать как модельные, с малой протяженностью трехфазной границы.

Для кислородной реакции, протекающей на пористом платиновом катоде (рис. 2а) в контакте с кислород-проводящим электролитом в атмосфере со свободным кислородом:



требуется, в соответствии с (1), подвод в зону реакции кислорода из газовой фазы, кислородных вакансий  $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$  и электронов (дырок).



**Рисунок 1.** Модель электродов Pt/YSZ: (а) - неактивированные; (б) - активированные с образованием порошка оксида-активатора; (в) - активированные с образованием пленки оксида-активатора [7].

После адсорбции молекул кислорода на поверхностях электрода и электролита могут реализоваться три параллельных диффузионных маршрута реакции: 1) диффузия кислорода по поверхности электрода к трехфазной границе; 2) диффузия электронов (дырок) в электролите от электрода к адсорбированным на поверхности электролита атомам кислорода; 3) диффузия атомов кислорода по поверхности электролита к трехфазной границе. В случае неразвитой трехфазной границы, т.е. при большой свободной площади электролита (как в нашем случае),



основным может стать второй маршрут электродной реакции с разрядом кислорода на поверхности электролита и лимитируемый диффузией дырок. Наши измерения [6] показали, что на годографе импеданса неактивированного платинового электрода наблюдается практически только полукруг, отвечающий электродному процессу, имеющему очень большое поляризационное сопротивление  $R_{\eta}$ , увеличивающееся от 4 до 92 кОм в интервале температур от 700 до 500°C. Энергия активации поляризационной проводимости такого электрода  $E_{\eta}=160\pm 2$  кДж/моль ( $1.66\pm 0.02$  эВ) и близка к нижнему порогу литературных значений [10] энергий активации дырочной проводимости YSZ равной 169–188 кДж/моль.

Процесс активации Pt-электрода, когда образуется порошок активатора, можно представить следующим образом. Оксид, осаждающийся в виде частиц, как на платине, так и на электролите (рис. 2б) и занимая активные центры может катализировать или ингибировать любую стадию электродной реакции, связанную с обменом или диффузией кислорода. Если частицы импрегнированного оксида обладают электронной проводимостью, они будут расширять зону реакции вблизи трехфазной границы. Размер зоны будет зависеть от количества оксида. При малом количестве оксида наночастицы порошка будут или изолированы, или слабо связаны друг с другом, следовательно, эта порошковая сетка будет иметь высокое омическое сопротивление и не сможет обеспечить расширение трехфазной границы на всю поверхность электролита. Требуется введение в электрод значительного количества активатора, для чего обычно используют концентрированные 30–40%-ные растворы [2, 3, 11].

Когда поверхность электролита покрыта плотной пленкой оксида-активатора со смешанной электронно-кислородной проводимостью, эта пленка является оксидным электродом, который поставляет электронные носители и кислородные вакансии в зону электродной реакции, протекающей на поверхности пленки, куда доставляется и кислород из газовой фазы (рис. 2в). В этой ситуации платина выполняет практически только функцию токосъема.

Если плотную пленку оксида-активатора на поверхности электролита рассматривать как мембрану со смешанной ионно-электронной проводимостью, то требуемый поток кислородных вакансий и электронных носителей, доставляемых через эту пленку в зону реакции будет определяться не общей проводимостью пленки, а ее амбиполярной проводимостью:

$$\sigma_{\text{amb}} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e}, \quad (2)$$

где  $\sigma_e$  и  $\sigma_i$  – электронная и ионная проводимости пленки.



Для пленок-активаторов с высокой электронной проводимостью, что реализуется для  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  и  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ , амбиполярная проводимость будет полностью определяться ионной (кислородной) проводимостью. Данных по энергиям активации ионной проводимости  $E_i$  для  $\text{PrO}_x$  и  $\text{TbO}_x$  в литературе нами не обнаружено, т.к. ионную проводимость трудно измерить из-за фазовых переходов [12], но можно предположить, что эти оксиды, имея флюоритовую структуру, как и  $\text{CeO}_2$ , будут иметь значения энергий активации ионной проводимости  $E_i$ , близкие к значению  $E_i$  для  $\text{CeO}_2$ . Если предположение о существовании корреляции между амбиполярной и поляризационной проводимостями справедливо, то будут близки и энергии активации поляризационной проводимости  $E_\eta$  электродов с пленками  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  и  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ , что и наблюдается в эксперименте [7]. Наблюдаемая корреляция между поляризационной проводимостью электрода и общей электропроводностью оксида-активатора с флюоритовой структурой обусловлена общим фактором - наличием катионов р.з.э. в степени окисления 3+, влияющих на ионную и электронную проводимости оксидов. Как следствие, пленки с высокой общей проводимостью имеют и более высокую ионную проводимость.

Исследование электрохимических свойств электродов ячейки  $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}$ , импрегнированных пленками различных оксидов ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  и  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11-x}$ ), продемонстрировало перспективность разработки электродов, активированных пленками с электронно-ионной проводимостью и описываемых моделью плотного оксидного электрода.

### Список литературы

1. *Ivanov A.I., Kolotygin V.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 486–492.
2. *Курумчин Э.Х.* Автореферат диссертации доктора хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 1997.
3. *Карпачев С.В., Перфильев М.В.* Пат. 1840850 (Россия). 2013.
4. *Суйковская Н.В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л: Химия, 1971.
5. *Вишивкова А.И. Горелов В.П.* Пат. 2543071 (Россия). 2015.
6. *Kovrova A.I., Gorelov V.P.* // Russ. J. of Electrochem. 2016. V. 52. P. 488–493.
7. *Kovrova A.I., Gorelov V.P.* // Russ. J. of Electrochem. 2017. V. 5. P. 522–530.
8. *Kovrova A.I., Gorelov V.P. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2021. V. 25. P. 1789–1796.
9. *Kovrova A.I., Gorelov V.P.* // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 914. P. 116320.



10. *Бронин Д.И.* Автореферат диссертации доктора хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2007.
11. *Kuzin B.L., Komarov M.A.* // *Solid State Ionics*. 1990. V. 39. P. 163–172.
12. *Thangadurai V., Huggins R.A. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2001. V. 5. P. 531–537.



УДК 544.31, 661.83, 661.845

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФТОРИДОМ БЕРИЛЛИЯ

А.В. Крылосов\*, О.И. Ребрин

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [avkrylosov@urfu.ru](mailto:avkrylosov@urfu.ru)

Солевые расплавленные системы, обладая значительной радиационной стойкостью, имеют преимущество перед другими средами при переработке отработавшего ядерного топлива [1].

Перспективным направлением применения расплавленных солевых систем в этом процессе является не только решение задачи его утилизации, но и возврат в энергетический цикл способных к делению компонентов [2]. Бериллийсодержащие расплавы хлоридов щелочных металлов рассматриваются как среда для использования в жидко-солевых реакторах в качестве теплоносителя и компонента топлива [3].

Проведено исследование плавкости, плотности и электропроводности солевых смесей хлоридов щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, (Li-K)<sub>эвт.</sub>Cl) с фторидом бериллия BeF<sub>2</sub>.

Эти свойства являются базовыми сведениями, на которых основан выбор солевой композиции для решения конкретной технологической задачи.

Для исследования использовали предварительно подготовленные индивидуальные хлориды щелочных металлов. Фторид бериллия получали разложением фторбериллата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> с дополнительной перекристаллизацией в вакууме.

Исследование полученных солевых смесей проводили при помощи дифференциально-термического (ДТА) и рентгено-дифракционного анализа (XRD). Электропроводность измеряли мостом переменного тока.

С учётом проведенного термодинамического анализа выбранных для исследования солевых смесей, согласно рекомендациям [4], было определено, что пара MeCl –BeF<sub>2</sub> является стабильной в широком температурном интервале.

Анализ плавкости сечений концентрационных треугольников MeCl-MeF-BeF<sub>2</sub> и MeCl-BeCl<sub>2</sub>-BeF<sub>2</sub> показал образование тройных эвтектик в этих системах и отсутствие тройных соединений. По-видимому, системы Me, Be || Cl, F могут быть отнесены, к так называемым, необратимо-взаимным [4]. Полученный на линиях ликвидуса диаграмм плавкости квазибинарных разрезов минимум является седловинной эвтектической точкой.



По данным рентгенофазового анализа в спектрах составов всего исследованного концентрационного интервала присутствуют исключительно пики хлоридов щелочных металлов. Интенсивность пиков снижается с уменьшением концентрации последних. На инфракрасных спектрах обнаружен единственный широкий пик поглощения при  $770 - 910 \text{ см}^{-1}$ , характерный для фторида бериллия.

Были определены составы эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов с фторидом бериллия. Концентрация фторида бериллия изменяется от 35 мол. %, в смеси  $(\text{Li-K})\text{Cl}_{\text{эвт.}}-\text{BeF}_2$ , до 83 мол. % фторида бериллия в смеси  $\text{CsCl}-\text{BeF}_2$ . Определено, что фторид бериллия существует в кварцеподобной модификации. При этом, фторид бериллия полностью расплавляется при  $580^\circ\text{C}$ , однако при дальнейшем нагревании претерпевает превращение в другую модификацию, типа кристобалита, который кристаллизуется и вновь превращается в жидкость лишь при температуре около  $800^\circ\text{C}$ . Присутствие других солей в смеси может стабилизировать существование отдельных модификаций фторида бериллия [5].

Полученные экспериментальные данные о температурах плавления солевых смесей в зависимости от концентрации фторида бериллия представлены в форме полиномов [6]. Совместным решением уравнений, связывающих температуры плавления и концентрации солевых смесей до и за эвтектических составов, уточнили координаты эвтектических точек систем  $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ .

Был также проведен исследования плотности и электропроводности расплавленных солевых смесей хлоридов щелочных металлов и фторида бериллия.

Установлено, что плотность расплавленных солевых смесей хлоридов щелочных металлов повышается с увеличением концентрации фторида бериллия, для  $\text{MeCl} - \text{BeF}_2$  ( $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, (\text{Li-K})_{\text{эвт.}}$ ) и уменьшается для системы  $\text{CsCl}-\text{BeF}_2$  по причине того, что плотность хлорида цезия выше плотности фторида бериллия [7].

Изотермы молярного объема для смесей  $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, (\text{Li-K})_{\text{эвт.}}, \text{Cs}$ ) имеют линейно убывающий вид, что свидетельствует о том, что в данных солевых смесях взаимодействие между компонентами менее интенсивно, по сравнению с системами на основе хлоридов щелочных металлов и хлорида бериллия.

Зависимости удельной и молярной электропроводности систем  $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$  ( $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, (\text{Li-K})_{\text{эвт.}}, \text{Cs}$ ) также имеют линейно убывающий вид с ростом концентрации фторида бериллия в смеси. Сама же величина электропроводности уменьшается в ряду от Li к Cs в связи с ростом ионного радиуса элемента [7].

Построенные изотермы молярной электропроводности имеют характерные перегибы в области составов, содержащих около 30 мол. %



фторида бериллия, что может указывать на присутствие в жидкой фазе комплексных соединений типа  $Me_2BeF_2Cl_2$ .

Сравнивая с хлоридными системами величина плотности и электропроводности соответствующих расплавленных солевых систем позволяет сделать вывод о возможности использования хлоридно-фторидных электролитов в технологии получения и рафинирования бериллия, а также в технологиях переработки облучённого ядерного топлива.

### Список литературы

1. Бекетов А.Р., Васин Б.Д. и др. Пат. 2344500 (Россия). 2006.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М.// Доклады Академии наук, 2008, Т. 423, № 1. С. 69–72.
3. Чуйко Г.Ю. Сольватация ионов некоторых f-элементов во фторидных и хлоридных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов по данным квантовохимических расчётов и метода молекулярной динамики. Дисс. ... канд. хим. наук. Е.: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2013. С. 133.
4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
5. Крылосов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И. // Расплавы. 2022, № 6. С. 622–631.
6. Ребрин О.И., Щербаков Р.Ю., Ничков И.Ф. // Журнал неорганической химии, 1998, Т. 47, № 7. С. 1211–1213.
7. Крылосов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И. // Расплавы, 2023, № 1. С. 89–98.



УДК 544.654; 544.643.076.2

## СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НОВЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Н.М. Леонова\*, А.М. Леонова, О.А. Баширов, Т.А. Гевел, С.И. Жук,  
А.В. Суздальцев

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Leonova\_2010@mail.ru

Традиционно используемым материалом анодов литий-ионных источников тока (ЛИИТ) является графит, имеющий относительно низкую стоимость, высокую электропроводность и скорость заряда, низкое объемное расширение и теоретическую емкость до 372 мАч/г [1].

Перспективными материалами с большей удельной емкостью по литию выступают оксиды переходных металлов, кремний, германий, SiC, а также различные композиционные смеси из вышеперечисленным материалов с углеродом [2]. Оксиды переходных металлов являются дешевыми и простыми в изготовлении, обеспечивают относительно высокую емкость (до 1150 мАч/г) и скорость заряда, но имеют объемное расширение при литировании (до 100%). Доступным материалом, обеспечивающим максимальную емкость (до 4200 мАч/г [1]), достаточно высокую скорость заряда, но относительно высокое объемное расширение (до 300 % [1]) является кремний. Германий менее доступен, обладает меньшей емкостью (до 1624 мАч/г [3]) в сравнении с кремнием, но может обеспечить такие преимущества как более высокая электронная проводимость, обусловленная различием ширины запрещенной зоны. Карбид кремния обладает высокой механической, химической и термической устойчивостью, однако позиционируется в качестве наполнителя или подложки, позволяющей компенсировать объемное расширение литируемого материала. В большинстве случаев для изготовления анодных материалов требуются наноразмерные и субмикронные частицы, получаемые многостадийными и энергозатратными методами.

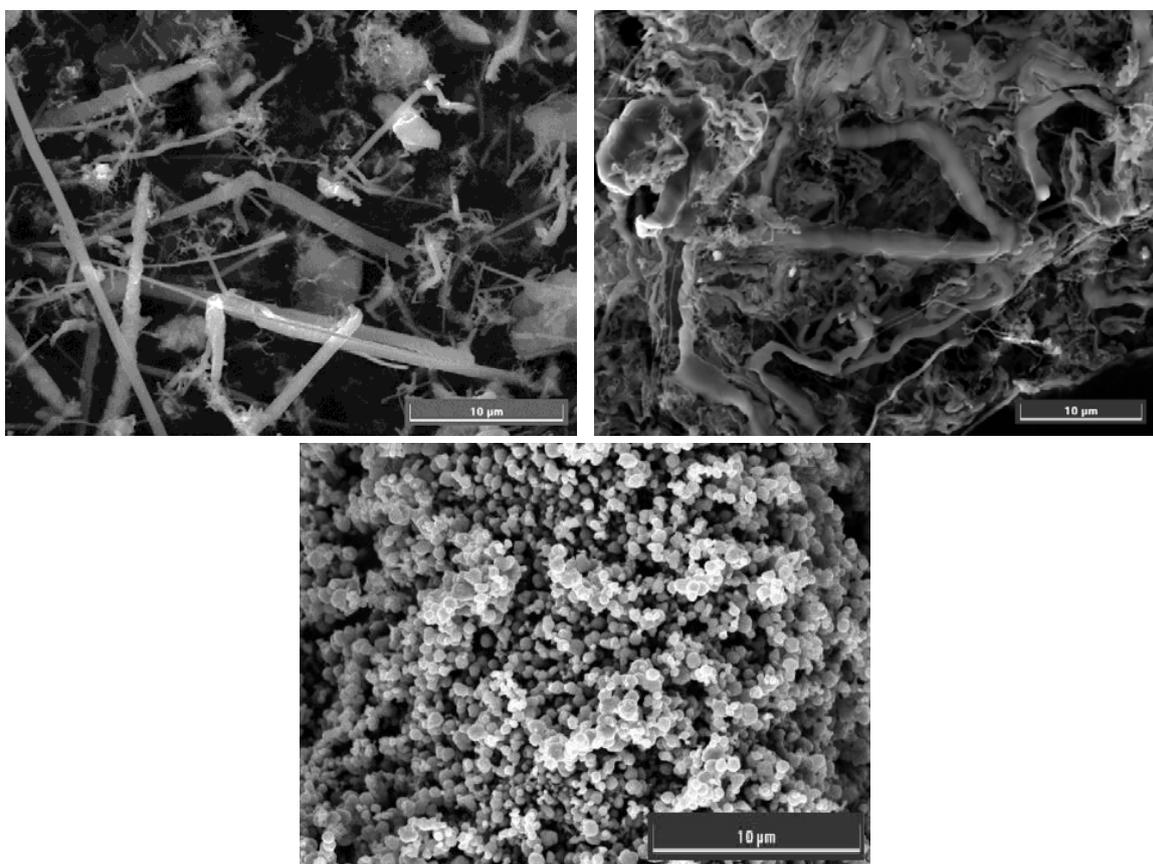
В настоящей работе приведен сравнительный анализ электрохимического поведения некоторых перспективных материалов в составе композитных анодов литий-ионного источника тока при многократном циклировании. Для изготовления композитных анодных материалов наряду с графитом были использованы субмикронные волокна и порошки, полученные относительно простыми и дешевыми методами:

- Si – электроосаждение из расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [1];
- SiC – карботермический синтез в атмосфере CO [2];
- NiO – термическое разложение Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [4].



С использованием вышеперечисленных материалов по ранее описанной методике [1] были изготовлены аноды ЛИИТ. Емкостные характеристики были исследованы циклированием в гальваностатическом режиме постоянным током  $C/10$ . Все нижеприведенные экспериментальные значения потенциалов приведены относительно  $\text{Li/Li}^+$ .

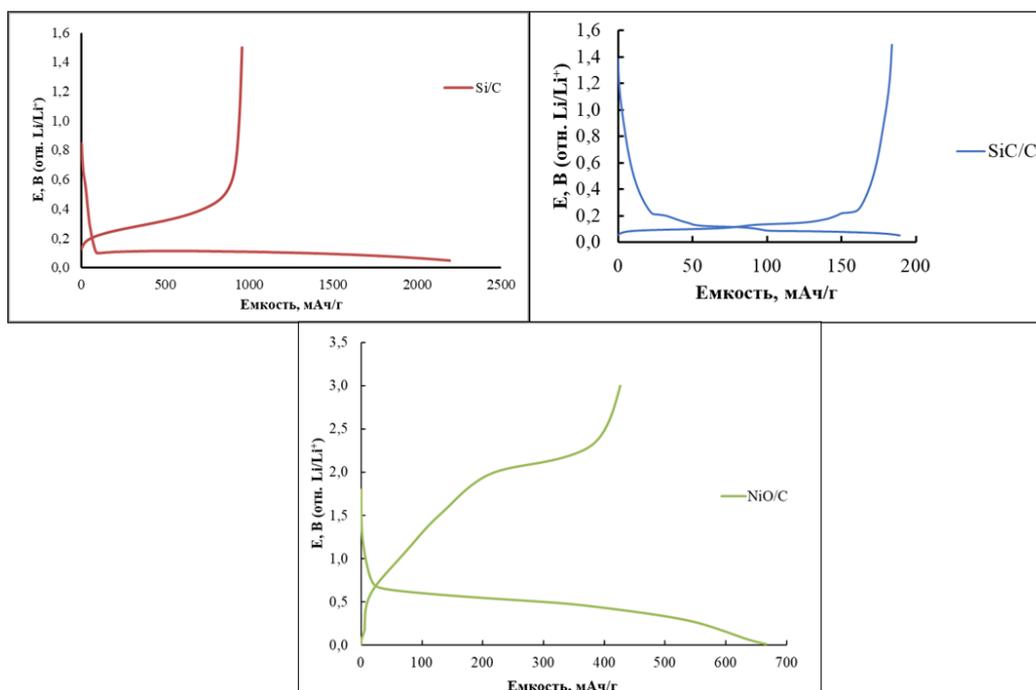
На Рис. 1 приведены микрофотографии образцов Si, SiC и NiO, из которых видно, что кремний и SiC представлены неупорядоченными волокнами диаметром от 0.1 до 0.4 мкм, а NiO – сферическими частицами диаметром 0.4-0.6 мкм.



**Рисунок 1.** Микрофотографии экспериментальных образцов Si, SiC и NiO.

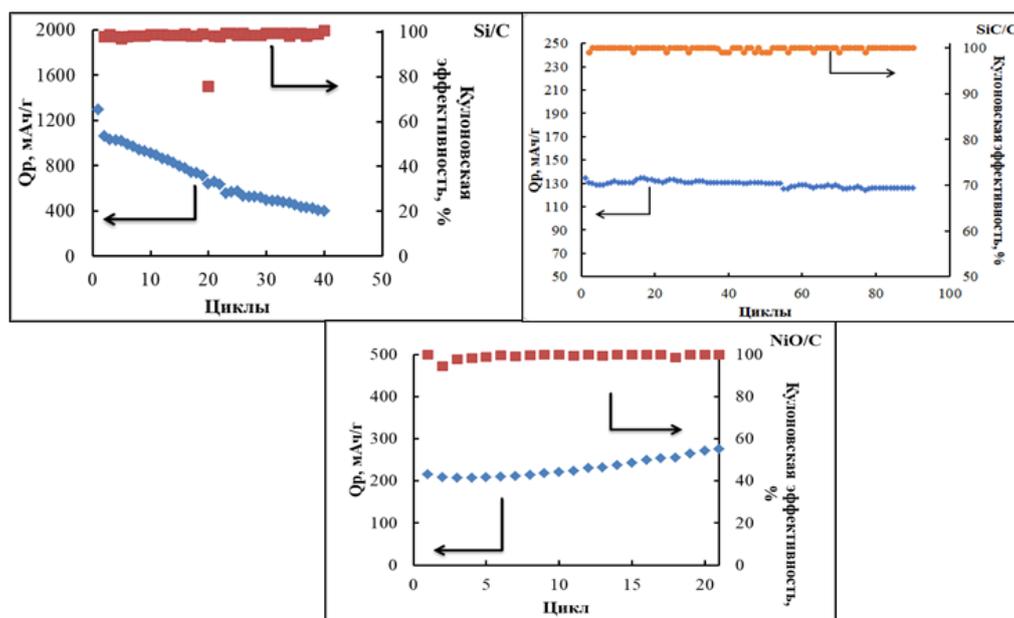
На рисунке 2 приведен первый цикл заряда/разряда для образцов Si/C, SiC/C и NiO/C током  $C/10$ .

Процесс литирования (рисунок 2) для композитного анодного материала Si/C происходит при потенциале 0,1 В, для SiC/C – в интервале от 0.2 до 0.05 В, для NiO/C – в интервале от 0.7 до 0.01 В. Процесс делитирования для анодного материала Si/C наблюдается в интервале потенциалов от 0.2 до 0.4 В, для композитного материала SiC/C – от 0.1 до 0.2 В и для NiO/C – при 2.0 В.



**Рисунок 2.** Зарядно-разрядные кривые токком C/10 в ходе первого цикла в ЛИИТ при использовании в качестве анодных композитных материалов Si/C, SiC/C и NiO/C.

На рисунке 3 сведены характеристики (разрядная емкость и кулоновская эффективность) исследованных анодных материалов при многократном циклировании.



**Рисунок 3.** Изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образцов анодов из Si/C, SiC/C и NiO/C в ходе многократного циклирования.



Результаты первого цикла в ходе литирования/делитирования показали, что разрядная емкость, согласно графикам на рисунке 3, для композита Si/C составила примерно 1100 мАч/г, для композита SiC/C – примерно 130 мАч/г, для композита NiO/C – примерно 200 мАч/г.

Для композитного анодного материала Si/C наблюдается снижение разрядной емкости после 40 циклов. Возможно, это связано с объемным расширением кремния и потерей контактов с подложкой. Для образца SiC/C по прошествии 90 циклов величина разрядной емкости остается на одном уровне, что позволяет сделать вывод о стабильной работе композита в качестве анодного материала.

Для композитного анодного материала NiO/C по прошествии 20 циклов наблюдается увеличение разрядной емкости, что, может быть связано с постепенной активацией анодной массы.

Кулоновская эффективность всех трех рассмотренных композитов составила 99–100%.

Исследования показали, что данные материалы применимы в качестве композитных анодов для литий-ионных источников тока.

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

#### Список литературы

1. Gevel T., Zhuk S., Leonova N. et al // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 10927.
2. Leonova A., Bashirov O., Leonova N. et al // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 901.
3. Kulova T.L., Skundin A.M. // Rus. J. Electrochem. 2022. V. 57. P. 1105–1137.
4. Jiang S., Mao M., Pang M. et al // New carbon materials. 2023. V. 38. P. 356–365.



УДК 544.6.076.342, 544.6.018.47-036.5

**КАТИОНПРОВОДЯЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНОСУЛЬФОКИСЛОТАМИ**

О.С. Лёзова<sup>1\*</sup>, А.В. Зяблов<sup>2</sup>, С.И. Селиванов<sup>1</sup>, Р.И. Байчурин<sup>3</sup>,  
Е.Л. Краснопеева<sup>1,4</sup>, О.А. Шилова<sup>1,2,5</sup>, А.Г. Иванова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО "Российский государственный педагогический университет  
им. А. И. Герцена"

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: [os-zar@mail.ru](mailto:os-zar@mail.ru)

Гибридные катионпроводящие полимерные мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС) привлекают всё большее внимание исследователей во всем мире, т.к. сочетают в себе необходимые свойства для работы в твердополимерном топливном элементе: технологичность, гибкость, высокая ионная проводимость и влагоудерживающая способность [1, 2]. Тем не менее, такие мембраны имеют высокую степень набухания в воде (более 80 %) и недостаточную температурную устойчивость (до 120 °С).

Ранее нами были получены катионпроводящие гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, модифицированного ионным допантом – аминосульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) – прекурсор кремнийорганического и кремнеземсодержащего соединений (влагоудерживающий агент) [3]. Степень набухания и ионная проводимость таких мембран варьировала от 50 до 70 % и от  $1.3 \cdot 10^{-3}$  до  $1.5 \cdot 10^{-1}$  См/см при температурных максимумах 100 – 130 °С, соответственно. Изменение состава мембранного материала заменой АСК на 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоту (НАФТ), вероятно, позволит получить более температурно- стабильный материал [4] с заданными значениями ионной проводимости и степени набухания в воде.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось синтез и исследование состава реакционной смеси ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС и полученного из неё мембранного материала, изучение его физических свойств – степень набухания в воде и ионной проводимости, и сравнение полученных результатов с аналогичными свойствами гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и коммерческой мембраны Нафион-115.

Синтез гибридных мембран на основе сшитого ФУР ПВС, модифицированного НАФТ и ТЭОС в ДМСО, проводили аналогично

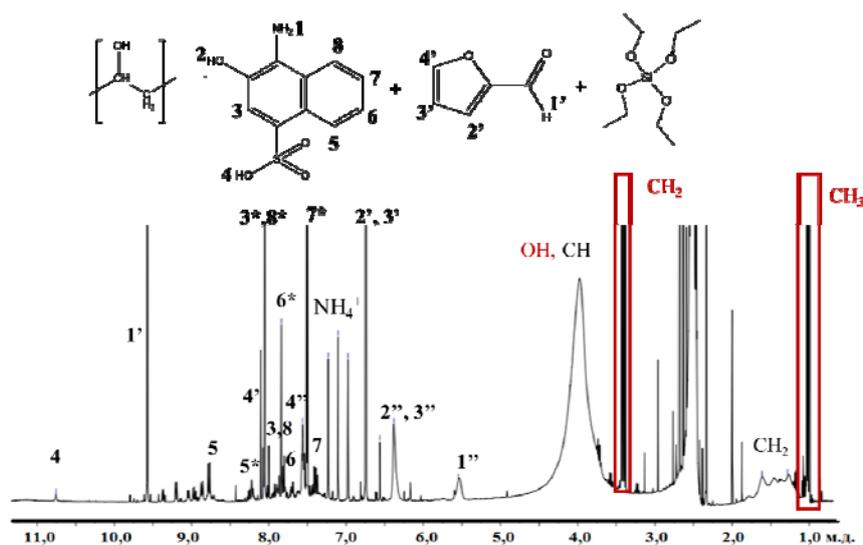


[3]. Количество НАФТ составило 20 масс. %, полученные мембраны маркировали ПВС/НАФТ<sub>20%</sub>/ФУР<sub>40%</sub>/ТЭОС<sub>15%</sub>.

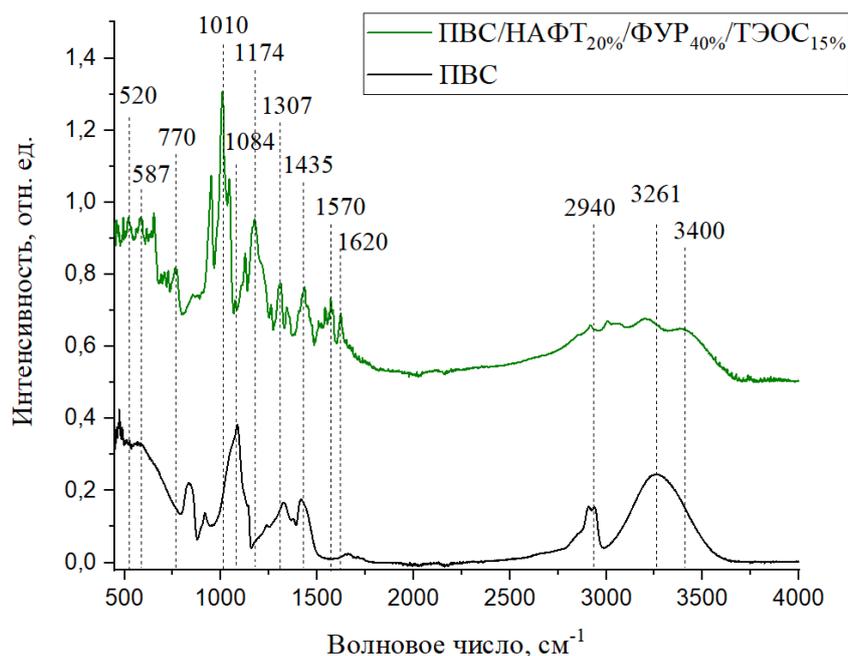
Реакционная смесь ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС была исследована с помощью жидкофазной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. На спектре (рис. 1) наблюдаются уширенные сигналы протонов CH<sub>2</sub>- и CH - групп ПВС при 1.2 – 1.6 м.д. и 4.2 – 4.7 м.д. соответственно, а также два набора сигналов протонов НАФТ от связанного, вступившего в реакцию с ОН-группами ПВС широкие, низкоинтенсивные сигналы при 7.5–7.6 м.д. (7\*), 7.7–7.9 м.д. (6\*), 8.0–8.1 м.д. (3\*,8\*), 8.2–8.3 м.д. (5\*), и несвязанного с цепью ПВС узкие, интенсивные сигналы при 7.3 м.д. (7), 7.7 м.д. (6), 7.8 м.д. (3, 8), 8.8 м.д. (5) и 11.1 м.д. (4). Также в спектре реакционной смеси наблюдается характерный триплетный сигнал протонов <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> группы при 7.1 м.д. (что указывает на взаимодействие НАФТ с ОН-группами ПВС с образованием ионов аммония) и исчезновение сигналов протона NH<sub>2</sub>-группы (свободного НАФТ) при 9.8 м.д. (1). Сигналы протонов ФУР наблюдаются в виде двух различных наборов: в первый из них входят узкие сигналы ФУР, не вступившего в реакцию с ПВС (при 6.8 (3'), 7.5 (2'), 8.1 (4') и 9.6 (1') м.д., а во второй – смещенные в сильное поле уширенные сигналы при 5.57 м.д. (1''), 6.42 м.д. (2'', 3'') и 7.6 м.д. (4''), соответствующие его взаимодействию с ОН-группами ПВС. Эти уширения могут объясняться уменьшением подвижности фуранового цикла при его взаимодействии с ПВС, а также несколькими его вариантами (либо сшивка двух цепей полимера между собой, либо сшивка в одной цепи между соседними ОН-группами). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдается появление узких, интенсивных сигналов протонов этилового спирта: триплетный сигнал протонов при 1.02–1.08 м.д. (CH<sub>3</sub>), квартетный сигнал 3.4 – 3.47 м.д. (CH<sub>2</sub>) и уширенный сигнал при 3.97 м.д. от протонов ОН-группы. Образование молекул этанола, вероятно, указывает на взаимодействие ТЭОС с ОН-группами ПВС.

На основании полученных ЯМР данных можно сделать вывод о взаимодействии функциональных компонентов (НАФТ, ФУР, и ТЭОС) с ОН-группами ПВС.

Готовый мембранный материал ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС был исследован методом ИК-спектроскопии (рис.2). ИК-спектр гибридной мембраны имеет характеристические полосы поглощения, связанные с колебанием углеродного скелета ПВС (деформационные колебания –CH<sub>2</sub>– групп наблюдаются около 1435 см<sup>-1</sup>, в области 770–850 см<sup>-1</sup> – маятниковые, группы –СН– около 1150–1350 см<sup>-1</sup>). Поглощение в области 3500–3200 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре гибридной мембраны связано с колебанием оставшихся (не вступивших в реакцию с модификаторами) ОН-групп ПВС, функциональных групп самих модификаторов и продуктов взаимодействия ПВС с модификаторами.



**Рисунок 1.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС. Вставка – схематическое изображение структуры ПВС, НАФТ, ФУР и ТЭОС.

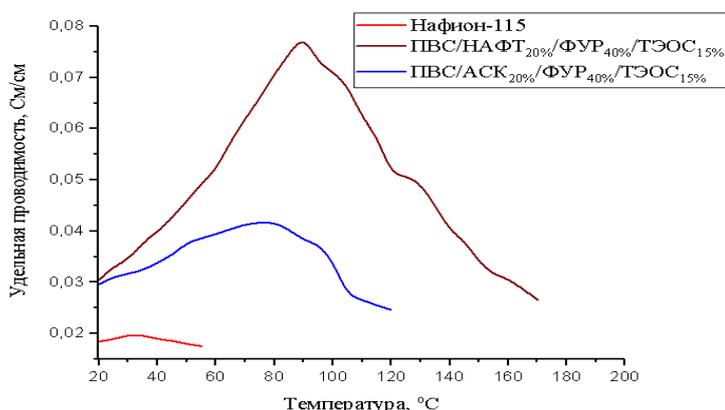


**Рисунок 2.** ИК-спектр с приставкой неполного внутреннего отражения мембран на основе ПВС и ПВС/НАФТ<sub>20%</sub>/ФУР<sub>40%</sub>/ТЭОС<sub>15%</sub>

Так, пик около  $3400\text{ см}^{-1}$  соответствует растяжению связи  $-\text{OH}$  в НАФТ, не вступившего в реакцию с  $\text{OH}$  группами ПВС. Также для несвязанного НАФТ валентные колебания свободной  $\text{NH}_2$  группы наблюдаются при  $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ . Тогда как её деформационные колебания наблюдаются при  $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания  $\text{NH}_4^+$  групп проявляется в области  $3300\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ . Деформационные



колебания углеродных колец НАФТ наблюдаются в области 1400 – 1650 и 670–850  $\text{см}^{-1}$  [5, 6]. Сильная полоса в области 1430–1390  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, связана с деформационными колебаниями группы  $\text{NH}_4^+$  [6]. Валентные колебания сульфогруппы  $\text{SO}_3$  НАФТ наблюдаются в виде нескольких полос поглощения в диапазоне 1225–980  $\text{см}^{-1}$ . Симметричные валентные колебания  $\text{S}=\text{O}$  наблюдалось при 1170  $\text{см}^{-1}$  [5, 6]. На спектрах, также наблюдаются полосы поглощения от колебаний фуранового кольца ФУР при 3100  $\text{см}^{-1}$  и 1510 – 1600  $\text{см}^{-1}$ . В области 1350  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$  фуранового кольца. Около 1000  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  связи фуранового кольца, а при 780  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания связи  $\text{C}-\text{H}$ . Интенсивные полосы в области 1074–1050  $\text{см}^{-1}$  и 798  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, указывает на асимметричное растяжение силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , а в области 1100  $\text{см}^{-1}$  на колебание связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ , что косвенно подтверждает образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны. Вероятно, в ДМСО молекулы ТЭОС взаимодействуют с  $\text{OH}$ -группами ПВС.

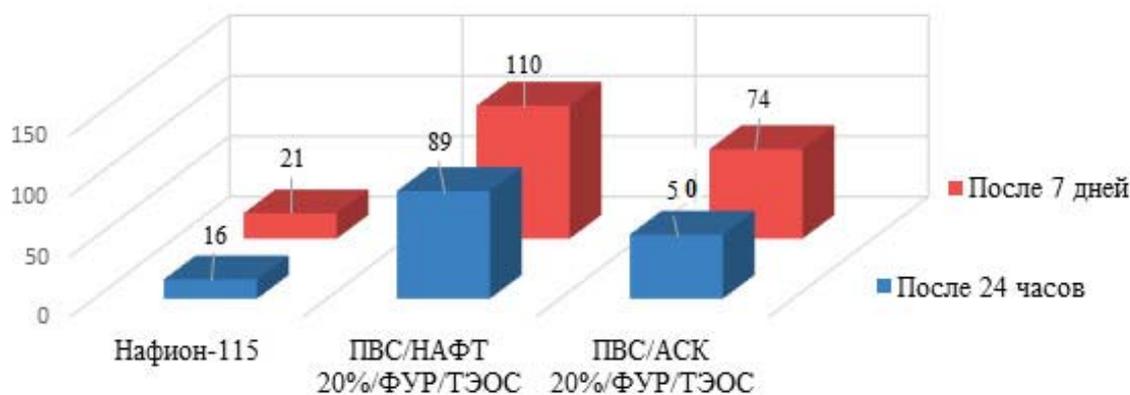


**Рисунок 3.** Зависимость значений ионной проводимости от температуры для увлажненных мембран Нафтион-115 и гибридных мембран  $\text{ПВС}/\text{НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$  и  $\text{ПВС}/\text{АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ .

Максимальное значение ионной проводимости увлажненной гибридной мембраны  $\text{ПВС}/\text{АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$  составило  $4.2 \cdot 10^{-2}$  См/см при температурном максимуме 90 °C. Тогда как аналогичные значения увлажненных гибридной мембраны  $\text{ПВС}/\text{НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ , и мембраны Нафтион-115 составили  $7.8 \cdot 10^{-2}$  См/см при температурном максимуме 100 °C и  $1.97 \cdot 10^{-2}$  См/см при 40 °C соответственно (рис.3). Значение степени набухания гибридной мембраны с АСК в воде несколько меньше аналогичного значения



гибридной мембраны с НАФТ. Наименьшую степень набухания в дистиллированной воде имеет мембрана Нафион-115, рис. 4.



**Рисунок 4.** Степень набухания мембраны Нафион-115 и гибридных мембран  $\text{ПВС/НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$  и  $\text{ПВС/АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ .

Таким образом, замена АСК на НАФТ позволило получить более температурно-стойкий гибридный мембранный материал с достаточно высоким значением ионной проводимости. Однако степень набухания такого катионпроводящего материала в воде является неприемлемым. Дальнейшее увеличение времени синтеза и варьирование соотношения функциональных компонентов  $\text{ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС}$  позволит получить гибридную мембрану с меньшей степенью набухания в воде.

#### Список литературы

1. *Omrani R. et al* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. P. 3834–3860.
2. *Yaroslavtsev A.B. et al* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
3. *Лёзова О.С. и др.* // Физ. и хим. стекла, 2021, Т.47, №2. С. 190–200.
4. *Yin Y. et al* // J. Polym. 2006. Vol. 38, No. 3. P. 197–219.
5. *Ricks A.M. et al* // The Astrophysical J. 2009. Vol. 702(1). P. 301–306.
6. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва : Мир, 1991. С. 535.



УДК 544.6

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

В.А. Меджидзаде\*, С.Ф. Джафарова, С.П. Джавадова, С.Р. Мамедова,  
А.Ш. Алиев, Д.Б. Тагиев

Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики  
Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева

\*e-mail: vuska\_80@mail.ru

Одним из наиболее перспективных энергоносителей, полученных с использованием солнечной энергии, является водород. В настоящее время использование полупроводниковых материалов для преобразования солнечной энергии путем электролиза воды в запасаемый водород является актуальным направлением исследований [1-2]. Поэтому, с этой целью были разработаны и испытаны многие типы фотоэлектродов на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) [3-6]. Среди таких фотоэлектродов гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) также продолжает вызывать большой интерес, поскольку он удовлетворяет ряду требований к полупроводникам, идеально подходящим для фотоэлектролиза воды.

$\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  являются полупроводниками n-типа, обладающими высокой стабильностью в качестве фотоанодов, неагрессивными по отношению к окружающей среде, низкой стоимостью [7-8].

Гематит представляет собой полупроводник с оптической шириной запрещенной зоны 2,1 эВ и положением края валентной зоны, подходящим для окисления воды [9].

Фотоаноды на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  могут быть получены разными методами: золь-гель, пиролиз, химическое осаждение из паровой фазы, осаждение атомных слоев, электроосаждение и др. [10-12].

Цель работы состоит в изучении фотоэлектрохимических свойств гетероструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Для этого, в первую очередь, была синтезирована гетероструктура  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Осаждение железа осуществлялась на поверхность никелевого электрода. Далее с помощью термической обработки на воздухе при температуре  $500^\circ\text{C}$  синтезированы тонкие пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Получение тонких пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  подтверждено рентгенофазовыми и СЭМ анализами.

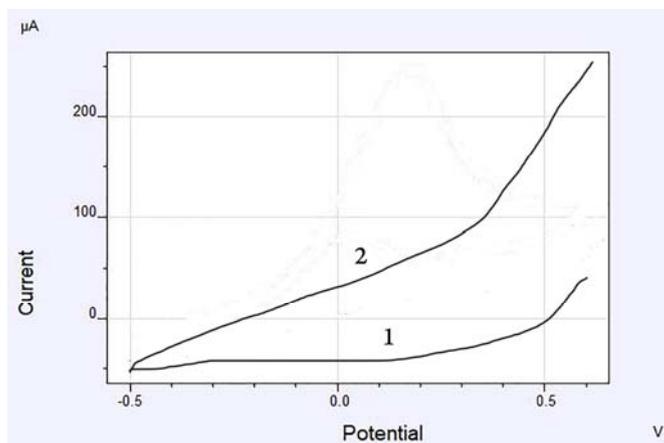
Для нанесения пленок  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  пленки, синтезированные на никель подложке, использовалась методика, разработанная в работе [13].

После этого были исследованы фотоэлектрохимические свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  пленок и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  гетероструктуры по отдельности.

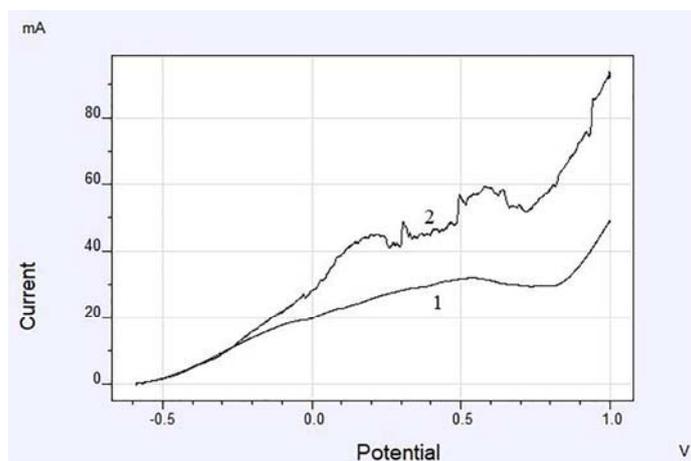
Исследования фотоэлектрохимических свойств тонких пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проводились при освещении с использованием кварцевой электрохимической ячейки в растворе  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Источником света являлась ртутная лампа сверхвысокого давления - марки ДРШ-120.



Анодные циклические поляризационные кривые (рис. 1) показывают, что анодный ток, расходуемый на процесс в темноте, составляет около 40 мкА, а при освещении увеличивается до 250 мкА. Это указывает на то, что образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  чувствительны к свету.



**Рисунок 1.** Поляризационные кривые гетероструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтезированных на никелевом электроде в 1) темноте и 2) при освещении.



**Рисунок 2.** Поляризационные кривые гетероструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  синтезированных на никелевом электроде в 1) темноте и 2) при освещении.

После синтеза гетероструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , снятием линейных поляризационных кривых в темноте и при освещении исследованы их фоточувствительные свойства (рисунок 2). Результаты показывают, что по сравнению с тонкой пленкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  гетероструктура  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  обладает наилучшими фотоэффективными свойствами. Так как при потенциале 1,0 В анодный ток, расходуемый на процесс при освещении, составляет больше 90 мА. С этой точки зрения, тонкие



пленки гетероструктуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  могут успешно применяться как фотоанодный материал для реакции выделения кислорода.

### Список литературы

1. Zhang K., Ma M., Li P. *et al* // Adv. Energy Mater. 2016. 1600602.
2. Chen S., Takata T., Domen K. // Nat. Rev. Mater. 2017. 2.17050.
3. Ding Q., Song B., Xu P., Jin S. // Chemistry. 2016. 1. P. 699–726.
4. Dong Z., Ding D., Li T., Ning C. // RSC Adv. 2018. 8. P. 5652–5660.
5. Ida S., Kearney K., Futagami T. *et al* // Sustain. Energy Fuels. 2017. 1. P. 280–287.
6. Jeong S.Y., Shin H.-M., Jo Y.-R. *et al*. Phys. Chem. C. 2018. 122. P. 7088–7093.
7. Kment S., Riboni F., Pausova S. *et al* // Chem. Soc. Rev. 2017. 46. P. 3716–3769
8. Zandi O., Schon A.R., Hajibabaei H. *et al* // Chem. Mater. 2016. V. 28 (3). P. 765–771.
9. Hajibabaei H., Schon A.R., Hamann T.W. // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 6674–6683.
10. Vasile E., Sima M., Sima A. *et al* // Mater. Res. Bull., V. 121. 2020. 110623.
11. Wang M., Pyeon M., Gönüllü Y. *et al*. Nanoscale. 2015. V. 227. P. 10094–10100.
12. Krysa J., Zlamal M., Kment S. *et al*. Molecules. 2015. V. 20. P. 1046–1058.
13. Кулак А.И., Свиридов В.В., Шукин Г.Л. Электрохимия, 1979, Т. 15, № 4. С. 538-540



УДК 539.23 + 544.6.018

## ХИМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА ГАФНАТА СТРОНЦИЯ С КАТОДАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТОВ РЗЭ

М.И. Пантюхина<sup>1,2\*</sup>, Н.М. Богданович<sup>1</sup>, Н.М. Филатов<sup>1</sup>,  
Л.Х. Аскарова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина Химико-технологический Институт, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [marpanttyuhina@yandex.ru](mailto:marpanttyuhina@yandex.ru)

Преимущества твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) включают высокую комбинированную теплоэнергетическую эффективность, долговременную стабильность, гибкость использования топлива, низкие выбросы и относительно небольшую стоимость. Но большим недостатком в работе ТОТЭ является высокая рабочая температура, которая приводит проблемам механической и химической совместимости [1]. В связи с этим, изучение химической стабильности электролита к катодному материалу является важным аспектом.

Синтез твердых растворов  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  на основе гафната стронция допированного скандием проводили по керамической технологии из  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  по методике получения  $\text{SrHfO}_3$  [2]. Все компоненты тщательно размалывали в среде изопропилового спирта в шаровой мельнице. Предварительный синтез производили при температуре 1400 °С в течение 3 часов на воздухе в прессованных таблетках в засыпке того же состава. Затем образцы перетирались в сапфировой ступке и прессовались в виде таблеток при давлении 7,5 МПа. Завершающий синтез осуществляли также в прессованных таблетках в засыпке того же состава при 1650 °С в течение 2,5 часов с медленным подъемом и охлаждением. Для дальнейшего исследования были взяты образцы состава  $\text{SrHf}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  и  $\text{SrHf}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ .

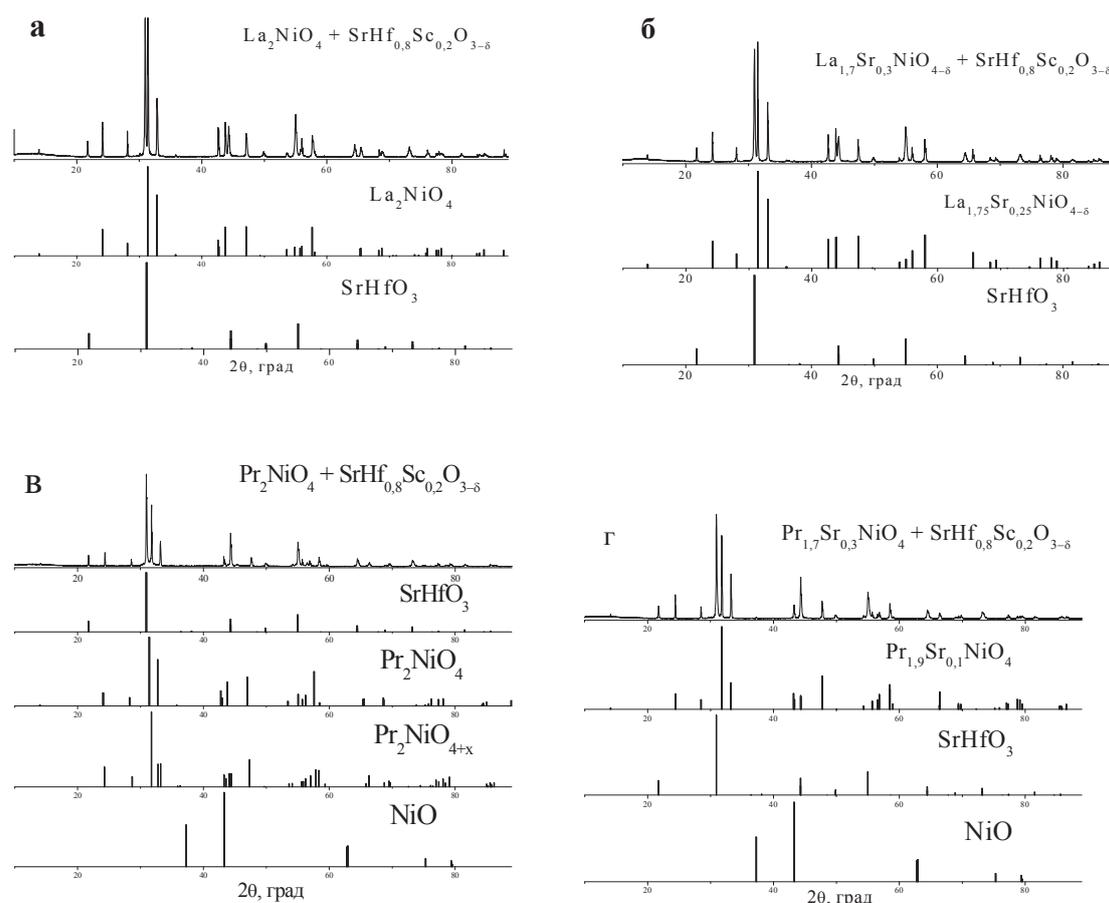
Электродные материалы  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$  получали по твердофазной технологии из  $\text{La}_2\text{O}_3$  «ЛаО-Д»,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ТУ 48-4-496-88,  $\text{SrCO}_3$  «чда» и  $\text{NiO}$  «ч». Исходные компоненты и промежуточные продукты перемешивали и активировали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Предварительный синтез для всех составов проводили при температуре 1150 °С в течении 2 часов, окончательный синтез для составов с лантаном и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  – 1250 °С 5 часов, для состава  $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$  - 1270 °С 5 часов. Согласно РФА, составы  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$  были однофазны, а составы с празеодимом содержали следы оксида никеля. Удельная поверхность порошков после заключительного синтеза и помола для всех составов находилась в интервале  $1,2 \div 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .



Химическую стабильность к твердым электролитам исследовали путем проведения контактных отжигов порошковых смесей электролитов  $\text{SrHf}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  и  $\text{SrHf}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  и катодных материалов на основе никелитов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$ . Порошковые материалы брались в равном весовом соотношении 1:1. Отжиги были проведены при температуре и  $1200^\circ\text{C}$  в течении 2 часов. Данный режим был выбран исходя из реально используемой температуры припекания электродной и электролитной керамики в ТОТЭ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Japan) в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении со скоростью  $0,5^\circ/\text{мин}$  в интервале  $2\theta = 10\div 90^\circ$ .

Взаимодействие электролита состава  $\text{SrHf}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{2,9}$  с катодными материалами, содержащими лантан, не было зафиксировано РФА. Для катодных материалов с празеодимом на рентгенограммах присутствуют рефлексы подокисленной фазы  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+x}$  и следы оксида никеля (см. рис. 1.).



**Рисунок 1.** Дифрактограммы отожженных смесей электролита  $\text{SrHf}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{2,9}$  и катодных материалов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (а),  $\text{La}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$  (б),  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  (в) и  $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_4$  (г) при  $1200^\circ\text{C}$  2 ч.



### Список литературы

1. *Badwal S.P.S* // Journal of the Australian Ceramics Society. 2014. vol. 17, p. 1.
2. *Qian K., Pan Y., Hu Z. et al* // Journal of European Ceramic Society. 2020. V. 40. P. 449–455.



УДК 539.23 + 544.6.018

**ТИТАНАТ ЛАНТАНА МЕДИ  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  КАК КАТОД ДЛЯ  
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДООКСИДНОГО  
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ,  
ХИМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ**

М.И. Пантюхина<sup>1, 2\*</sup>, О.А. Неволлина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина Химико-технологический Институт, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [marpantuyuhina@yandex.ru](mailto:marpantuyuhina@yandex.ru)

В качестве катодных материалов, предлагается использовать сложные оксиды d-металлов со структурой перовскита. Для катиона, входящего в состав материалов электродов для твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) являются требования фазовой стабильности вместе с хорошей проводимостью в окислительной атмосфере. Таким критериям должны подходить перовскиты с катионами переходных металлов – титана, ванадия, хрома, марганца и молибдена [1].

С фазой  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  связывают перспективы создания новейших приборов и устройств для современной техники, в том числе для катодов ТОТЭ. Фаза  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (LCTO), изоструктурна титанату кальция меди, впервые была получена в работе [2]. Целью работы явилось изучение влияния гетеровалентного замещения катионами  $\text{Fe}^{3+}$  титаната лантана меди  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $x = 0 \div 1$ ) на электрохимические свойства. А также исследование химической стабильности  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  к твердым электролитам (YSZ, LSGM, GDC,  $\text{SrZrO}_3$  и др.) в области рабочих температур ТОТЭ (750-1050°C).

Синтез составов  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x = 0 \div 1$  с шагом 0,05 проводили по керамической технологии из оксидов лантана, титана, железа и  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , который осуществляли в несколько стадий от 300°C до 1025°C на воздухе в алундовых тиглях с промежуточной гомогенизацией и прессованием. Режим синтеза был выбран на основании данных работы [3], с дополнительным отжигом при 300°C 5 ч., из-за использования малахита вместо оксида меди.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА, РСА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Japan) в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении со скоростью 0,5°/мин в интервале  $2\theta - 10 \div 90^\circ$ .

Химическую стабильность к твердым электролитам исследовали путем проведения последовательных отжигов смесей титаната лантана меди и электролита, взятых в равном весовом соотношении 1:1. Отжиги



были проведены при температурах 750, 850, 950 и 1050°C в течении 48 часов. В качестве исследуемого катодного материала был взят состав -  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . В качестве электролитов: **1** - твердый электролит на основе  $\text{ZrO}_2$ , допированный 8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ), **2** - твердый электролит на основе галлата лантана  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) [4], **3** - твердый электролит на основе  $\text{CeO}_2$ , допированный 8%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GDC) [5], **4** -  $\text{SrZrO}_3$  [6], **5** -  $\text{SrHfO}_3$  [7] **6** -  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  [8]. Твердый электролит состава  $\text{ZrO}_2 + 8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  был получен из растворов  $\text{ZrOCl}_2$  и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  соосаждением аммиаком с последующей прокалкой высушенных осадков при 650°C и дальнейшим прессованием (200 МПа) и спеканием в вакуумной печи при 1800°C.

Образцы для измерения проводимости прессовали из порошков в виде параллелепипедов длиной до 16 мм при давлении прессования 2,5 т/см<sup>3</sup>, которые спекали на воздухе при 1050°C в течение 30 часов. Кажущаяся плотность образцов составила 93–96%. Электросопротивление измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с платиновыми электродами с применением автоматизированной установки с изотермическими выдержками в каждой точке.

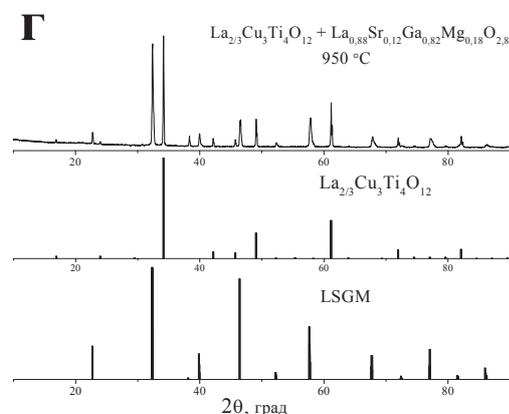
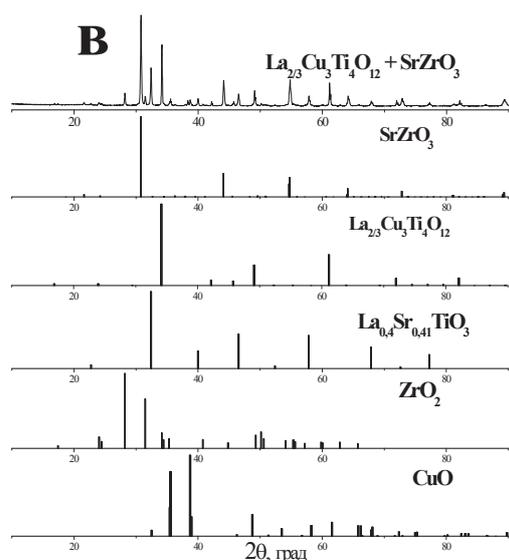
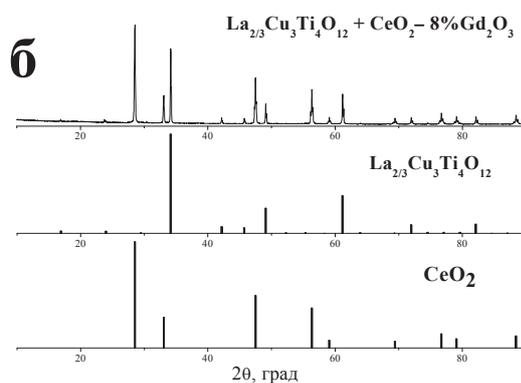
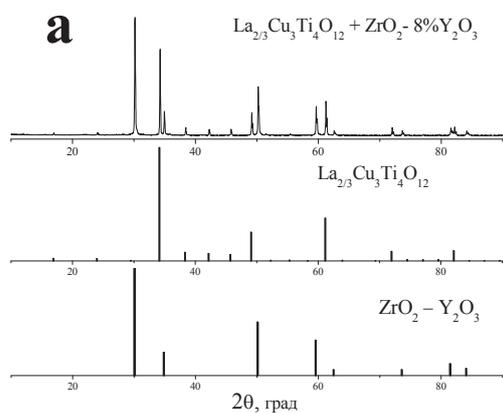
На основании данных рентгеновского анализа был сделан вывод о границе области существования твердых растворов  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12} - 0 \leq x \leq 0,4$ . Неожиданным фактом для нас оказался рост параметра решетки и соответственно объема ячейки при увеличении содержания железа в твердом растворе  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ , не смотря на рост количества кислородных вакансий, образующихся из-за различной степени окисления титана и железа. Очевидно, большее влияние на увеличение параметра решетки оказывает более высокое значение ионного радиуса, замещающего титан железа [9].

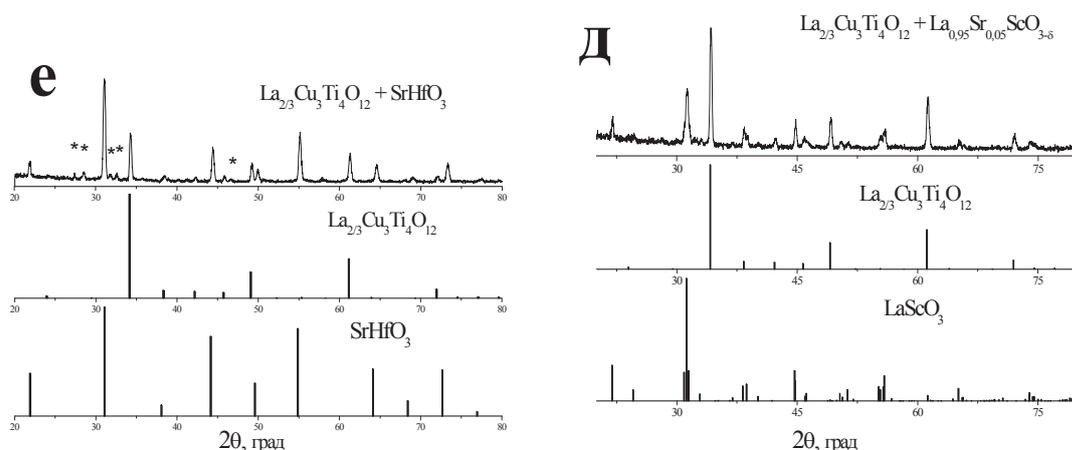
Взаимодействие катодного материала с шестью электролитами **1 - 6** не было зафиксировано РФА при температурах 750 и 850°C. При температуре 950°C на дифрактограмме видны взаимодействия  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  с электролитами **4** ( $\text{SrZrO}_3$ ) и **5** ( $\text{SrHfO}_3$ ), как видно из рисунка 1. Причем наиболее интенсивно идет взаимодействие с  $\text{SrZrO}_3$  (рис. 1 (в)). Основной продукт их взаимодействия – титанат стронция лантана. При температуре 1050°C катодный материал взаимодействует уже со всеми электролитами (1 - 6). Тем не менее, хочется отметить, что с электролитами **1** и **3** видны только рефлексy малой интенсивности образующихся фаз. Таким образом, с точки зрения химической устойчивости для данного катодного материала наиболее предпочтительными электролитами являются твердые электролиты на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  для высокотемпературных устройств.

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости для недопированного титаната  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и образцов из области

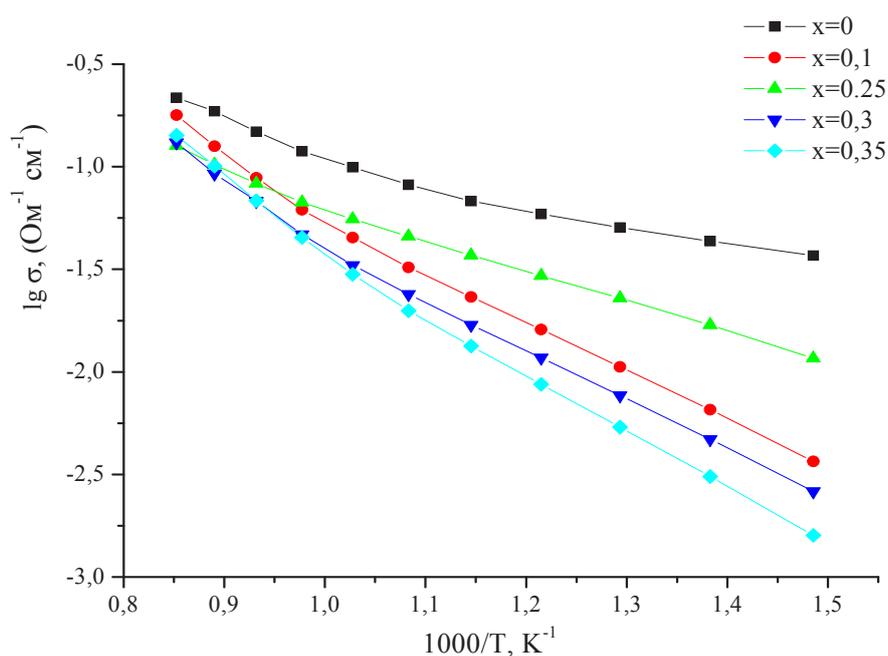


существования твердых растворов  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x$  до 0,35. Все зависимости подчиняются Аррениусовскому закону, характерному для полупроводников. При замещении титана на железо наблюдается снижение проводимости с ростом содержания допанта. Подобная картина наблюдалась в [10] для замещенного железом титаната кальция меди  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Fe}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ . Кажущиеся энергии активации проводимости ( $E_a^*$ ) для низкотемпературной области  $400\div 600^\circ\text{C}$  заметно возрастают при росте содержания железа.  $E_a^*$  для недопированного LCTO составила  $0,15\pm 0,02\text{eV}$ , что соответствует величине энергетического барьера при осуществлении переноса заряда по прыжковому механизму поляронов малого радиуса [11]. Это значение неплохо согласуется с энергией активации проводимости объема зерен LCTO, измеренной в работе [2] для низкотемпературного участка 0,141 eV.





**Рисунок 1.** Дифрактограммы отожженных смесей катодного материала  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и электролита (а -  $\text{ZrO}_2+8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ; б -  $\text{CeO}_2 - 8\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ ; в -  $\text{SrZrO}_3$ ; г -  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM); д -  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ; е -  $\text{SrHfO}_3$ ) при  $950^\circ\text{C}$  48 ч.



**Рисунок 2.** Температурные зависимости электронной проводимости для составов твердых растворов  $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$  с  $x=0\div 0,35$ .

### Список литературы

1. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н. и др. // Успехи химии, 2021, Т. 90, №6. С. 644–676.
2. Ahmad M.M., Kotb H.M., Joseph C. et al // Crystals 2021. Т. 11. Р. 313.



3. *Shri Prakash B., Varma K.B.R.* // *Physica B.* 2008. V. 403. P. 2246–2254.
4. *Никонов А.В., Павздерин Н.Б., Шкерин С.Н и др.,* // *Журнал прикладной химии.* 2017. Т. 90. №3, С. 307–311.
5. *Горелов В.П., Балакирева В.Б., Ярославцев И.Ю. и др.* // *Электрохимия,* 2007, Т. 43, №8. С. 935–941.
6. *Dunyushkina L.A., Khaliullina A.Sh., Meshcherskikh A.N. et al* // *Materials.* 2019. V. 12. N. 8. 1258.
7. *Qian K., Pan Y., Hu Z. et al* // *Journal of European Ceramic Society.* 2020. V. 40. P. 449–455.
8. *Кузьмин А.В., Строева А.Ю., Горелов В.П. и др.* // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE),* 2017, Т. 28–30. С. 54–68.
9. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* // *Acta Crystallogr.* 1969. V. 25. N 3. P. 925–946.
10. *Schmidt R, Sinclai D.C.* // *Nova Science Publishers.* 2013. In *CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications.* P. 1–33.
11. *Ngamou P.H.T., Bahlawane N.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 4158–4165.



УДК 544.6.076.324.4

**ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$   $x=0-0.5$   
ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

М.И. Пантюхина<sup>1,2\*</sup>, О.А. Неволина<sup>2</sup>, Л.Х. АскарOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина Химико-технологический Институт, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [marpantuyuhina@yandex.ru](mailto:marpantuyuhina@yandex.ru)

Поиск новых литийпроводящих твердых электролитов вызван, прежде всего, возможностью создания на их основе полностью твердофазных химических источников тока (ХИТ). Основные требования, предъявляемые к твердым ионным проводникам – это высокий уровень ионной проводимости, низкая энергия активации (0,3 – 0,4 эВ) и ее униполярный характер, который обусловлен высокой подвижностью одного сорта иона, на 4 – 6 порядков превышающий проводимость других ионов [1]. Помимо высокой ионной проводимости, электролиты для таких источников должны быть стабильными по отношению к аноду из металлического лития (или его сплавов), которые представляют собой сильный восстановитель, и к материалам катода, являющихся окислителями. Фаза  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  может быть перспективной при использовании в качестве электролита в ХИТ, т.к. обладает хорошей литий-ионной проводимостью и наилучшей устойчивостью к литийсодержащим анодным материалам среди цирконатов лития [2, 3].

В работе было проведено допирование цирконата лития  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  изоструктурной фазой  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ . В танталате лития одна литиевая позиция из восьми вакантна, поэтому его формулу можно записать  $(\text{Li}_{5.25}\square_{0.75})^{tet}(\text{Li}_{1.75}\square_{0.25}\text{Ta})^{oct}\text{O}_6$  [4]. Таким образом, танталат лития  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  можно характеризовать как структурно разупорядоченную фазу. В связи с чем, при допировании следовало ожидать роста проводимости твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  из-за образования структурных вакансий в литиевой подрешетке.

В качестве исходных материалов для синтеза твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  были использованы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; ос. ч.,  $\text{ZrO}_2$ ; х. ч. и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; ос. ч. Синтез осуществляли в герметичном реакторе под вакуумом с периодической продувкой осушенным гелием поэтапно в интервале температур от 300 до 1040°C. Прохождение синтеза контролировали методом РФА и сравнением массы полученного продукта с расчетной. Кроме того, был выполнен химический анализ на полноту разложения карбоната лития.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku *DMAX-2200PC* (Japan) в



монокроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Набор первичных данных, их обработку, анализ фазового состава образцов осуществляли с использованием картотеки *PDF2*.

Для электрохимических измерений из порошкообразного материала твердого электролита готовили керамические образцы в виде таблеток диаметром 10 мм. Образцы прессовали под давлением 500 МПа из порошка фракции менее 50 мкм. Затем, полученные таблетки спекали на воздухе в течение 30 часов в засыпке из того же материала на никелевой подложке при температуре 900°C. Плотность образцов составляла 92–95% от кристаллографической. Для измерения электропроводности на полученные образцы наносили серебряные электроды в виде пасты из канифоли и карбоната серебра с последующим выжиганием органического связующего. Измерение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в двухэлектродной ячейке в режиме охлаждения на импедансметре *E7-25* в интервале частот  $10^6$  – 25 Гц в нескольких параллелях. Все измерения проводили в токе сухого азота.

Электронную составляющую проводимости находили поляризационным методом с никелевыми электродами в режиме охлаждения [5], в интервале температур 600 – 300°C, на электроды прикладывали постоянное напряжение равное 0,2 В, которое меньше напряжения разложения электролита.

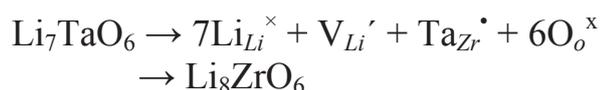
На основании сходства рентгенограмм и монотонного изменения параметров ячейки был сделан вывод об образовании ряда твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  с  $x = 0 - 0,5$  на основе фазы  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  с пространственной группой  $R\bar{3}H$ .

Проводимость полученной керамики измерена импедансной спектроскопией в интервале температур 600 – 250°C. Из этих годографов были определены значения общего сопротивления и построены температурные зависимости общей удельной электропроводности для всех составов твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  с  $x = 0 - 0,5$ . Доля электронной составляющей проводимости для фазы  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  и твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ , оцененная поляризационным методом, составила менее 0,1% от величины общей проводимости. Таким образом, было показано, что проводимость является преимущественно ионной. Они состоят из двух линейных участков – высокотемпературного с меньшей энергией активации и низкотемпературного с большей, разделенные участком с резким изменением проводимости в интервале температур 370 – 430°C для твердых растворов, как и для исходного цирконата  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ . В работе [4] авторами подобное поведение политерм электропроводности для фаз с идентичной слоистой структурой  $\text{Li}_7\text{MO}_6$  ( $M = \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Bi}, \text{Nb}$ ) и  $\text{Li}_8\text{MO}_6$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) при температуре около 400°C было объяснено

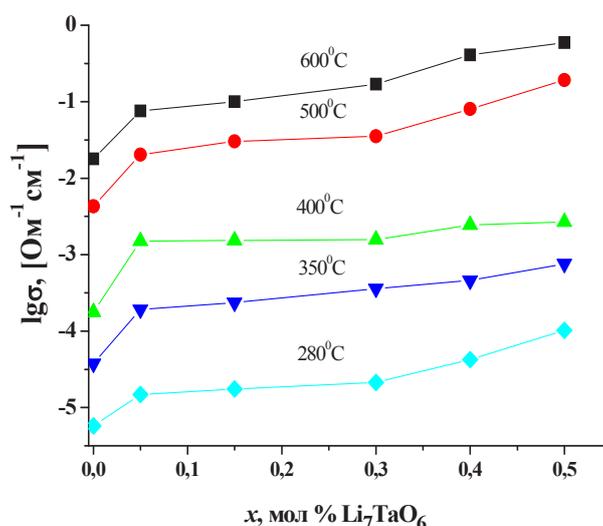


разупорядочением литиевой подрешетки. Для твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  такой переход происходит в более широком интервале температур, а его начало сдвигается в более высокотемпературную область (примерно на  $20^\circ\text{C}$  для  $\text{Li}_{7,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$  по сравнению с исходным  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ). Это, вероятно, связано с более широким температурным интервалом перехода в суперионное состояние из-за большей концентрации дефектов в структуре твердых растворов по сравнению с чистым  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ .

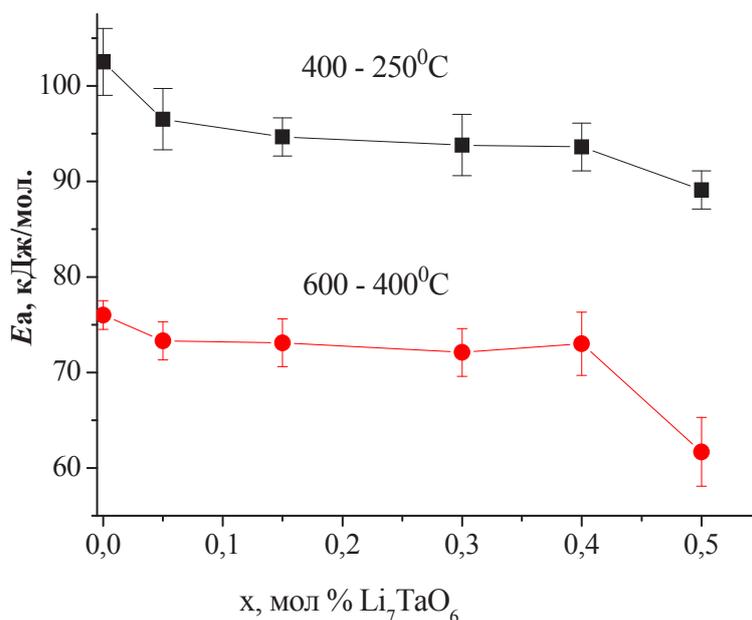
На рисунке 1 приведены зависимости электропроводности от состава при различных температурах для системы  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ . Из них видно, что проводимость твердых растворов возрастает 1,5 – 2 порядка величины относительно недопированного  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ . Это, вероятно, происходит вследствие образования вакансий в литиевой подрешетке в тетра- и окта- позициях, как у фазы подобной структуры  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ , в соответствии с предложенной схемой замещения:



Этот факт, вероятно, способствует движению ионов лития в твердых растворах  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  с меньшим энергетическим барьером в тетраэдрических и октаэдрических слоях кристаллической решетки за счет образованных структурных вакансий по сравнению с недопированной фазой  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ . Закономерным образом ведет себя зависимость энергии активации проводимости от состава (Рис. 2), которая уменьшается с увеличением мольной доли  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , причем более значительно в низкотемпературной области.



**Рисунок 1.** Логарифмические зависимости электропроводности от состава для твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ .



**Рисунок 2.** Зависимости энергии активации проводимости от состава для твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ .

Синтезированы новые литийпроводящие твердые электролиты на основе фаз родственной структуры  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  и  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ . Показано, что в системе  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  образуется ряд твердых растворов с  $x = 0 - 0,5$ . Установлено, что проводимость твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  увеличивается на 1 – 2 порядка величины по сравнению с исходной фазой  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ . Основными факторами, определяющими увеличение электропроводности твердых растворов  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ , являются образование литиевых вакансий в тетра- и октаэдрических слоях допированного цирконата лития.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

### Список литературы

1. Атовмян, Л.О., Укше, Е.А. // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 92–115.
2. Hellstrom E.E., van Gool W. // Rev. Chim. Mineral. 1980. V. 17. P. 263.
3. Мусеев Г.К., Ватолин Н.А. // Доклады академии наук, 2003, Т. 388. С. 505.
4. Muhle C., Dinnebier R.E., Wullen L. et al // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 874.
5. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов, М.: Химия, 1978. С. 313.



УДК 544.478

## СИНТЕЗ PtRu/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ МЕТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К.О. Паперж\*, А.А. Алексеенко, Ю.А. Баян, Ю.А. Панкова,  
В.Е. Гутерман

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: kpaperzh@yandex.ru

Для эффективного функционирования метанольных топливных элементов на аноде применяются PtRu/C электрокатализаторы. На таких материалах реакция окисления топлива метанола протекает по бифункциональному механизму, что значительно увеличивает скорость реакции окисления [1]. Рутений способен снижать потенциал диссоциации воды, что обеспечивает окисление молекул СО, образующихся при окислении метанола и блокирующих активные каталитические центры платины, на поверхности биметаллических наночастиц при меньших потенциалах, чем для чистой платины [1, 2]. Масштабирование с дальнейшей коммерциализацией методов синтеза PtRu/C, а также возможность получать катализаторы с заданными электрохимическими характеристиками является актуальной задачей водородной энергетики и материаловедения.

Поэтому целью исследования являлось масштабирование способа получения PtRu/C катализаторов, характеризующихся равномерным распределением наночастиц по поверхности носителя и их узким размерным распределением для эффективного использования платины и рутения [2, 3].

Масштабированной методикой получения катализаторов с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля был получен ряд PtRu/C материалов с различной массовой долей металлов. Полученная серия катализаторов в количестве не менее 1 грамма за 1 производственный цикл характеризовалась массовой долей металлов 30, 40 и 60 % (образцы EG-30, EG-40 и EG-60, соответственно) при соотношении платины и рутения около 1 к 1. В качестве катализатора сравнения был использован коммерческий аналог PtRu-com ( $\omega(\text{Pt}+\text{Ru}) = 60\%$ , где Pt:Ru близко к 1:1, Alfa Aesar company).

Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) определялась с помощью окисления хемосорбированного СО на поверхности биметаллических наночастиц. Активность PtRu/C материалов в реакции окисления метанола исследовалась методом циклической вольтамперометрии. А устойчивость к промежуточным продуктам окисления метанола с помощью хроноамперометрии при потенциале 0.6 В относительно обратимого водородного электрода в течение 1800 с.



**Таблица 1.** Электрохимические характеристики PtRu/C материалов.

Sample	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(PtRu)	E <sub>нач</sub> , V	I <sub>0</sub> , А/г(PtRu)	I <sub>1800</sub> , А/г(PtRu)
EG-60	82	0.39	85	39
EG-40	87	0.41	73	36
EG-30	106	0.42	74	39
PtRu-com	64	0.39	88	17

Площадь электрохимически активной поверхности при увеличении массовой доли металлов уменьшается в ряду EG-30 > EG-40 ≥ EG-60 > PtRu-com (Таблица 1). А потенциал начала окисления метанола (E<sub>нач</sub>) в данном ряду уменьшается, что свидетельствует о повышении активности в РОМ (Таблица 1). Методом хроноамперометрии (Таблица 1) для всех PtRu/C катализаторов были оценены значения начального (I<sub>0</sub>) и конечного (I<sub>1800</sub>) токов. Чем больше значение I<sub>1800</sub>, тем выше толерантность/устойчивость материала к промежуточным продуктам окисления метанола. Так наименьшими значениями I<sub>0</sub> характеризуются материалы EG-30 и EG-40, которое примерно на 12 ± 3 А/г(PtRu) меньше по сравнению с образцами EG-60 и PtRu-com (Таблица 1). Однако значения остаточных токов практически в 2 раза выше такового коммерческого аналога.

Полученный масштабированным методом синтеза 60 % по масс. PtRu материал EG-60 характеризуется близкой каталитической активностью в реакции окисления метанола, но в 2.3 раза большей толерантностью к промежуточным продуктам окисления метанола по сравнению с коммерческим аналогом PtRu-com. Полученные результаты подтверждают возможность успешного масштабирования технологий синтеза PtRu/C катализаторов. А по совокупности всех характеристик материал EG-60 является перспективных для использования в качестве анода в метанольных топливных элементах.

### Список литературы

1. Wang H., Alden L. F., DiSalvo F. J. et al // Langmuir. 2009. V. 25. No. 7725.
2. Menshikov V., Paperzh K., Bayan Y. et al // Catalysts. 2022. V. 12. No. 1257.
3. Menshikov V., Paperzh K., Toporkov N. et al // Inorganics. 2023. V. 11. No. 28.



УДК 535.375.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО ДОПИРОВАНИЯ ФЕРРИТО-КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ КРС

Н.М. Поротникова<sup>\*1</sup>, Э.Г. Вовкотруб<sup>1</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, Д.М. Захаров<sup>1</sup>,  
Majewski A.J.<sup>3</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России  
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK

\*e-mail: porotnikova@ihthe.uran.ru

Кобальтсодержащие оксиды со структурой перовскита, каталитически активные в реакциях восстановления кислорода, имеющие высокую ионную и электронную проводимость, применяются в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов (SOFCs), смешанно-проводящих мембран, а также для создания композитных систем функциональной керамики. Среди них очень перспективны материалы на основе кобальтита стронция  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . Недопированный  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  может изменять кристаллическую структуру за счет высвобождения большого количества кислорода, как в процессе синтеза, так и при изменении внешних условий - температуры и давления кислорода. Этот оксид может иметь различные структурные модификации: гексагональную, браунмиллеритовую, ромбоэдрическую или кубическую. Самую высокую электронную и кислородно-ионную проводимость имеет оксид с кубической структурой. Известно, что для улучшения его функциональных характеристик и стабильности используется изовалентное замещение катионов или анионов в матрице  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  [1].

Одним из новых и малоизученных направлений является халькогенидное допирование, которое позволяет стабилизировать ромбоэдрическую и/или кубическую структуру перовскита. Введение серы вызывает определенный интерес, поскольку сера считается вредным загрязнителем, который ведёт к снижению проводимости и влияет на эффективность работы SOFCs. Наличие серы на поверхности электрода может ограничивать адсорбцию кислорода. Однако, если сера не является вторичной фазой, а внедрена в структуру перовскита, она может улучшить стабильность структуры и её электропроводность. Исследование проводимости  $\text{SrCo}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_{3-\delta}$  несколькими исследовательскими группами [1–3] показало её улучшение по сравнению с базовым составом. Однако локализация серы в структуре однозначно не была установлена. Это стало целью настоящего исследования на примере изучения однофазных оксидов  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ,



$\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Синтез  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  оксидов выполнен твердофазным методом. В качестве исходных реагентов использованы  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ОСЧ). Гомогенизацию порошков проводили в планетарной мельнице, шихту двухступенчато обжигали при  $1050^\circ\text{C}$  и  $1100^\circ\text{C}$  в течение 4 часов при каждой температуре с промежуточным измельчением. Рентгенофазовый анализ порошков проведен на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V (Япония) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  при комнатной температуре на воздухе. Согласно полученным данным исследуемые порошки являются однофазными и имеют кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой  $Fm-3m$ .

Поскольку на рамановских спектрах линии для Fe-S [4,5] и  $\text{SO}_4$  группы [6,7] отличаются, то идентификация экспериментальных линий для оксидов  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  позволит определить колебания связей серы в структуре. Спектры были получены на раман-микроспектрометре U 1000 (Renishaw, Англия) на воздухе, длина волны лазера 532 нм.

Изучение КР-спектров показало, что в порошках  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  регистрируется ряд линий в диапазоне от 50 до  $1200\text{ cm}^{-1}$ , (Рис. 1). Колебательные состояния были расшифрованы, основываясь на результатах работ [4–9] и приведены в Таблице.

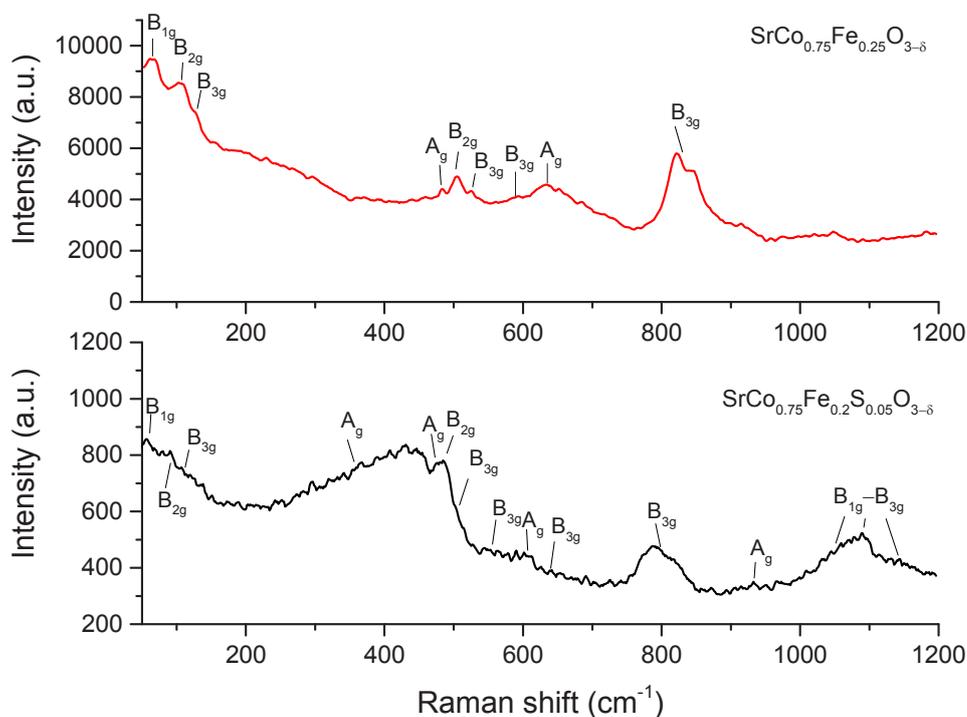


Рисунок 1. Раман спектры оксидов  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ .



Внедрение серы в структуру феррито-кобальтита стронция приводит к смещению основных полос поглощения в сторону уменьшения частоты характеристических пиков. Основные колебания кристаллической структуры  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  детально описаны в Таблице. Для допированного серой оксида наблюдаются дополнительные колебания, отвечающие  $\text{SO}_4^{2-}$  группе. Для связи Fe-S в случае, когда  $\text{S}^{2-}$ :  $A_g$  мода соответствует положению  $372\text{ см}^{-1}$ ,  $E_g$  мода –  $346\text{ см}^{-1}$  и  $344\text{ см}^{-1}$ , согласно результатам работы [4]. Эти значения близки  $A_g$  модам  $\text{SO}_4$  группы и соответствуют изгибным колебаниям (№4 в Таблице). Для однозначной интерпретации в выборе между  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  рассмотрим характеристические пики  $\text{SO}_4$  группы на больших частотах. Полосы в диапазоне  $645\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  также определяются различными типами колебаний  $\text{SO}_4$  группы:  $B_{3g}$  – внеплоскостные изгибные колебания;  $A_g$  – симметричные растягивающие колебания;  $B_{1g}$ – $B_{3g}$  – симметричные и асимметричные растяжения и изгибы. Таким образом, из анализа рамановских спектров следует, что в структуре феррито-кобальтита стронция присутствует сера, которая находится в кислородном окружении, т.е. в виде  $\text{SO}_4$  группы. Полученные данные могут быть использованы при интерпретации результатов кинетических исследований на феррито-кобальтитах стронция.

**Таблица.** Список фоновых симметрий и экспериментальных частот для  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  (SCF) и  $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFS).

№	Мода	Частота, $\text{см}^{-1}$		Вид колебаний
		SCF	SCFS	
1	$B_{1g}$	65	58	Апикальный O(2) сдвиг; Поворот $\text{MeO}_4^*$ группы вокруг оси $x$ ; Sr внешние колебания вдоль оси $x$
2	$B_{2g}$	107	93	Вращение $\text{MeO}_6$ группы вокруг оси $z$ ; $\text{MeO}_4$ сдвиг группы; Me(1) и Me(2) внешние колебания вдоль оси $x$ ; Sr внешние колебания вдоль оси $x$
3	$B_{3g}$	123	112	Sr внешние колебания в $yz$ -плоскости
4	$A_g$	–	358 450	моды соответствуют изгибным колебаниям $\text{SO}_4$ группы
5	$A_g$	485	474	$\text{MeO}_6$ и $\text{MeO}_4$ сгибающие вибрации; Me(1) и Me(2) внешние колебания вдоль оси $z$
6	$B_{2g}$	506	485	Сдвиг $\text{MeO}_6$ и $\text{MeO}_4$ ; Внешние колебания Me(1) и Me(2) вдоль оси $x$ ; Sr фазовые колебания в плоскости $xu$
7	$B_{3g}$	527	506	Сдвиг $\text{MeO}_6$ ; Внешние колебания Me(1) и Me(2) вдоль оси $y$



8	$B_{3g}$	585	566	MeO <sub>6</sub> растягивающие вибрации; Апикальное O(2) внешнее растяжение в yz-плоскости; Внешние колебания Me(1) и Me(2) вдоль оси y
9	$A_g$	633	603	Апикальное O(2) внешнее растяжение в yz-плоскости; Внешние колебания Me(1) и Me(2) вдоль оси z
10	$B_{3g}$	–	645	моды соответствуют изгибным колебаниям SO <sub>4</sub> группы
11	$B_{3g}$	825	794	Колебания MeO <sub>6</sub> ; Апикальное O(2) внешнее растяжение в yz-плоскости; Внешние колебания Me(1) и Me(2) вдоль оси y
12	$A_g$	–	935	Симметричная мода растяжения SO <sub>4</sub> группы
13	$B_{1g}-B_{3g}$	–	1060 1093 1145	Ассимметричная мода растяжения SO <sub>4</sub> группы

\* Me - это Co или Fe

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН №122020100324-3.

### Список литературы

1. Hancock C.A., Porras-Vazquez J.M., Keenan P.J. et al // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 10559–10569.
2. Wang X., Liu H., Li M. et al // Electrochimica Acta. 2021. V. 390. P. 138872.
3. Jarvis A., Slater P.R. // Crystals. 2017. V. 7. P. 169.
4. Yuan B., Luan W., Tu Sh.-T. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 772–776.
5. Todorovic S., Teixeira M. // JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2018. V. 23. P. 647–661.
6. Kubitza S., Vogt D.S., Rammelkamp K. et al // EPSC. 2018. V. 12. P. 789.
7. Mabrouk K.B., Kauffmann Th.H., Arouic H. et al // J. Raman Spectrosc. 2013. V. 44. P. 1603–1608.
8. Glamazda A., Choi K.-Y., Lemmens P. et al // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 085313.
9. Li X., Wang H., Cui Zh., et al // Sci. Adv. 2019. V. 5(8). 1–7.



УДК 546.42:546.43

**СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СТРОНЦИЯ, БАРИЯ,  
ЛАНТАНА И УРАНА В ФОРМЕ ФОСФАТОВ  
ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

В.В. Смирнова<sup>1\*</sup>, М.М. Шарипова<sup>1</sup>, А.Б. Иванов<sup>1</sup>, В.А. Волкович<sup>1</sup>,  
А.С. Малышев<sup>1</sup>, А.В. Чукин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
\*e-mail: zakharova.viktoria@urfu.ru

Ранее [1–5] было рассмотрено влияние введения избытка фосфата натрия в качестве осадителя на степень очистки солевого расплава на основе смесей хлоридов щелочных металлов от ионов стронция, бария и редкоземельных элементов. Осаждение проводилось добавлением фосфата натрия в солевую. Для полученных фосфатных осадков определены фазовый состав и размеры частиц. В качестве представителя лантаноидов цериевой группы в расплавы введён хлорид лантана.

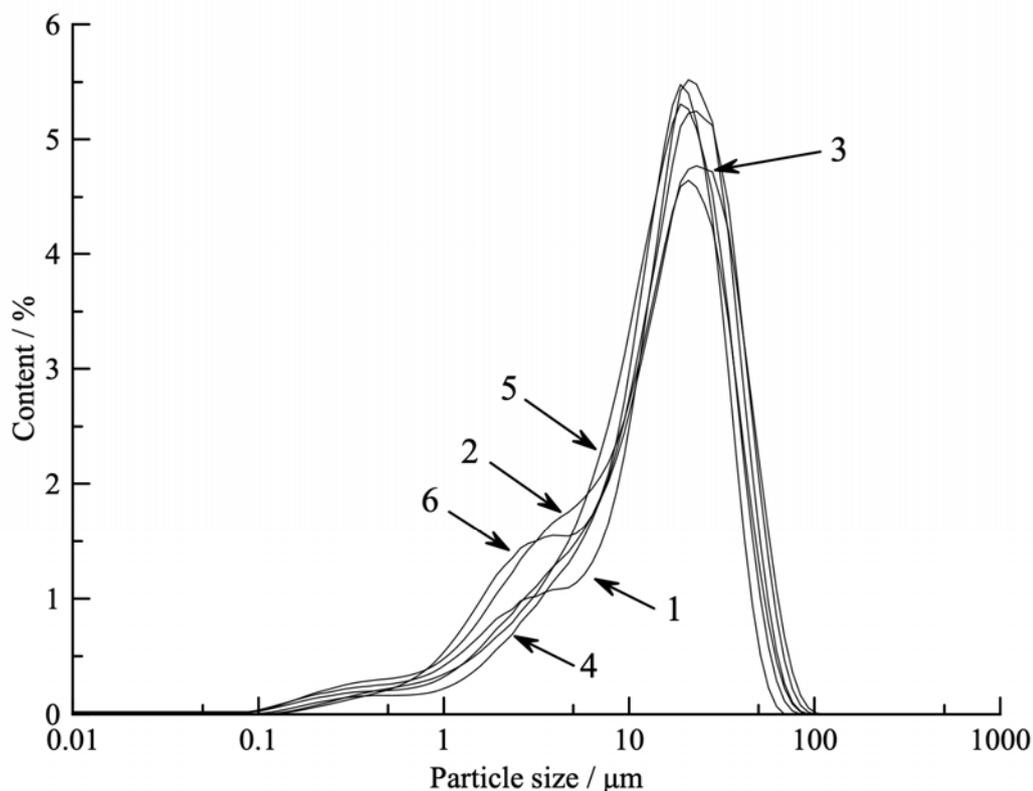
Объектами исследований в данной работе выбраны следующие смеси: эвтектическая смесь LiCl–KCl (550 °С), эвтектическая смесь NaCl–KCl–CsCl (550 °С), эквимольная смесь NaCl–KCl (750 °С). В состав данных смесей также входит хлорид бария (BaCl<sub>2</sub>), либо стронция (SrCl<sub>2</sub>), а также хлорид лантана (LaCl<sub>3</sub>) и уранилхлорид (UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). В расплавы вводился фосфат натрия (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в качестве реагента осадителя. Его количество варьировалось для определения избытка для глубокой очистки расплава от стронция, бария, лантана и урана. Расплавы находились в атмосфере аргона и не подвергались принудительному перемешиванию.

Молярное отношение PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:(Ba<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup>+La<sup>3+</sup>+UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) варьировалось в диапазоне от 0,5 до 3 с целью определения избытка фосфата натрия, необходимого для полного перевода бария, стронция лантана и уранил-иона из расплава в форму фосфатного осадка.

Полученные осадки путём фильтрации отделены от солевого электролита, с целью определения размера частиц фосфатов с помощью лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit. В процессе измерений применялась ультразвуковая обработка образцов.

Идентификацию образовавшихся фосфатов РЗЭ проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре X'Pert PRO (CuKα излучение с β-фильтром (Ni) на вторичном пучке).

Пример распределения частиц по размерам в зависимости избытка реагента осадителя приведён на рисунке 1.



**Рисунок 2.** Распределение частиц смеси фосфатов стронция, лантана и фосфата уранила по размеру в зависимости от исходного мольного отношения фосфат ионов к ионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  в расплаве на основе  $\text{NaCl-KCl}$ . Мольное отношение  $\text{PO}_4^{3-} : (\text{Ba}^{2+} + \text{Gd}^{3+})$ : 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4.

*Данная работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации СП-2021.*

### Список литературы

1. Иванов А.Б., Бызова Е.Д., Волкович В.А. и др. // *Расплавы*, 2021, (3), 284–293.
2. Ivanov A.B., Byzova E.D., Volkovich V. A. et al // *ECS Transactions*. 2020. 98(10). P. 283– 294.
3. Ivanov A.B., Sukhikh V.V., Volkovich V. A. et al // *Russian Metallurgy*. 2019. (2). 152– 154.
4. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Chukin A.V. et al // *ECS Transactions*. 2018. 86(14). P. 329– 340.
5. Sukhikh V.V., Ivanov A.B., Volkovich V.A. et al // *AIP Conference Proceedings*. 2018. 2015. 020099 (1– 6).



УДК 544.6.018

## ОБЪЕМНЫЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ТРАНСПОРТ В ТВЕРДОМ

### ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

Г.Н. Старостин<sup>1,2\*</sup>, И.А. Звонарева<sup>1,2</sup>, М.Т. Акопян<sup>2</sup>, Д.А. Медведев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: gorgge23@mail.ru

В настоящее время активно ведется разработка альтернативных способов получения электроэнергии, таких как солнечная энергетика, термоядерный синтез и другие. Не менее важным является вопрос сохранения и передачи энергии. Одним из возможных решений этой проблемы является использование топливных элементов. Среди различных видов устройств для альтернативной энергетики твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) потенциально обладают наивысшими достижимыми значениями КПД, что является привлекательным для промышленного и частного сектора производства электроэнергии.

В коммерчески-реализованных на сегодняшний день ТОТЭ применяется электролитный материал на основе диоксида циркония, стабилизированный редкоземельным элементом иттрием (YSZ). В этом материале выработка электроэнергии реализована посредством переноса относительно тяжелых ионов кислорода (кислород-ионная проводимость) от катода к аноду. Главным минусом такого принципа генерации электроэнергии является высокие рабочие температуры ~800 °С, что влечет за собой высокие темпы деградации материалов и снижение срока службы устройств. Альтернативой кислород-проводящим электролитам выступают протон-проводящие соединения. Рабочие температуры для таких устройств снижаются до 400–600 °С, что помогает продлить срок службы электрохимического генератора. Наиболее широко изученными электролитами являются допированные  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  [1, 2]. Однако низкая химическая устойчивость цератов, а также высокое зернограничное сопротивление и неудовлетворительная плотность материалов на основе цирконата бария препятствуют их широкому применению [1].

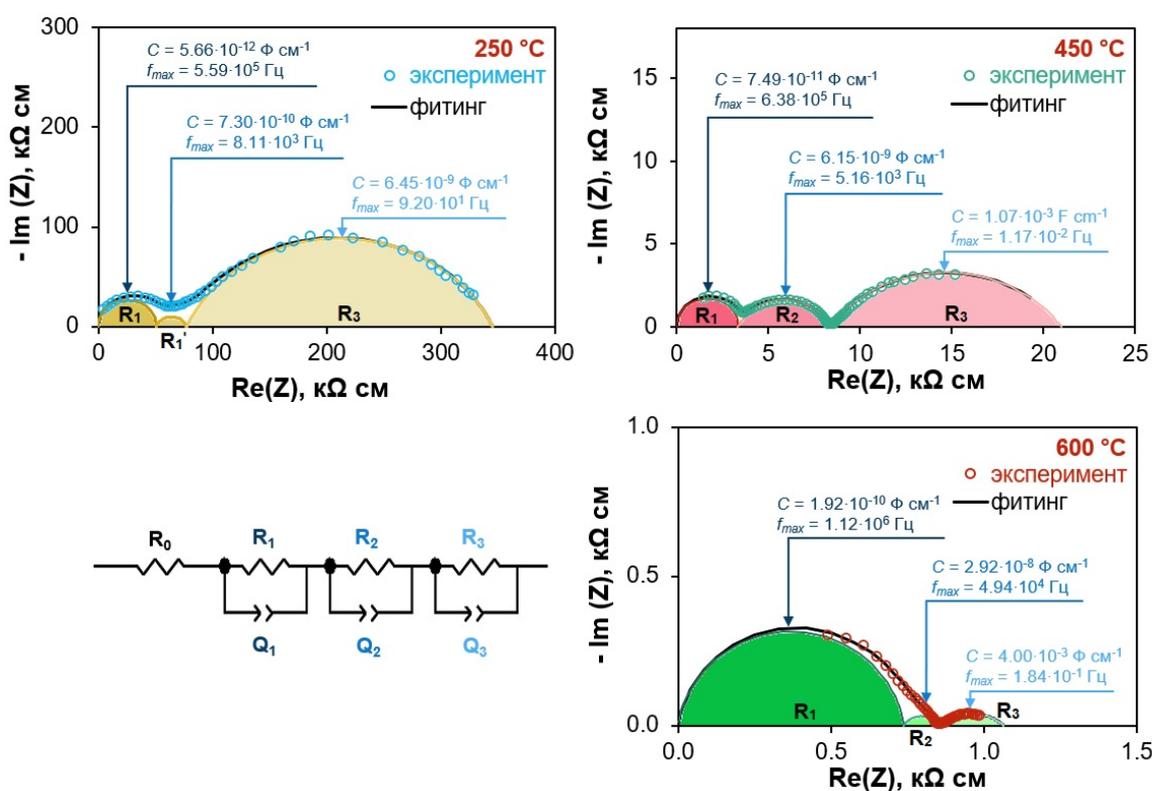
Таким образом, поиск других представителей протонных проводников является актуальной стратегией снижения рабочей температуры электрохимических устройств. Акцепторно-допированный станнат бария  $\text{BaSnO}_3$  формирует относительно новый класс протонпроводящих материалов для электрохимических приложений. Немногочисленные публикации свидетельствуют о ряде преимуществ станнатов, в особенности: химической устойчивости и высокой степени



гидратации [3]. В рамках данной работы были исследованы особенности влияния акцепторного замещения олова на иттрий в  $\text{BaSnO}_3$ . Y-допированный станнат бария  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ) был получен твердофазным методом синтеза (с введением 0.5 мас.%  $\text{CuO}$  в качестве спекающего агента) при температуре спекания  $1500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) был использован для разделения общего сопротивления электролита на объемную и зернограничную компоненты. Полированные керамические образцы покрывали с обеих сторон серебряной пастой с дальнейшей термообработкой при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 часа для формирования симметричных электродов. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0,1 Гц до 1 МГц при охлаждении от  $600^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$  на потенциостате Amel 2550 (Италия), подключенного к импедансметру Materials M520 (Италия). Полученные данные анализировались с помощью метода эквивалентных электрических схем с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates Inc.).

На рисунке 1 представлены спектры импеданса для  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при различных температурах. Тенденции, обсуждаемые ниже, являются общими для полученных спектров при всех температурах.



**Рисунок 1.** Примеры анализа спектров импеданса для керамического материала  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при  $250$ ,  $450$  и  $600^\circ\text{C}$ .

Спектры ЭИС состоят из нескольких четко различимых полуокружностей. В представленной эквивалентной схеме,  $R_0$  является

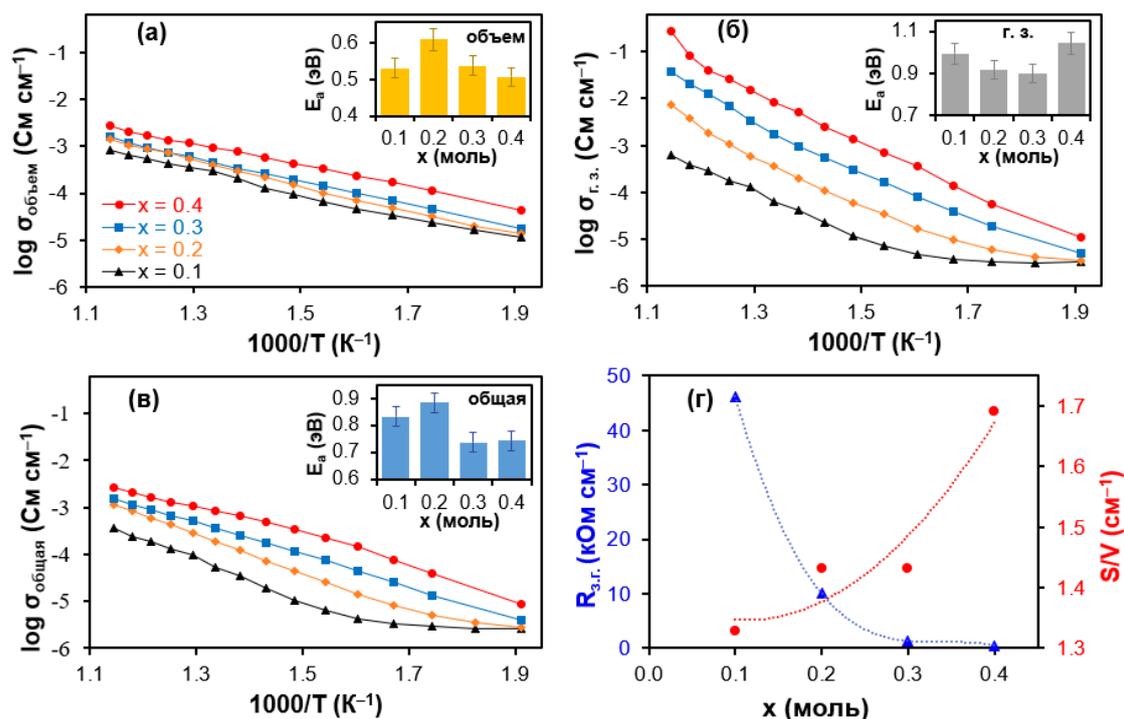


параметром, определяющим начало координат для более корректного моделирования в программе ZView.  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  – это объемное, зернограничное и электродное сопротивления;  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  – элементы постоянной фазы (CPE) в соответствующих процессах.

Рассчитанные значения емкостей ( $\sim 10^{-12}$ – $10^{-10}$  Ф см<sup>-1</sup>) и частот, соответствующих вершинам полуокружности (0,6–1,1 МГц), позволяют отнести этот процесс к объемной составляющей сопротивления электролита для всех температур. В среднечастотном диапазоне, для второй полуокружности, емкости имеют порядок  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  Ф см<sup>-1</sup>, характерный для зернограничного переноса. Последняя полуокружность характеризует электродные процессы, которые не требуют дальнейшего анализа в рамках настоящего исследования. Важно отметить, что при низких температурах на спектрах импеданса наблюдается дополнительный процесс ( $R_1'$ ) с малым сопротивлением. Природа этой полуокружности является предметом дальнейших исследований, так как он по своим характеристикам находится в промежутке между объемным и зернограничным процессами.

На рисунке 2 представлены рассчитанные значения объемной, зернограничной и общей проводимостей. На зависимостях объемной составляющей (рисунок 2а) наблюдается линейное увеличение проводимости по мере нагревания материала с кажущейся энергией активации  $0,55 \pm 0,06$  эВ. Такие значения указывают на то, что наиболее вероятными носителями заряда выступают протоны с характерной им энергией активации 0,5 эВ [4]. Кроме того, объемная проводимость, обусловленная природой станнатов, монотонно возрастает с увеличением акцепторной примеси, не достигая видимого максимума, характерного для широкого ряда кислород-ионных и протонных электролитов.

Зернограничная проводимость, аналогично объемной, также монотонно увеличивается во всем исследуемом концентрационном диапазоне (рисунок 2б). При этом, рост проводимости достигает 2,5 порядков величины при малой ( $x = 0,1$ ) и высокой ( $x = 0,4$ ) концентрациях иттрия в подрешетке олова. Энергии активации зернограничного переноса достигают значений  $0,97 \pm 0,07$  эВ, что практически в два раза выше объемной составляющей. Также наблюдается необычная корреляция между зернограничным переносом и микроструктурными свойствами керамики (рисунок 2г): при увеличении степени допирования, удельная площадь контакта зерен растет наряду с уменьшением зернограничного сопротивления. Это указывает на то, что удельная проводимость границ зерен кратно возрастает при сильном замещении олова на итрий.



**Рисунок 2.** Зависимости объемной (а), зернограничной (б) и общей (в) проводимости в координатах Аррениуса для кармических материалов состава  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере влажного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \text{ атм}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм}$ ) и кажущиеся энергии активации для соответствующих проводимостей. Концентрационные зависимости (г) удельной площади контакта зерен и зернограничного сопротивления, измеренного при 400 °С.

Поведение общей проводимости (рисунок 2в) имеет промежуточный характер относительно объемной и зернограничной составляющих. Энергии активации общей проводимости для образцов с высокой степенью допирования ниже на 0,10 – 0,14 эВ чем для низкой, что говорит о менее энергозатратном ионном переносе. Интересной особенностью является доминирование зернограничного сопротивления над объемным для слабо допированных образцов (рисунок 3). В то же время для составов с содержанием иттрия 0,2 и более мольных процентов наблюдается преобладание объемного сопротивления при увеличении температуры. В результате, для образца  $x = 0,4$  объемный перенос начинает доминировать при температурах выше 350 °С, в отличие от образца  $x = 0,1$ , для которого высокотемпературный транспорт все еще регулируется границами зерен. Такая особенность делает материал привлекательным для дальнейших исследований и использования в качестве электролитов в ТОТЭ и ТОЭ.

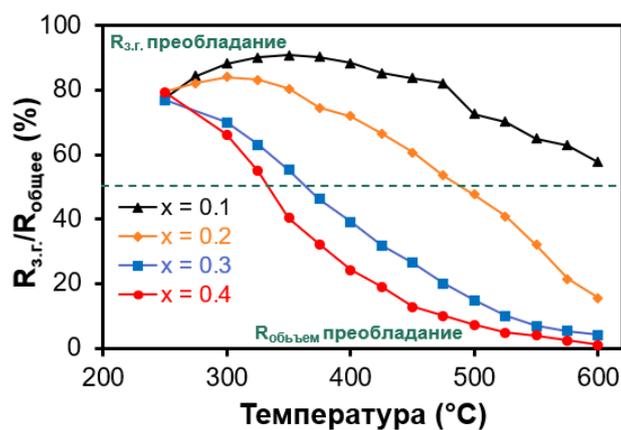


Рисунок 3. Вклад зернограничного сопротивления в общее сопротивление керамических материалов состава  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере влажного воздуха.

### Список литературы

1. Medvedev D. // Int J Hydrogen Energy. 2019. V. 44.49. P. 26711–26740.
2. Bi L., Boulfrad S., Traversa E. // Chem Soc Rev. 2014. V. 43.24. P. 8255–8270.
3. Putilov L. P. et al. // Acta Mater. 2020. V. 190. P. 70–80.
4. Kreuer K. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V.33.1. P. 333–359.



УДК 541.13

**ДИЗАЙН НОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА  $BaLaInO_4$  ДЛЯ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ  
ЭНЕРГЕТИКИ**

Н.А. Тарасова<sup>1,2\*</sup>, А.О. Бедарькова<sup>1,2</sup>, К.Г. Белова<sup>1,2</sup>, А.В. Егорова<sup>1,2</sup>,  
И.Е. Анимица<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: natalia.tarasova@urfu.ru

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день, глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления, в основном, на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что для того, чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали, в том числе, разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуется, в том числе, поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита. Однако, несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах  $AA'BO_4$ , таких, как  $SrLaInO_4$ ,  $BaLaInO_4$ ,  $BaLaNdO_4$ . Было показано, что введение гетеровалентного допанта позволяет увеличить



величину проводимости, в том числе, протонной, до  $\sim 1.5$  порядка величины.

В настоящей работе обсуждаются особенности протонного транспорта в изовалентно-допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана  $BaLaInO_4$ . Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита  $BaLaInO_4$  ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  позволяет увеличить величину протонной проводимости до  $\sim 2$  порядков величины, а полученные таким методом сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента

*Работа выполнена при поддержке РФФ 22-79-10003*



УДК 541.13

## ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $BaLa_2In_2O_7$

Н.А. Тарасова<sup>1,2\*</sup>, А.О. Бедарькова<sup>1,2</sup>, Е.В. Абакумова<sup>1,2</sup>,  
И.С. Федорова<sup>1,2</sup>, П.В. Черемисина<sup>1,2</sup>, К. Давлетбаев<sup>1,2</sup>, И.Е. Анимича<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: natalia.tarasova@urfu.ru

Водородная энергетика – одна из востребованных отраслей альтернативной энергетики на сегодняшний день. Ее активное развитие требует создания устройств высокой эффективности, в том числе, таких, как твердооксидные топливные элементы. Они позволяют использовать водород в качестве вторичного энергоносителя. Одним из основных компонентов таких устройств является протонпроводящий электролит. Развитие данного класса материалов предполагает исследование соединений с различными типами кристаллической структуры, в том числе, с блочно-слоевыми структурами. Перспективными протонными проводниками, принадлежащими к данному классу соединений, являются допированные сложные оксиды на основе  $BaLa_2In_2O_7$ .

Кристаллическая структура  $BaLa_2In_2O_7$  состоит из чередования солевых слоев, содержащих атомы лантана (координационное число 9) и кислорода, и перовскитных блоков, в каждом из которых имеется два слоя октаэдров  $[InO_6]$ . Атомы бария располагаются в межоктаэдрическом пространстве в перовскитных блоках и характеризуются координационным числом 12.

В настоящей работе впервые получены допированные сложные оксиды на основе  $BaLa_2In_2O_7$ , изучены их структура, процессы гидратации и транспортные свойства. Синтез образцов проводился твердофазным методом. Рентгенографически подтверждена однофазность полученных образцов. Способность к диссоциативному поглощению молекул воды из газовой фазы была подтверждена методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. Электрические свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии. Исследования выполнялись в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для вычленения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной). Установлено, что допирование приводит к росту электропроводности на ~ 1 порядок величины, во влажном воздухе при температурах ниже 400 °С проводимость на ~95-98% протонная.



УДК 544.653.3

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$ КРЕМНИЯ

А.А. Трофимов<sup>\*</sup>, О.А. Баширов, Т.А. Гевел, Ю.П. Зайков

УрФУ, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.a.trofimov@urfu.ru

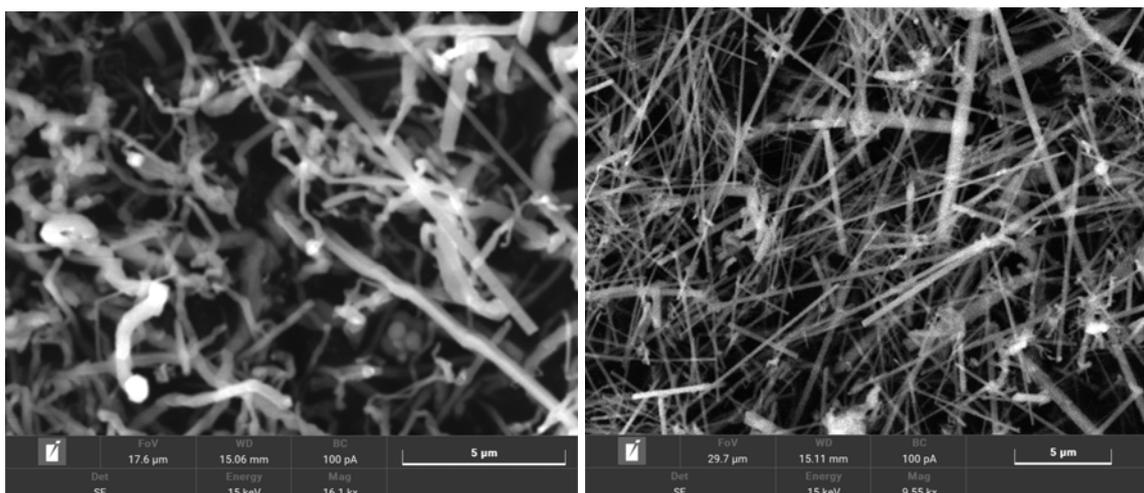
Кремний имеет широкий спектр применения в различных областях. В электронике кремний используется для создания полупроводниковых материалов, в области энергетики кремний используется для создания солнечных батарей, а также как анодный материала для литий-ионных источников тока, наночастицы могут использоваться в медицине для доставки лекарственных препаратов в организм.

Существуют различные способы получения кремниевых частиц. Электроосаждение является одним из наиболее исследуемых процессов для решения задач получения наноразмерных частиц кремния. К преимуществам данного метода стоит отнести простоту процесса масштабирования, возможность контроля морфологических характеристик кремния путем подбора оптимальных условий электролиза, к ограничениям метода стоит отнести необходимость подбора специального технологического оборудования по причине высокой коррозионной активности большинства расплавов.

Целью данной работы являлось получение порошков кремния из расплавов  $KCl-K_2SiF_6$  (5% мас.) с и без добавления  $SiO_2$  (0.5% мас.), а также исследование их морфологических характеристик.

Синтез кремния осуществляли в герметичной ячейке в атмосфере высокочистого аргона на стеклоуглеродном электроде. Потенциалы для осаждения были определены на основе данных циклической вольтамперометрии, синтез проводили при потенциалах -0.05, -0.15, -0.25 В относительно кремниевого электрода сравнения (далее все потенциалы приведены относительно Si).

Для оценки размеров использовались изображения частиц кремния, полученные на СЭМ Tescan Vega 4 и программное обеспечение ImageJ. Оценка размеров проводилась на основе анализа не менее 3-х участков для каждого образца, среднее количество измерений от 500 до 800, статистическая обработка осуществлялась в Microsoft Excel.



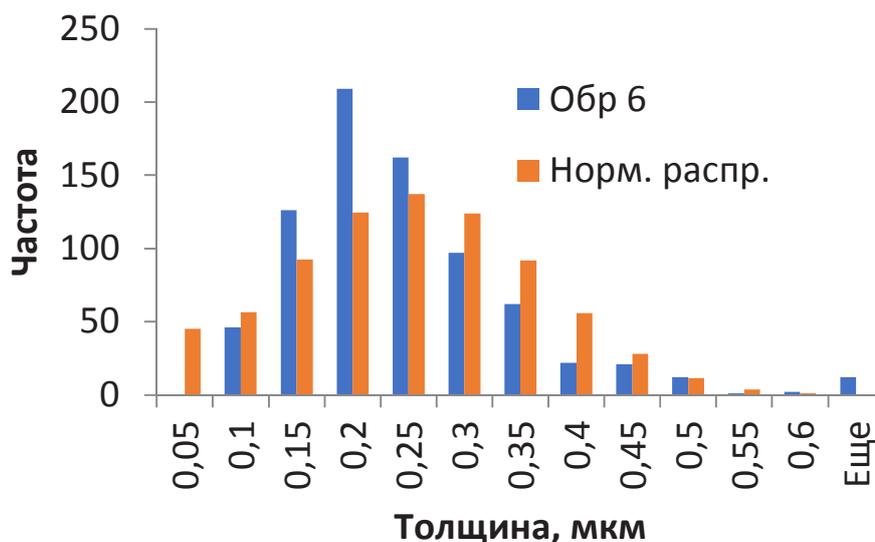
**Рисунок 1.** Морфология полученных кремниевых осадков в расплаве без добавления  $\text{SiO}_2$  (а) и с добавлением (б) при потенциале -0,15В.

В расплавах без добавления  $\text{SiO}_2$  кремний осаждается в форме спутанных волокон, при добавлении  $\text{SiO}_2$  форма осаждаемых частиц значительно изменяется и становится в виде иголок (рисунок 1). Анализ статистических данных (таблица 1) показывает, что смещение потенциала электрода от -0,05 до -0,25 В приводит к ожидаемому снижению размеров формируемых частиц кремния. В качестве характеристического размера приведена толщина (диаметр) формируемых частиц, по причине сложности оценки длины в случае волокон.

**Таблица 1.** Средние характеристические размеры частиц кремния.

Образец	Условия получения	Е отн. Si, В	Размер, нм
1	KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (5% мас.)	-0,05	335±174
2		-0,15	266±103
3		-0,25	164±67
4	KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> - SiO <sub>2</sub> (0.5% мас.)	-0,05	286±132
5		-0,15	263±99
6		-0,25	219±102

Наименьший средний размер формируемых частиц достигается для волокон кремния, полученных из расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> без добавления  $\text{SiO}_2$  при потенциале -0,25В, и составляет 164±67 нм. Распределение частиц по размерам для всех проанализированных образцов визуально близко к нормальному, однако отличается от него.



**Рисунок 2.** Распределение частиц по размерам для образца 6 полученного при потенциале  $-0,25\text{В}$  из расплава с добавлением  $\text{SiO}_2$ .

Можно отметить, что изменение потенциала стеклоуглеродного электрода при осаждении позволяет варьировать размеры формируемых частиц кремния в более широком диапазоне в случае расплава без добавления  $\text{SiO}_2$ . Добиться средних размеров частиц менее 100 нм в исследуемом расплаве невозможно по причине начала образования силицидов при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную область.



УДК 544.43+544.421.032.4+544.723.55+544.723.54

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $\text{LaScO}_3$ НА МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ МЕТАНА В СИСТЕМЕ «МЕТАН–ОКСИД»

Д.М. Захаров<sup>1\*</sup>, М.В. Ананьев<sup>2,3</sup>, Н.М. Поротникова<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Федеральный Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУ ВО Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: D.Zaharov@ihte.uran.ru

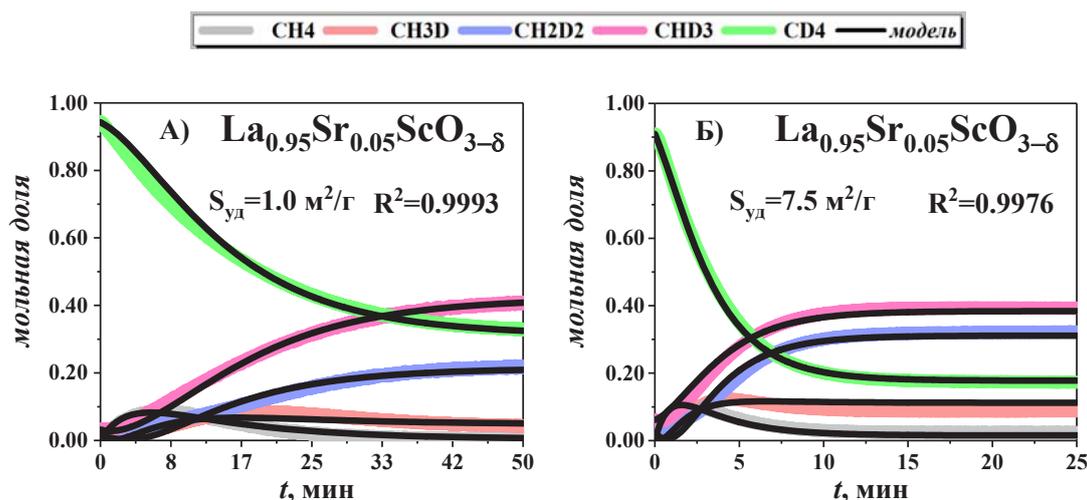
В последние годы, интерес исследователей направлен на поиск и изучение разнообразных классов оксидных электрохимических материалов компонентов электрохимических устройств для водородной энергетики. Оксиды на основе  $\text{LaScO}_3$  являются перспективными материалами протоннокерамических мембран, что обусловлено высокой химической и термической устойчивостью этих оксидов в сухих и влажных восстановительных средах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [1–3]. Ранее нами было показано, что мелкодисперсные, допированные стронцием,  $\text{LaScO}_3$  способны инкорпорировать водород из метана газовой фазы [2–4], однако влияние дисперсности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  на механизм активации метана в системе «метан-оксид» остается неизученным. Этому посвящена настоящая работа.

Изучение механизма активации метана в системе «метан–оксид» выполняли методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 400–700 °С при давлении метана 10 мбар. Объектами исследования были порошкообразные образцы  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$  с различной удельной поверхностью ( $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$   $S_{\text{уд}} = 7.5, 1.0$  и  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{3-\delta}$   $S_{\text{уд}} = 6.05, 10.8 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Образцы синтезированы методом сжигания прекурсоров с добавлением этиленгликоля в качестве топлива. Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ. Изотопные эксперименты проводили на уникальной научной установке (УНУ) «Изотопный обмен».

Расчёт мольных долей изотопологов метана с различным содержанием дейтерия и протия выполняли с использованием метода на основе двухслойной нейронной сети прямого распространения, впервые описанного в [2]. Обработку зависимостей мольных долей изотопологов метана от времени осуществляли в рамках *теории пяти типов обмена*, в рамках которой кинетика перераспределения изотопов водорода между метаном и твердым телом рассматривается в рамках пяти кинетически различимых типов. Каждому типу обмена



соответствует количество атомов водорода, обменивающихся между метаном и твердым телом за один акт обмена: 0 ( $r_0$ -тип), 1 ( $r_1$ -тип), 2 ( $r_2$ -тип), 3 ( $r_3$ -тип), 4 ( $r_4$ -тип). Детально кинетические уравнения теории пяти типов обмена описаны в [2]. Примеры результатов обработки зависимостей мольных долей изотопологов метана от времени, полученных для образцов  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  с  $S_{\text{уд}} = 7.5$  и  $1.0 \text{ м}^2/\text{г}$  при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Зависимости мольных долей изотопологов метана от времени, полученные для образцов  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и обработанные в рамках теории пяти типов обмена.

Установлено, что скорость изменения концентрации изотопологов метана в газовой фазе выше на образце с большей удельной поверхностью при одном составе, а количество изотопологов метана в газовой фазе, образующихся при межфазном обмене между  $\text{CD}_4$  и протием на поверхности оксида, возрастает в ряду  $\text{CH}_4 < \text{CH}_3\text{D} < \text{CH}_2\text{D}_2 < \text{CHD}_3$

Рассчитанные значения вкладов пяти типов обмена в общую скорость обмена ( $r$ ), а также удельные величины общей скорости обмена водорода между метаном и оксидом при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  представлены в таблице 1.

Установлено, что удельная поверхность не влияет на значения вкладов пяти типов обмена, что указывает на постоянство механизма активации метана на поверхности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  независимо от размера частиц. Соотношения вкладов пяти типов обмена указывают на присутствие на поверхности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  адсорбционных форм метана  $(\text{CH}_x)_a$ , где  $x = 1-3$ , что согласуется с ранее полученными нами результатами [3]. Полученные результаты косвенно указывают на устойчивость фазового и химического состава поверхности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  в атмосфере, содержащей метан.



**Таблица 1.** Значения вкладов пяти типов обмена в общую скорость обмена водорода между метаном и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ , а также значения общей скорости обмена водорода ( $r$ ), в скобках представлен размах варьирования последней значащей цифры представленных значений.

Образец	$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{2.975}$		$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.90}$	
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	7.5 (2)	1.0 (1)	6.05 (20)
$r_0/\text{г}$	0.85 (10)	0.81 (10)	0.24 (5)	0.26 (7)
$r_1/\text{г}$	0.12 (6)	0.13(7)	0.42 (5)	0.44 (9)
$r_2/\text{г}$	0.027 (10)	0.053(30)	0.18 (4)	0.19 (5)
$r_3/\text{г}$	0.003 (1)	0.007(4)	0.12 (2)	0.10 (3)
$r_4/\text{г}$	~ 0	~ 0	0.04 (2)	0.01 (1)
$r, \text{ атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	5.0(1)E13	5.0(5)E13	7.7(2)E14	4.0(4)E14

Содержание стронция оказывает заметное влияние как на величину скорости межфазного обмена водорода, так и на соотношение вкладов пяти типов обмена водорода, что впервые показано в работе [3] и можно объяснить увеличением концентрации вакантных позиций кислорода на поверхности оксидов, являющихся активными центрами диссоциативной адсорбции метана [3].

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН #122020100324-3.*

#### Список литературы

1. Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Kurumchin E.Kh. // Int. J. Hydrogen. Energ. 2018. V. 43. P. 13373–13382.
2. Ananyev M.V., Zakharov D.M. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P.3561–3571.
3. Zakharov D.M., Zhuravlev N.A., Denisova T.A. et al // J. Catal. 2021. V. 394. P. 67–82.
4. Zakharov D.M., Ananyev M.V. // Int. J. Hydrogen. Energ. 2022. V. 47. P. 16824–16839.



УДК 544.6.018

## ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ

И.А. Звонарева<sup>1,2\*</sup>, Г.Н. Старостин<sup>1,2</sup>, М.Т. Акопян<sup>1</sup>, А.А. Мурашкина<sup>3</sup>,  
Д.А. Медведев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: fair696@yandex.ru

Протонпроводящие материалы широко изучаются как перспективные электролиты для ряда электрохимических устройств, включая протонные керамические топливные/электролизные элементы, газовые сенсоры и мембранные конвертеры [1,2]. Одним из важных параметров при выборе функциональных материалов является их термомеханическая совместимость, которая может быть спрогнозирована путем оценки вкладов термического и химического расширения в изменение структуры при гидратации акцепторно-допированных оксидов.

Однофазные керамические образцы составов  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ) были получены твердофазным методом синтеза при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. К синтезированным порошкам было добавлено 0.5 масс%  $CuO$  в качестве спекающего агента. Тщательно перемешанные составы были спрессованы и спечены при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) и  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ) в течение 5 ч.

Для каждого состава был проведен высокотемпературный рентгенофазовый анализ ((РФА), Rigaku Ultima IV с  $CoK\alpha$  излучением при  $\lambda = 1.7889\text{ \AA}$ , оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500) на воздухе в диапазоне температур от комнатной до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Выявлено, что  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  сохраняет кубическую структуру перовскита во всех диапазонах температур и концентраций акцепторной примеси. Увеличение степени допирования и температуры приводит к смещению основного (011) рефлекса в сторону меньших углов, рисунок 1. Температурные зависимости параметров решетки, уточненные методом Ритвельда (рисунок 2), практически линейны для составов с низким содержанием акцепторного допанта  $Y^{3+}$  и имеют изгиб при более высоком его содержании. Наблюдаемое нелинейное изменение параметров решетки связано с химической деформацией, когда при нагревании происходит постепенная дегидратация соединений  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ , из-за наличия протонов в гидратированных станнатах, концентрация которых равна концентрации  $Y^{3+}$  (рисунок 3).



Соответственно, фазы, содержащие больше протонов, дегидратируются более интенсивно.

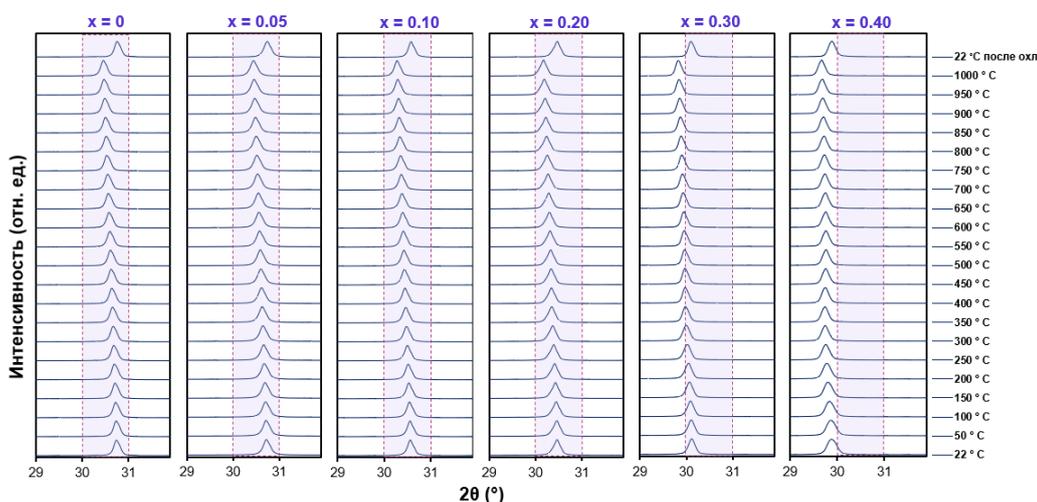


Рисунок 1. Смещение рефлекса (011) в серии рентгенограмм, полученных при температурах от комнатной до 1000 °С для измельченной керамики составов  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ .

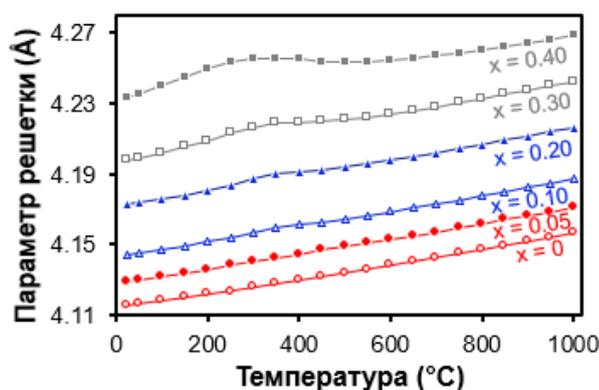


Рисунок 2. Параметры решетки материалов  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  в зависимости от температуры.

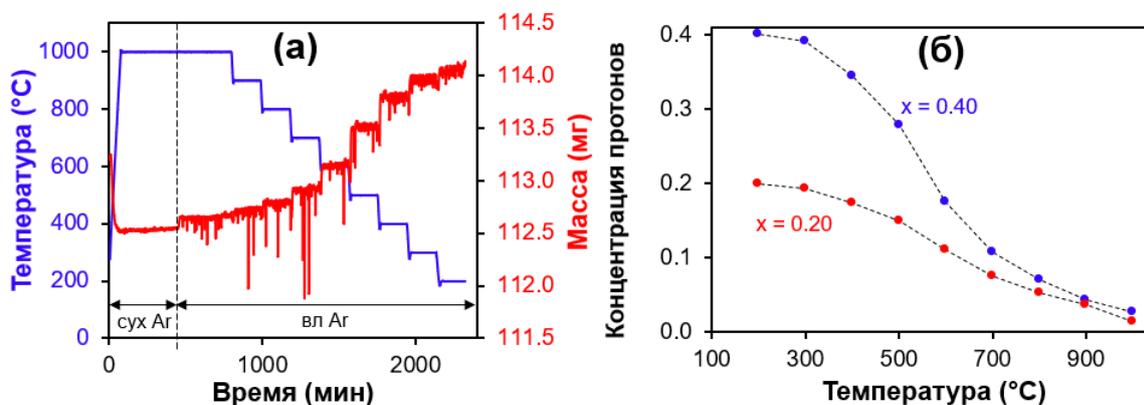
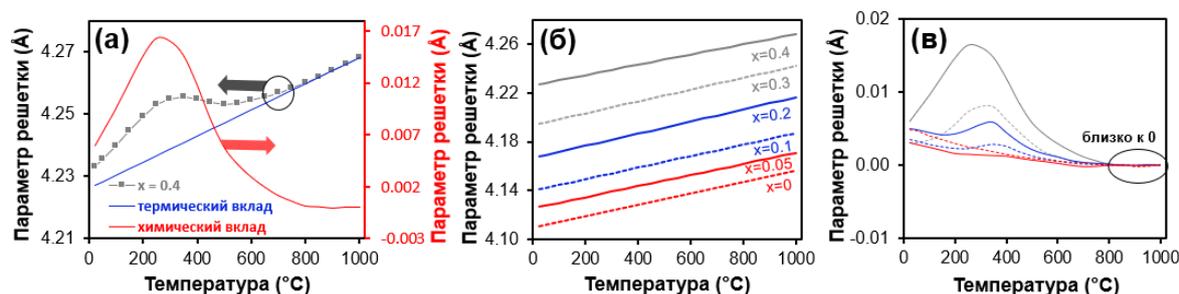


Рисунок 3. Гидратационное поведение материалов  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  при охлаждении во влажном Ar ( $p_{H_2O} = 0.19$  атм): (а) термогравиметрические данные для  $x = 0.40$ ; (б) температурные зависимости концентрации протонов.



Высокотемпературная область полученных зависимостей (выше 800 °С) приобретает линейную форму без видимых изгибов. Таким образом, параметры решетки от 800 до 1000 °С увеличиваются из-за преобладания эффектов термического расширения, что позволяет экстраполировать эти данные на более низкие температуры (22–800 °С) для разделения общей зависимости на термическую и химическую составляющие (рисунок 4). Из рисунка 4в видно, что кривая химического вклада проходит через максимум: сначала параметры решетки увеличиваются до 250–350 °С (в зависимости от состава), а затем уменьшаются до нуля при очень высоких температурах. Скорее всего, наблюдаемое увеличение также регулируется температурой, аналогично рисунку 4б, поскольку концентрация протонов в этом диапазоне практически одинакова. При более высоких температурах происходит дегидратация  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , вызывающая соответствующее сужение ячейки. Нулевые значения химического вклада в изменение параметров решетки указывают на то, что температурный вклад действительно определяет общие изменения параметров решетки при 800–1000 °С.

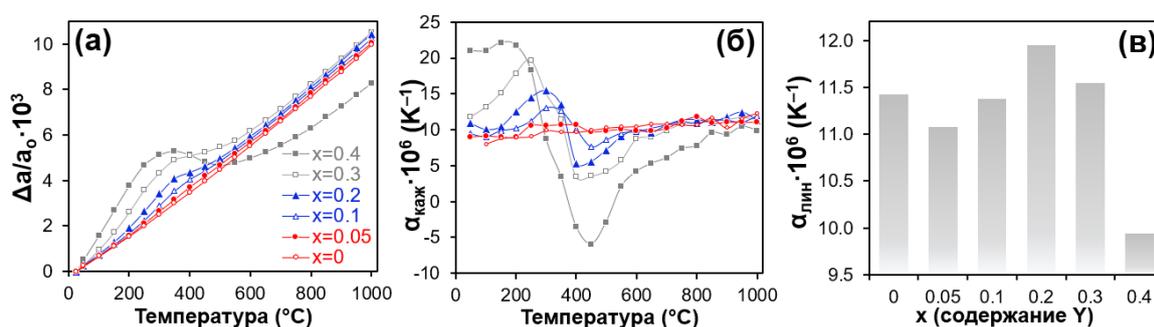


**Рисунок 4.** Изменение параметров решетки для фаз  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  за счет тепловых и химических эффектов: (а) пример разделения данных эффектов для  $x = 0.4$ ; (б) изменение параметров решетки за счет только термического расширения; (в) изменение параметров решетки за счет только химического расширения/сужения.

Данные высокотемпературного РФА были использованы для расчета коэффициентов термического расширения (КТР) исследованных станнатов. Сначала были найдены относительные изменения параметров решетки при нагревании (рисунок 5а). Поскольку общее расширение протонпроводящих материалов представляет собой комбинацию химического и термического вкладов, был рассчитан кажущийся КТР, представляющий собой соотношение изменения параметров решетки к изменению температуры для всех участков кривой (рисунок 5б), а также линейный КТР, определенный для экстраполированной части термического расширения (рисунок 5в). Для сильно допированных материалов происходит резкое изменение кажущихся КТР с ростом



температуры. Данная зависимость для слабодопированных станнатов имеет более линейный вид из-за их низкой способности к гидратации, как было показано выше. Линейные КТР имеют близкие значения  $(11.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для всех образцов, кроме  $x=0.4$ , возможно недооцененного в ходе процедуры экстраполяции, поскольку расширение, связанное с химическими процессами, все еще происходит при 800–1000 °С (см. отсутствие горизонтальной части для  $x = 0.4$  на рисунке 5б).



**Рисунок 5.** Результаты данных высокотемпературного РФА для материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ : (а) относительные изменения параметров решетки, (б) кажущиеся коэффициенты термического расширения и (с) линейные коэффициенты термического расширения, рассчитанные из данных о термическом вкладе в изменение параметров решетки во всем диапазоне температур.

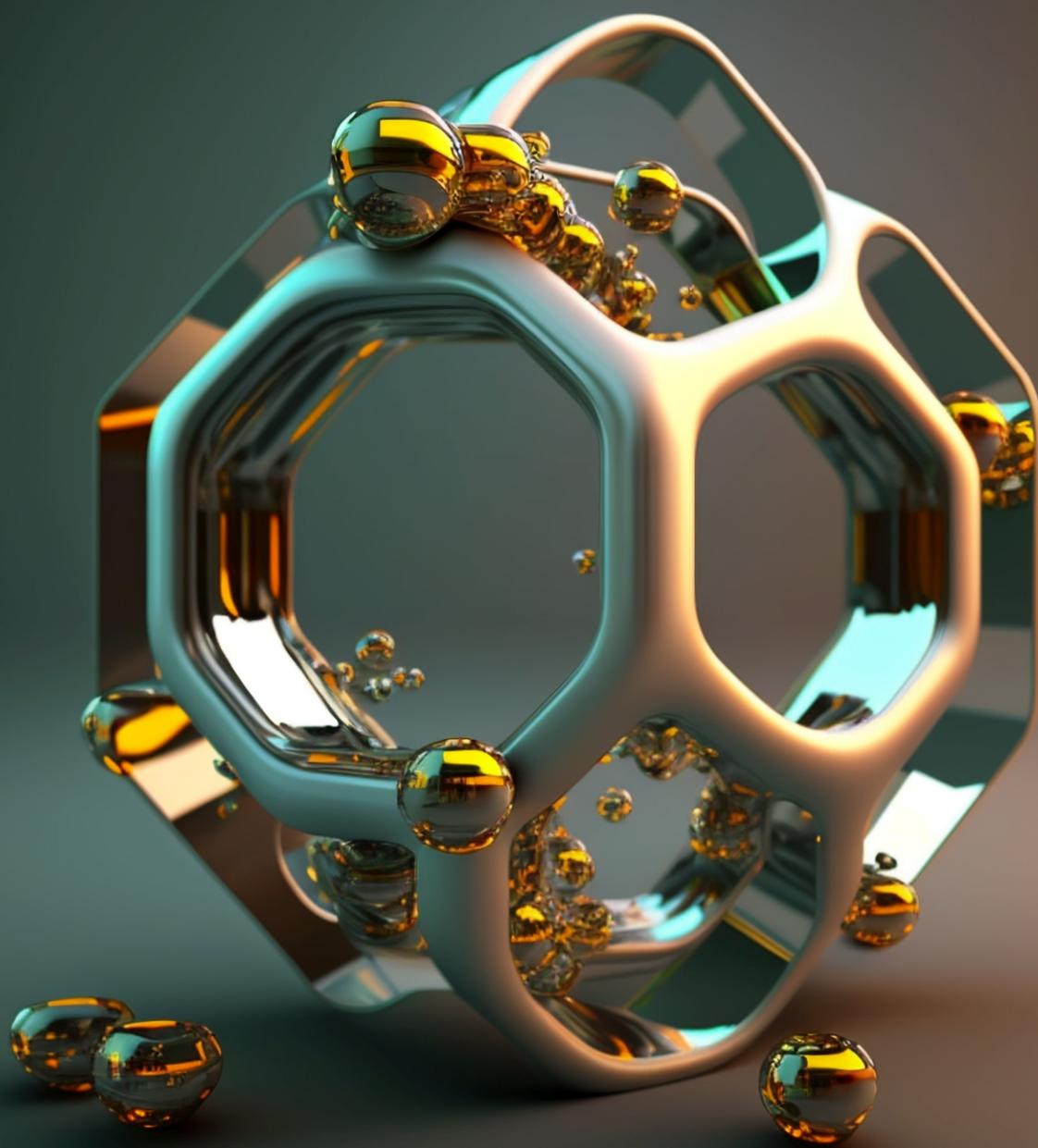
Настолько значительные различия КТР для ярко выраженных протонпроводящих электролитов (включая цераты и цирконаты) являются одной из важных проблем при создании долговременных и надежных электрохимических устройств, поскольку большинство электродных материалов не демонстрируют подобных изменений КТР [3,4]. Соответственно, оптимизация механической совместимости пар электролит/катод, электролит/анод и электролит/стеклянный герметик для поддержания корректной работы во время запуска, термоциклирования и охлаждения устройств является важной задачей.

### Список литературы

1. Zhang J., Ricote S., Hendriksen P.V. et al // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. P. 2111205.
2. Medvedev D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 26711–26740.
3. Kasyanova A.V., Zvonareva I.A., Tarasova N.A. et al // Mater. Rep. Energy. 2022. V. 2. P. 100158.
4. Kasyanova A.V., Tarutina L.R., Rudenko A.O. et al // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 667–692.



# Функциональные материалы для распределенной энергетики: практический аспект







УДК 620.19

**КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**  
А.В. Абрамов\*, А.И. Трубченинова, Р.Р. Алимгулов, А.Ю. Жилияков, С.В.  
Беликов, В.А. Волкович, И.Б. Половов  
<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, Россия  
\*e-mail: abramov.urfu@mail.ru

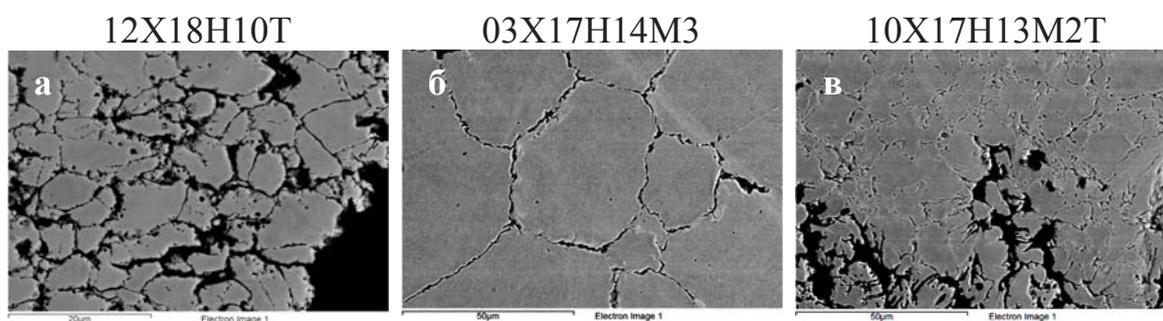
Развитие проекта энергетического реактора с активной зоной и теплоносителем в виде солевого расплава [1–3] и проекта пирохимической технологии переработки облученного ядерного топлива [4, 5] сдерживается рядом проблем, одной из которых является необходимость разработки новых либо совершенствование существующих конструкционных материалов, сохраняющих стойкость в крайне агрессивных условиях.

В данной работе проведено исследование причин и механизмов взаимодействия широкой группы сталей и сплавов с хлоридными расплавами, содержащими в том числе ионы d- и f-элементов. В качестве конструкционных материалов исследованы аустенитные, ферритные и ферритно-мартенситные коррозионностойкие и жаропрочные стали, коррозионностойкие и жаропрочные сплавы на основе никеля. Коррозионное поведение материалов изучено в солевых системах на основе эквимольярной смеси NaCl–KCl, в том числе содержащей UCl<sub>3</sub>, UCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>3,5</sub>, MoCl<sub>3</sub>, VCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>. Продолжительность испытаний варьировали от 1 до 500 ч при температуре 750 °С.

По результатам проделанной работы выделены общие закономерности механизмов взаимодействия сплавов с хлоридными расплавами. Установлена неудовлетворительная коррозионная стойкость сталей. В чистых солевых расплавах NaCl–KCl интенсивность коррозии данных материалов невысокая и не превышает 0,05 мм/год. Однако при введении в солевую систему хлоридов d- и f-элементов скорость возрастает значительно и в наиболее агрессивных средах достигает 10–30 мм/год. Столь высокая скорость коррозии объясняется, прежде всего, появлением в солевой системе поливалентных ионов, обладающих достаточным окислительно-восстановительным потенциалом для интенсивного окисления образцов сталей. Также важным моментом является то, что коррозионностойкие стали при данных температурах достаточно быстро сенсибилизируются, по границам зерен выделяются карбидные или интерметаллидные фазы, обогащенные хромом [6, 7]. Это приводит к формированию вдоль межзеренной границы гетерогенных микрогальванопар.



Данные процессы провоцируют растворение анодных зон микрогальванопар при контакте с электролитом. Анодом образующихся микрогальванопар является обедненная по хрому зона. Катодом может выступать как вторичная фаза образующегося карбида или интерметаллида, так и объем стали, не подвергшийся обеднению по хрому. Также подтверждено, что скорости коррозии сталей увеличиваются с ростом значения электродного потенциала ионов d- и f-элементов, вводимых в солевую систему, а основным вытравливающимся компонентом сталей является хром. Это свидетельствует об электрохимическом характере процесса взаимодействия рассматриваемых материалов с компонентами расплавленных солей. Протекание данных процессов может привести к развитию межкристаллитной коррозии – одного из наиболее опасных видов коррозионного разрушения материалов (рис. 1).

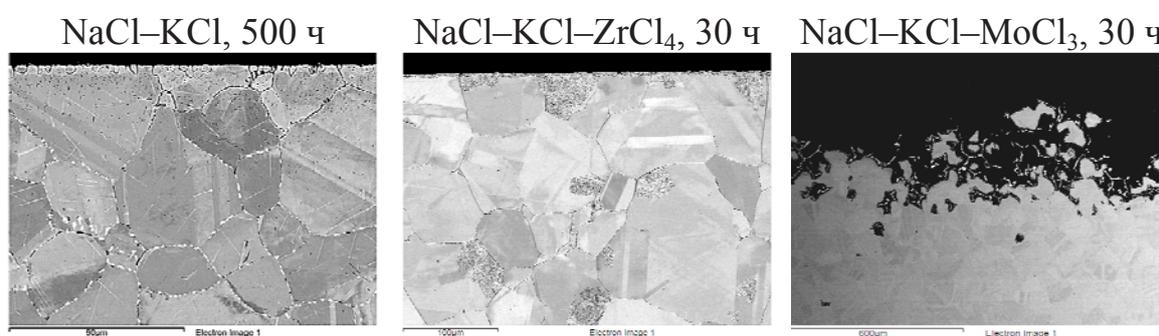


**Рисунок 1.** Межкристаллитная коррозия аустенитных сталей после 100 ч выдержки при 750 °С (а – NaCl–KCl–NbCl<sub>3,5</sub>, б, в – NaCl–KCl–VCl<sub>2</sub>).

Сплавы на основе никеля состоят преимущественно из электроположительных никеля и молибдена, что обеспечивает данным материалам более высокую электрохимическую стойкость в сравнении со сталями. Однако необходимо учитывать, что сплавы на основе никеля используются в состоянии пересыщенного гамма-твердого раствора, который является термодинамически нестабильным и при продолжительном термическом воздействии претерпевает существенные фазовые изменения. По границам зерен данных материалов образуются избыточные интерметаллические и карбидные фазы. Так, наиболее стойкие с электрохимической точки зрения никель-молибденовые сплавы демонстрируют в солевых системах крайне невысокую коррозионную стойкость, что объясняется высокой нестабильностью твердого раствора и, как следствие, интенсивным образованием вторичных фаз, что провоцирует интенсивное разрушение образцов данных сплавов. Никель-хром-молибденовые сплавы, наоборот, демонстрируют большую термодинамическую стабильность и, как следствие, более высокую коррозионную стойкость.



В результате выделения вторичных фаз при длительном контакте с электролитом в данных сплавах развивается процесс межкристаллитной коррозии (МКК) по причине формирования по границам зерен гетерогенных микрогальванопар интерметаллид(карбид)|зерно (рис. 2). Несмотря на более низкую скорость коррозии данных материалов делать положительные выводы о возможности применения данных материалов в высокотемпературных солевых системах необходимо осторожно, т.к. в случае МКК ключевым фактором, определяющим стойкость материала, является не само значение скорости коррозии, а глубина проникновения МКК.



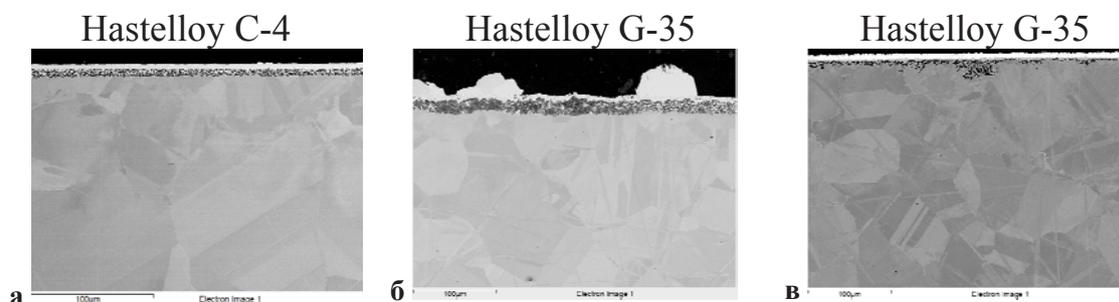
**Рисунок 2.** Коррозия сплава Hastelloy G-35 при 750 °С в разных солевых системах.

Таким образом, рассмотренные стали не рекомендуется использовать в качестве конструкционных материалов. Сплавы на основе никеля в ряде солевых систем, в том числе коррозионно агрессивных, демонстрируют удовлетворительную стойкость. Однако цель по разработке или подбору универсального сплава, обладающего высокой коррозионной стойкостью в различных высокотемпературных хлоридных солевых системах, на сегодня не достигнута.

Перспективным направлением повышения стойкости сталей и сплавов является создание покрытий на рабочих поверхностях материалов. Варианты нанесения защитных слоев многообразны, в частности, нами исследована возможность получения покрытий бестоковым переносом ионов электроположительных металлов непосредственно из солевых расплавов на поверхность сплавов. Для этих целей наиболее эффективно использовать сплавы на основе никеля. На рисунке 3 представлены снимки образцов сплавов с полученными на их поверхности защитными покрытиями в различных солевых системах. Так, установлено, что при выдержке никелевых коррозионностойких сплавов в ниобийсодержащих расплавах, на поверхности образцов образуются интерметаллиды  $(Ni,Mo)3Nb$ , которые в дальнейшем лимитируют коррозионные процессы в данных агрессивных солевых системах. Также выявлено, что при выдержке никелевых сплавов в



молибденсодержащих расплавах при определенных условиях удается получить непрерывные, плотно сцепленные с поверхностью пленки молибдена, которые при длительной эксплуатации могут выступать в качестве защитного слоя, пассивируя поверхность образцов.



**Рисунок 3.** Образование интерметаллидов  $(\text{Ni},\text{Mo})_3\text{Nb}$  в сплавах Hastelloy C-4 (а), Hastelloy G-35 (б) и молибденового покрытия на поверхности сплава Hastelloy G-35 (в) после 30 часов выдержки в расплавах солей при  $750^\circ\text{C}$  (а, б –  $\text{NaCl-KCl-NbCl}_n$ , в –  $\text{NaCl-KCl-MoCl}_3$ ).

### Список литературы

1. Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems, OECD Nuclear Energy Agency. 2014.
2. *N. Endicott*. Thorium-Fuelled Molten Salt Reactors. Report for the All Party Parliamentary Group on Thorium Energy. Weinberg Foundation, London. 2013.
3. *Holcomb D.E., Flanagan G.F., Patton B.W. et al* // Transactions of the American Nuclear Society. 2001. 84. P. 115–118.
4. *Nelson P.A., Butler D.K., Chasanov M.G et al* // Nucl. Appl. & Techn. 1967. 3. P. 540.
5. *Mourogov A., Bokov P.M.* // Energy Conversion and Management. 2006. 47. P. 2761.
6. *Weiss B., Stickler R.* // Metallurgical and Materials Transactions B. 1972. 3 (4). P. 851–866.
7. *Погодин В.П., Богоявленский В.Л., Сентюров В.П.* Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. М.: Атомиздат, 1970.



УДК 532.6, 532.64; 546.34.

## СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТЕЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ЖИДКИМ ЛИТИЕМ. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Б.Б. Алчагиров<sup>1\*</sup>, Х.Б. Кушхов<sup>1</sup>, О.Х. Канаметова<sup>1</sup>, В.П. Дмитриенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, Россия

<sup>2</sup> Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*e-mail: alchg@kbsu.ru

Смачиваемость и растекание жидких металлов по поверхностям различных конденсированных фаз имеет большое практическое значение для процессов пайки и сварки, технологии производства аккумуляторов и батареек, полупроводниковых приборов и т.д. В термоядерных устройствах литий и литиевые покрытия используются на защитных пластинах первой стенки, обращенных к плазме, способствуя более длительному ее удержанию [1,2].

Экспериментальные исследования смачиваемости поверхностей вещества жидкими металлами ведутся давно и накоплен большой материал, позволивший установить ряд закономерностей в явлениях смачивания и растекания. Накопленные в литературе к началу 2000 года основные сведения о смачиваемости жидкими щелочными металлами поверхностей чистых металлов и различных сталей были проанализированы в [3-5]. Они показали, что смачиваемость в системах с участием щелочных металлов изучена слабо, одной из причин которого являются экспериментальные трудности работы с высокоактивными щелочными металлами, исключающие всякий контакт с атмосферным воздухом и многими другими материалами.

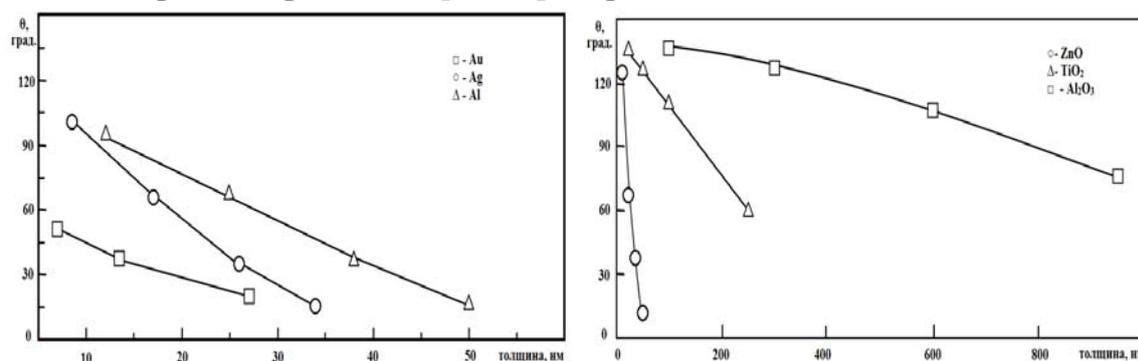
В настоящем сообщении основное внимание уделяется новым результатам, полученным за последние два десятилетия по изучению смачиваемости поверхностей веществ жидким литием. Из них, в первую очередь, будут отмечены значимые для теории и представляющие наибольший интерес для практики поиска материалов с хорошей и/или плохой смачиваемостью, т.е. с малыми или большими краевыми углами  $\theta$ , условной границей между которыми принято считать  $\theta = 90^0$  (угловых градусов). Теоретические основы и экспериментальные методы определения смачиваемости даны в [6-8].

В работе [9] рассмотрены несколько способов управляемого изменения (улучшения или ухудшения) смачиваемости жидким литием поверхностей различных материалов, в частности, в результате влияния температуры, степени шероховатости поверхностей, предварительным напылением тонких пленок и т.д. В ней показано, что при более высоких температурах краевые углы смачивания уменьшаются и приводят к



улучшению смачиваемости. Улучшения смачиваемости достигается также покрытием поверхностей металлических подложек тонкими пленками лития, а достигаемый при этом эффект оказался зависящим от толщины пленок, оптимальные значения которых также экспериментально определены. При одинаковой толщине покрытий из изученных материалов (Au, Ag, Al) наилучшая смачиваемость зафиксирована у подложек из золота. Напыляемые при этом пленки лития изучались в сверхвысоком вакууме, а их термическая стабильность контролировалась методом термо-программируемой десорбции. Авторы показали, что ультратонкие литиевые пленки в контакте с подложками (из поликристаллических молибденовых пластинок) связаны намного прочнее, чем в объемных пленках Li и поэтому десорбируются при гораздо более высоких температурах.

По данным J. Wang и др. [9] шероховатость поверхностей может настолько существенно влиять на смачиваемость, что может привести к резкому повышению литиефобности поверхностей твердых тел, явление, детально рассмотренные в [10,11] и др.



**Рисунок 1 (а, б).** Контактные углы смачивания жидким литием поверхностей титановых подложек (фольги): а) покрытых чистыми металлами (Au, Ag, Al) в зависимости от их толщины (нм); б) покрытых оксидами металлов (ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в зависимости от толщины покрытия.

В [12] изучены смачиваемости жидким литием поверхностей вольфрама, молибдена, тантала и стали марки 316 SS. Измерения контактных углов  $\theta(T)$  осуществлялись в температурном интервале 473 – 600 К в вакууме  $3 \cdot 10^{-4}$  Па. Но из-за высокой реакционной способности лития важно свести к минимуму скорость его окисления, которая при давлениях порядка  $10^{-4}$  Па остается заметной. Поэтому по ходу опытов авторы через определенные промежутки времени (по мере повышения температуры) меняли образцы на новые, чтобы поверхность жидкой капли лития была свежей в моменты фиксации ее профиля. В работе также были проведены эксперименты на образцах чистой нержавеющей



стали по определению температуры ее смачивания, т. е. температуру, выше которой литий будет смачивать нержавеющую сталь, а ниже — нет. Согласно полученным результатам (рис. 2), температура смачивания литием стали 316 SS составила 588 К. Для снижения этой температуры на поверхность стали 316 был нанесен слой алмазоподобного углерода в надежде, что Li, интеркалируя С, понизит температуру смачивания. Но при изученных температурах не удалось добиться смачиваемости литием нержавеющую сталь с углеродным покрытием. Покрытие поверхности нержавеющей стали тонкой пленкой (2,5 мкм) испаренного лития перед нанесением капли лития привело к смачиваемости стали во всем исследованном диапазоне температур.

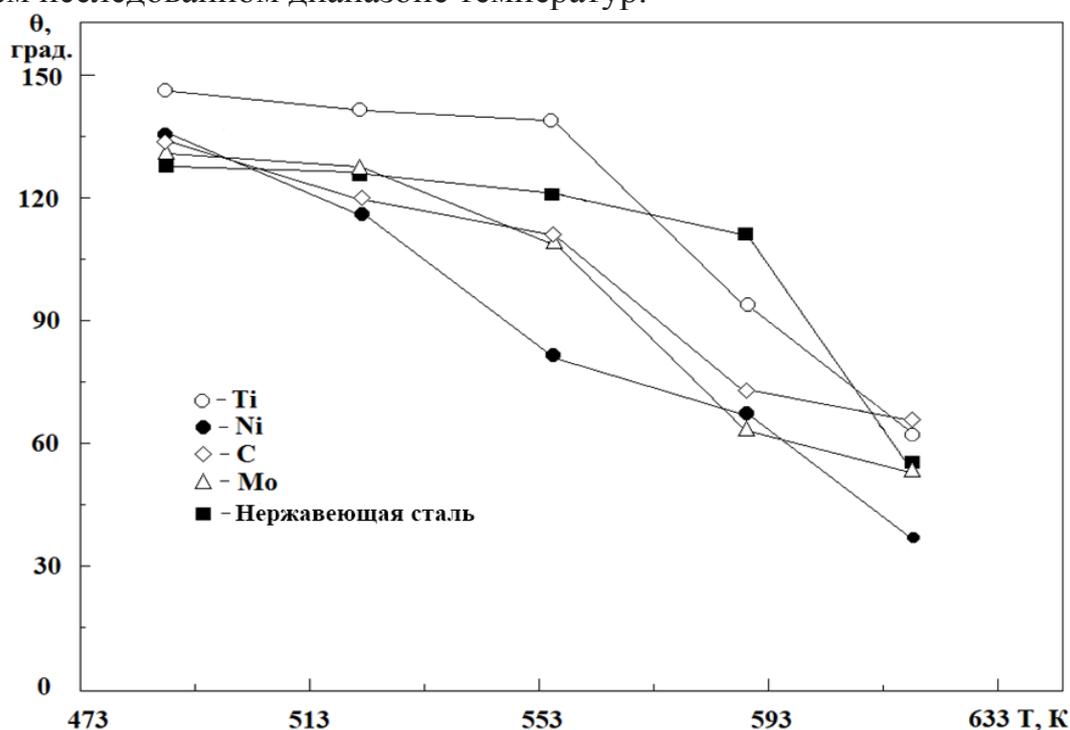
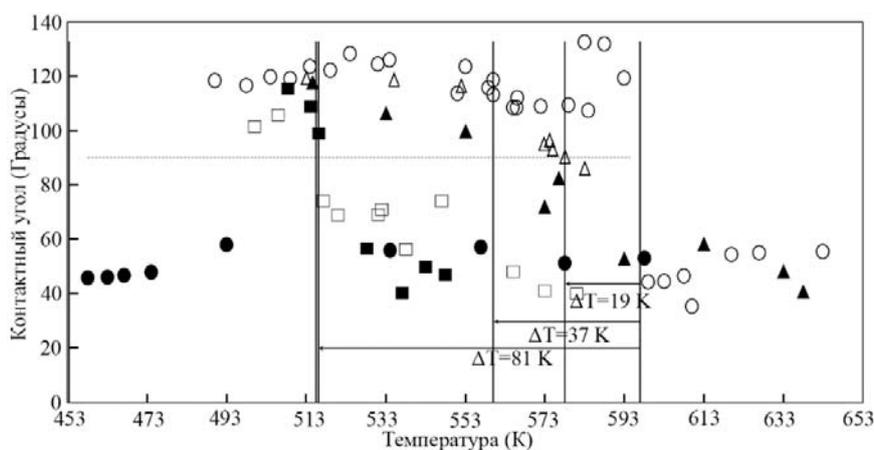


Рисунок 2. Влияние температуры на контактные углы смачиваемости жидким литием различных подложек.

Результаты измерений температурных зависимостей краевых углов  $\theta(T)$  смачивания литием поверхности вольфрама при 473 К показали, что  $\theta = 130^\circ$ , тогда как при 623 К краевой угол уменьшается и составляет  $80^\circ$ .

Было обнаружено, что очистка поверхности подложки плазмой, как и испарение тонкого слоя жидкого лития на поверхность перед выполнением измерений смачивания, также снижают температуру смачивания. Например, для необработанного молибдена температура смачивания составила 600 К, то после ее обработки аргоновой плазмой в течение 120 минут она понизилась и достигла 500 К, при которой краевой угол смачивания  $\theta(T)$  также уменьшился и стал равным  $40^\circ$ .



**Рисунок 3.** Температурная зависимость контактного угла смачиваемости жидким литием молибдена: ○ - необработанный образец; Δ-- обработанный аргоновой плазмой (30 мин), ▲ - (60 мин), □ - (90 мин), ■ - обработанный аргоновой плазмой (120 мин).

Для поверхности вольфрама эксперименты проводились с обычным и дендритным образцами, однако температура смачивания у них оказались почти одинаковой.

Сопоставление этих результатов в целом показывает, температуры смачивания и краевые углы лития на вольфраме больше, чем у нержавеющей стали. Тантал оказался трудно смачиваемым, т.е. наиболее литиефобным из изученных металлов: смачивание необработанного тантала не наблюдалось до температуры, превышающей 626 К, при этом не помогла также процедура очистки его поверхности аргоновой плазмой.

### Закключение

1. Плазменная очистка и/или предварительное покрытие литиефобных поверхностей тонкими пленкам испаренного лития, по предварительным данным, могут оказаться достаточно эффективными для существенного понижения температуры и улучшения смачиваемости литием различных материалов.

2. В последнее время проявляется значительный интерес к исследованиям смачиваемости литием нового класса материалов – оксидов, нитридов и карбоната лития. Данные по краевым углам  $\theta$  этих реактивов востребованы в аэрокосмической индустрии, алюминиевой промышленности, где карбонат лития является сырьевым продуктом для получения металла на этапе плавки и т. д.

3. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области исследований смачиваемости и взаимодействия в системах «жидкий литий - поверхность конденсированной фазы», ввиду сложности



процессов, сопровождающих явление смачиваемости, остаются ряд не до конца решенных проблем как по теории, так в плане исследований с использованием современных средств техники и технологии эксперимента.

## Список литературы

1. Люблинский И.Е., Евтихин В.А., Вертков А.В. // Перспективные материалы, 2005, № 6. С. 5–17.
2. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. и др. Литий. М.: ИздАТ, 1999.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.
4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // ТВТ. Эксперимент, 1994, Т. 32, Вып. 5. С. 756–783.
5. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972.
6. P.G. de Gennes // Reviews of Modern Physics. 1985. V. 57. № 3. Part 3. P. 826–963.
7. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов), 2010, Т. 76, № 9. С. 27–36.
8. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // ТВТ. Теория и методы, 1994, Т. 32, Вып. 4. С. 590–626.
9. Wang J. et al. // Energy Storage Materials. 2018. V. 14. P. 345–350.
10. Meng H. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. V. 112. №. 30. P. 11454–11458.
11. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M. // Russian Chemical Reviews. 2008. V. 77. №. 7. P. 583–600.
12. Fıflis P. et al. // Fusion Engineering and Design. 2014. V. 89. №. 12. P. 2827–2832.



## МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Е.В. Антипов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
email: evgeny.antipov@gmail.com

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

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов и результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

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



УДК 66.087

## ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА БАЗЕ ТОТЭ

М.В. Ерпалов<sup>1,2\*</sup>, А.И. Голоднова<sup>1</sup>, А.В. Хрустов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: m.v.erpalov@urfu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) позволяют преобразовывать химическую энергию топлива непосредственно в электричество. При этом температура эксплуатации ТОТЭ является наибольшей среди прочих типов топливных элементов и находится в пределах (700-800)°С. Это обеспечивает высокие значения коэффициента полезного действия на уровне не ниже (30-45)%, что в совокупности с отсутствием движущихся частей делает энергоустановки на базе ТОТЭ крайне востребованными для автономного энергоснабжения.

Традиционно в качестве топлива для ТОТЭ рассматривают чистый водород, однако высокая рабочая температура позволяет использовать более доступный вид топлива, а именно природный газ. Использование альтернативного топлива сопряжено с необходимостью применения реактора парциального окисления или других устройств, обеспечивающих конверсию природного газа в синтез-газ [1]. Известны также примеры успешного применения метана без предварительной подготовки [2], однако риформинг углеводородов непосредственно в анодном пространстве ТОТЭ находится на стадии исследований и не может быть рекомендован к массовому промышленному применению.

Наличие реактора парциального окисления, стека ТОТЭ, а также реактора дожига обуславливают необходимость решения задачи компоновки энергоустановки с целью обеспечения автотермического режима работы, т.е. режима, при котором заданная температура стека поддерживается исключительно за счет тепла, выделяемого самим стеком, а также реакторами парциального окисления и дожига при окислении топлива.

Данная работа направлена на математическое описание тепловых потоков, имеющих место в энергоустановке на базе стека ТОТЭ планарной конструкции, а также определение основных направлений по повышению энергоэффективности установки.

В качестве базовой компоновки энергоустановки выбрано размещение реактора парциального окисления, стека ТОТЭ и реактора дожига в едином пространстве печи. Схема установки представлена на рисунке 1.

В качестве топлива рассмотрен метан как основной компонент природного газа. Метан подается непосредственно в реактор



парциального окисления, где разогревается до температуры эксплуатации стека  $800^{\circ}\text{C}$ . Воздух, подаваемый на парциальное окисление, а также в катодное пространство стека ТОТЭ и реактор дожига подвергается предварительному подогреву за счет тепла продуктов горения (п.г.), выходящих из реактора дожига. Тепло отходящих катодных газов не утилизируется ввиду отсутствия соответствующего газового коллектора. Однако катодные газы, выходя из стека ТОТЭ в единое пространство печи, обеспечивают разогрев метана и воздуха, подаваемых в реактор парциального окисления, до рабочей температуры энергоустановки  $800^{\circ}\text{C}$ . Синтез-газ, образующийся при небольшом избытке воздуха, а также анодные газы, сохраняя температуру, подаются в стек ТОТЭ и реактор дожига соответственно. В реакторе дожига анодные газы смешиваются с предварительно подогретым воздухом и подвергаются каталитическому окислению. С температурой  $800^{\circ}\text{C}$  анодные газы выходят из пространство печи и направляются в теплообменник, в котором подогревают холодный воздух до температуры, определяемой эффективностью теплообменника. В данной работе эффективность теплообменника ограничена значением 90%. Катодные газы выходят непосредственно через кладку печи, вынося при этом неиспользованную часть тепловой энергии.

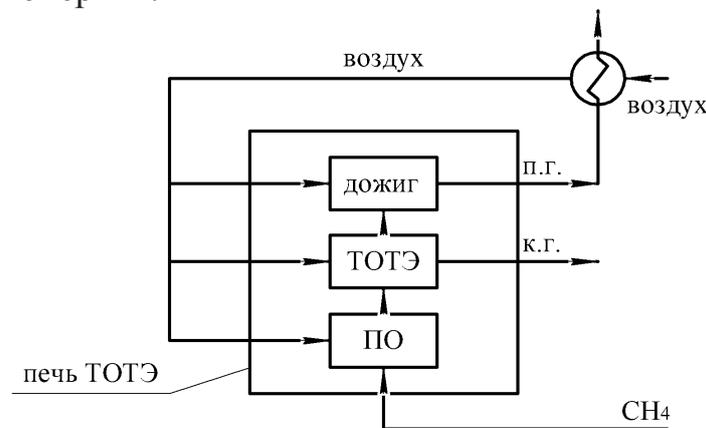


Рисунок 1. Расчетная схема энергоустановки на база ТОТЭ.

Тепловой баланс работы энергоустановки представлен уравнением:

$$Q_{\text{по}} + Q_{\text{ТОТЭ}} + Q_{\text{дожиг}} + Q_{\text{вх,по}} + Q_{\text{вх,ТОТЭ}} + Q_{\text{вх,дожиг}} - P - Q_{\text{н,метан}} - Q_{\text{н,по}} - Q_{\text{н,ТОТЭ}} - Q_{\text{н,дожиг}} - Q_{\text{к,г.}} - Q_{\text{п,г.}} - Q_{\text{ст.}} - P_{\text{внеш}} = 0. \quad (1)$$

где  $Q_{\text{по}}$  – тепловая мощность (далее тепло), выделяемая при парциальном окислении метана;  $Q_{\text{ТОТЭ}}$  – тепло окисления синтез-газа в стеке ТОТЭ;  $Q_{\text{дожиг}}$  – тепло окисления оставшейся части синтез-газа в реакторе дожига;  $Q_{\text{вх,по}}$  – тепло, вносимое в реактор парциального



окисления с предварительно нагретым воздухом;  $Q_{\text{вх,ТОТЭ}}$  – тепло, вносимое с воздухом в стек ТОТЭ;  $Q_{\text{вх,дожиг}}$  – тепло, вносимое с воздухом в реактор дожига;  $P$  – полезная электрическая мощность, вырабатываемая стеком ТОТЭ;  $Q_{\text{н,метан}}$  – тепло, расходуемое на нагрев метана;  $Q_{\text{н,по}}$  – тепло, расходуемое на нагрев до рабочей температуры предварительно подогретого воздуха, подаваемого в реактор парциального окисления;  $Q_{\text{н,ТОТЭ}}$  – тепло, расходуемое на нагрев воздуха, подаваемого в катодное пространство стека ТОТЭ;  $Q_{\text{н,дожиг}}$  – тепло, расходуемое на нагрев воздуха, подаваемого в реактор дожига;  $Q_{\text{к,г.}}$  – тепло, выносимое из рабочего пространства печи вместе с отходящими катодными газами;  $Q_{\text{п,г.}}$  – тепло, выносимое из рабочего пространства печи вместе с продуктами горения, выходящими из реактора дожига;  $Q_{\text{ст.}}$  – потери тепла через стенку печи за счет теплопроводности;  $P_{\text{внеш}}$  – электрическая мощность, затрачиваемая на поддержание заданной рабочей температуры энергоустановки.

Тепло, выделяемое при окислении топлива, рассчитано на основе табличных значений теплоты сгорания  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  согласно ГОСТ 2267-82. Для метана и водорода использованы значения низшей теплоты сгорания, т.к. конденсация паров воды в энергоустановке не предусматривается. Для распределения горючих газов между стеком ТОТЭ и реактором дожига принято значение коэффициента использования топлива по синтез-газу, равное 0,9. Для расчета тепла, вносимого в пространство печи с предварительно подогретым воздухом, использованы табличные значения энтальпий [3]. При этом температура подогрева воздуха принята в качестве варьируемого параметра и изменялась в диапазоне температур от 100 до 500°C включительно. Более высокие значения температур не могут быть обеспечены ввиду недостаточного тепла газов, выходящих из реактора дожига. Отдельно был рассмотрен случай отсутствия теплообменного аппарата для подогрева воздуха.

Тепло, расходуемое на нагрев метана, определялось с учетом заданного расхода топлива 4 н.л/мин. Тепло, расходуемое на нагрев воздуха до рабочей температуры энергоустановки, рассчитывалось с учетом тепла, содержащегося в воздухе после предварительного подогрева в теплообменнике. Соотношение воздуха, подаваемого на реакцию парциального окисления и в катодное пространство стека ТОТЭ, к метану составляло 1:3 и 1:10 соответственно. Полезная электрическая мощность, вырабатываемая стеком ТОТЭ, рассчитана с учетом заданного расхода топлива и электрического коэффициента полезного действия  $\eta_{\text{эл}} = 0,35$ . Часть тепла, выносимая из пространства печи с катодными газами, определялась с учетом расхода тепловой энергии на подогрев реактора парциального окисления, которая



равняется разности тепла, необходимого для нагрева входящих газов, и тепла, выделяемого в ходе парциального окисления метана. Тепло, выносимое из энергоустановки вместе с продуктами горения на выходе из реактора дожига, рассчитывалась как разность между теплосодержанием продуктов горения и теплом, необходимым для подогрева воздуха. При этом учитывалось значение эффективности теплообменника, принятое равным 90%. Потери тепла через стенку печи определялись для шамото-волокнуистой плиты с коэффициентом теплопроводности  $\lambda = 0,18$  Вт/м·К. Рабочая площадь стенок печи принята равной 1 м<sup>2</sup>. Температура внешней поверхности печи принята равной 30°C. Толщина стенки печи ограничена значением  $\delta = 30$  см. В случае отрицательного теплового баланса предусмотрена возможность подогрева печи с установленным стеклом ТОТЭ и реакторами за счет внешней электрической энергии.

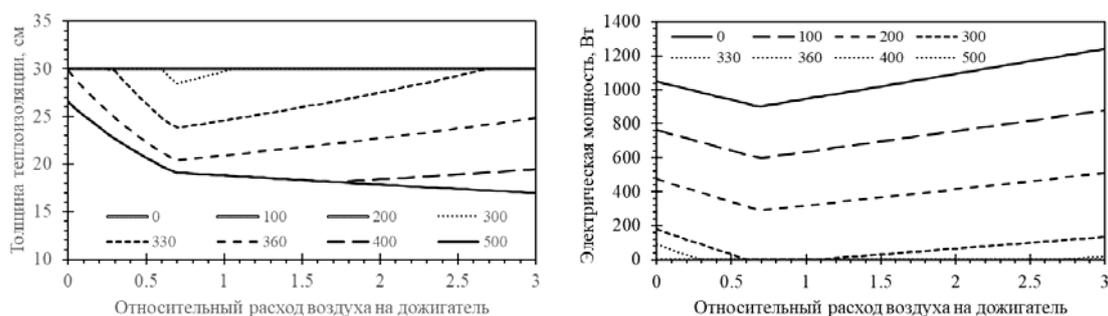
На первом этапе моделирования был определен расчетный состав газов в каждом устройстве (таблица 1).

Далее варьировались значения температуры предварительно подогретого воздуха за счет тепла продуктов горения, а также соотношение расхода воздуха, подаваемого в реактор дожига, к расходу метана. Рассматривалось соотношение воздух:метан в диапазоне от 1 до 3.

На рисунке 2 представлены результаты расчета необходимой толщины теплоизоляции печи и мощности внешнего источника электроэнергии для поддержания заданной температуры энергоустановки.

**Таблица 1.** Материальный баланс ТОТЭ.

Газ	ПО				ТОТЭ								Дожиг			
					Анод				Катод							
	Вход		Выход		Вход		Выход		Вход		Выход		Вход		Выход	
	л/ми	%	л/мин	%	л/ми	%										
CH <sub>4</sub>	4	25,0%														
CO			3,8	17,8%	3,8	17,8%	0,4	1,8%					0,4	1,3%	0,0	0,0%
H <sub>2</sub>			7,7	35,6%	7,7	35,6%	0,8	3,6%					0,8	2,6%	0,0	0,0%
CO <sub>2</sub>			0,2	0,8%	0,2	0,8%	3,6	16,8%					3,6	12,3%	4,0	13,8%
H <sub>2</sub> O			0,3	1,6%	0,3	1,6%	7,2	33,7%					7,2	24,5%	8,0	27,7%
N <sub>2</sub>	9,5	59,3%	9,5	44,2%	9,5	44,2%	9,5	44,2%	31,6	79,1%	31,6	90,8%	15,8	53,6%	15,8	54,7%
O <sub>2</sub>	2,5	15,7%							8,4	20,9%	3,2	9,2%	1,7	5,7%	1,1	3,8%
	<b>16,0</b>		<b>21,5</b>		<b>21,5</b>		<b>21,5</b>		<b>40,0</b>		<b>34,8</b>		<b>29,5</b>		<b>28,9</b>	



**Рисунок 2.** Результаты расчетов: слева – толщина теплоизоляции; справа – мощность внешнего источника электроэнергии.

Согласно расчетам при температуре подогрева воздуха менее 300°C нарушается тепловой баланс установки и возникает потребность в подведении внешней электрической мощности для поддержания заданной температуры эксплуатации стека.

Для дожигания неиспользованной части синтез-газа необходим воздух в количестве 0,7 от расхода метана. В диапазоне относительного расхода воздуха от 0,7 до 1 наблюдается наиболее благоприятный режим работы энергоустановки. В этом случае толщина теплоизоляции должна составлять не менее 28,5 см при температуре подогрева воздуха 300°C и 19 см – при температуре 500°C.

### Список литературы

1. Бредихин С.И. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. М.: НТФ "Энергопрогресс", Корпорация "ЕЭЭК", 2016.
2. Qidong Xu et al // Energy Conversion and Management. 2022. V. 253. 115175.
3. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.



УДК 541.13

## МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.Н. Фатеев\*, О.К. Алексеева, Н.А. Иванова, Е.А. Серегина  
Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
\*e-mail: vladimirfateev2@yandex.ru

Метод магнетронного распыления широко известен как технология получения различных покрытий и модифицирования поверхностей, однако в настоящее время успешно применяется, в том числе, для синтеза электрокатализаторов. Несомненным достоинством метода является возможность варьирования параметров процесса: режим (режим постоянного тока или импульсный режим) распыления, подача потенциала на напыляемую подложку или носитель катализатора, давление в вакуумной камере, состав атмосферы и др., что позволяет весьма широко изменять состав и структуру получаемых покрытий и катализаторов. Изменение режимов распыления позволяет создавать как плотные (беспористые) защитные покрытия, так и покрытия с весьма развитой поверхностью, т.е. для получения электродных материалов.

Показана возможность получения катализаторов на дисперсных носителях, в частности, Pt-катализаторов для топливных элементов и электролизеров с твердым полимерным электролитом (протонно-обменной мембраной) [1-4].

Широкое варьирование состава и структуры получаемых образцов достигается использованием нескольких мишеней из разных материалов/композиционных мишеней [5-8]. Использование композиционных мишеней С–Pt, (PtNi)/C и Mo–Ir [5, 6] позволило получить соответствующие композиционные наноструктурные катализаторы с уменьшенным расходом металлов платиновой группы, которые показали высокую стабильность в ресурсных испытаниях в электролизной ячейке.

Платина-углеродные композиты с размером платиновых частиц около 3 нм получены нанесением на подложку пористого слоя углерода методом магнетронного распыления с последующим осаждением платины [9]. Показано, что при использовании композиционных мишеней платина-углерод и палладий-углерод [7, 10], структура покрытий сильно зависит от режимов распыления: распыление на постоянном токе с подачей катодного потенциала на напыляемую подложку (титан) давало плотную структуру слоя, а при использовании импульсного режима распыления образовывались пористые слои с заметной электрокаталитической активностью. Эффективность импульсного режима распыления при использовании такой композиционной мишени



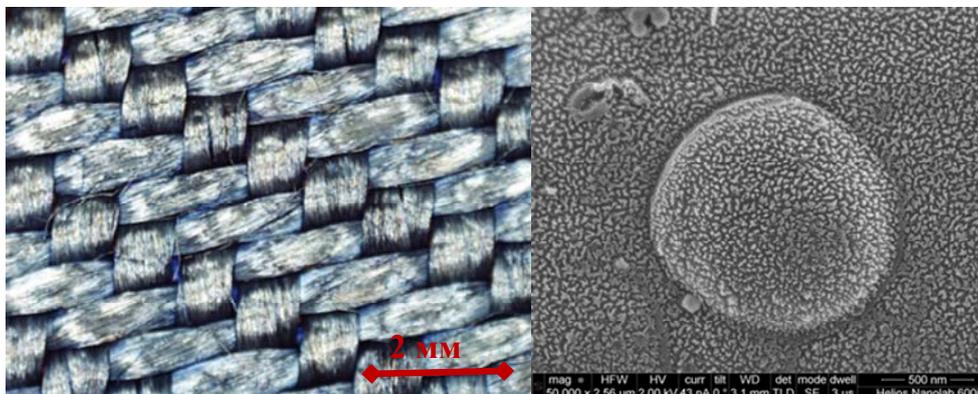
для получения наноразмерных частиц платины (1-5 нм) с высокой удельной поверхностью на углеродном газодиффузионном слое была также показана в [8].

Однако не только нанесение металлов платиновой группы или других каталитически активных материалов представляет несомненный интерес.

Метод магнетронного распыления может обеспечить дополнительное повышение активности и стабильности платиновых электрокатализаторов путем модифицирования наноуглеродных носителей (включая восстановленный оксид графена) атомами азота или серы *in situ* в той же вакуумной камере перед нанесением платины [11].

Недавно выполненные исследования [12] показали, что повысить электрохимическую стойкость пористого титана (коллектора тока для электролизера), а также улучшить электрокаталитическую активность электрода с иридиевой чернью на его основе можно путем нанесения пористого подслоя из наноразмерных частиц нитридов титана методом магнетронного распыления титана в атмосфере аргона с добавками азота и/или азота с кислородом. Импедансометрические измерения показывают, что нанесение подслоя приводит к снижению перенапряжения анодной реакции (за счет увеличения поверхности контакта коллектора тока с каталитическим слоем), однако увеличение общего сопротивления и омических потерь в таком пористом подслое оказывает негативное влияние на характеристики ячейки при больших плотностях тока. Экспресс-тестирование показал также некоторое увеличение (6-7%) ресурса работы таких коллекторов тока.

Нанесение наноразмерных (2-4 нм) частиц нитридов, оксинитридов и карбонитридов титана в режиме постоянного тока с отрицательным смещением потенциала (450 В) на газодиффузионный слой (углеродная ткань марки "RC") ТЭ (рис.1) позволяет вдвое увеличить ресурс его работы при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> [13].



**Рисунок 1.** Углеродная ткань с напыленными частицами TiCxNy и их структура.



Метод магнетронного распыления представляет существенный интерес для получения тонкопленочных электродов, например, кремния для аккумуляторов [14]. Безусловно, этот метод актуален для получения твердых электролитов для твердотельных аккумуляторов. Так в работах [15,16] импульсным (радиочастотным) магнетронным распылением мишени из  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в атмосфере азота получены тонкие пленки популярного электролита LiPON. В работе [17] этим методом синтезирован тонкопленочный твердый электролит  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , который осаждали на пленочный электрод. Подобраный режим распыления позволил избежать кристаллизации электролита, что обеспечило высокую электропроводность более  $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , близкую к проводимости LiPON.

Ведутся работы и по получению других твердых электролитов, например Li-V-Si-O, магнетронным распылением [18], а также других компонентов твердотельных аккумуляторов (буферные слои микрокристаллов  $\text{LiCoO}_2$  [19]).

Продолжаются работы по получению высокотемпературных тонкопленочных электролитов YSZ [20], тонкопленочных систем NiO/YSZ [21].

Магнетронное распыление - современная технология для создания электрохимических наноструктурированных систем с заданными свойствами, спектр применения которой постоянно расширяется.

*Работы выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения приказа №89 от 20.01.2023 по пункту 3п.2.5. «Разработка новых электрокаталитических материалов с улучшенными свойствами для электрохимических устройств с ТПЭ».*

### Список литературы

1. Алексеева О.К., Фатеев В.Н. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2015. V. 07 (171). P. 14–36.
2. Alexeeva O.K., Fateev V.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 5. P. 3373.
3. Grigoriev S.A., Fateev V.N., Lutikova E.K. et al // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. № 3. P. 2085.
4. Fedotov, A.A.; Grigoriev, S.A.; Lyutikova, E.K. et al // Int. J. Hydrogen Energy 2013. V. 38. P. 426–430.
5. Nefedkin S.I., Klimova M.A., Kolomeitseva E.A. et al // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 284–291.
6. Nefedkin S.I., Klimova M.A., Ryabukhin A.V. et al // Nanotechnologies in Russia. 2021. V. 16. P. 516–524.
7. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Порембский В.И. и др. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2017. V. 25-27 (237-239). P. 88–99.



8. *Ivanova N.A., Alekseeva O.K., Fateev V.N. et al* // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. Issue 56. P. 29529–29536.
9. *Rabat H., Andreatza C., Brault P. et al* // CARBON. 2009. V.47. P. 209–214.
10. *Alekseeva O.K., Mikhalev A.I., Lutikova E.K. et al* // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 665.
11. *Пушкарев А.С., Алексеева О.К., Пушкарева И.В. и др.* // Российские Нанотехнологии, 2020, Т. 15, № 6. С. 769–774.
12. *Бутрим С.И., Соловьев М.А., Пушкарева И.В. и др.* // Российские Нанотехнологии, 2023. В печати.
13. *Синяков М.В., Засыпкина А.А., Тишкин В.В. и др.* // Вестник МГУ, 2023. В печати.
14. *Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н. и др.* // Электрохимическая энергетика, 2013, Т.13, №3. С.136–143.
15. *Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al* // J. Power Sources. 1993. V. 43. P. 103.
16. *Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al* // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 647.
17. *Ohnishi T., Takada K.* // ACS Omega. 2022. V.7. P. 21199–21206.
18. *Ziebert C., Knorr A., Ulrich S. et al* // Extended Abstracts of First International Conference on Materials for Energy. Karlsruhe. 2010. P. 570–572.
19. *Bai L., Xue W., Qin H. et al* // Electrochimica Acta. 2019. V. 295. P. 677–683.
20. *Yue Teng, Ho Yeon Lee, Haesu Lee et al* // Sustainability. 2022. V. 14. P. 9704.
21. *Solovyev A.A., Lebedynskiy A.M. et al* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 58. P. 30636–30643.



УДК 541.13

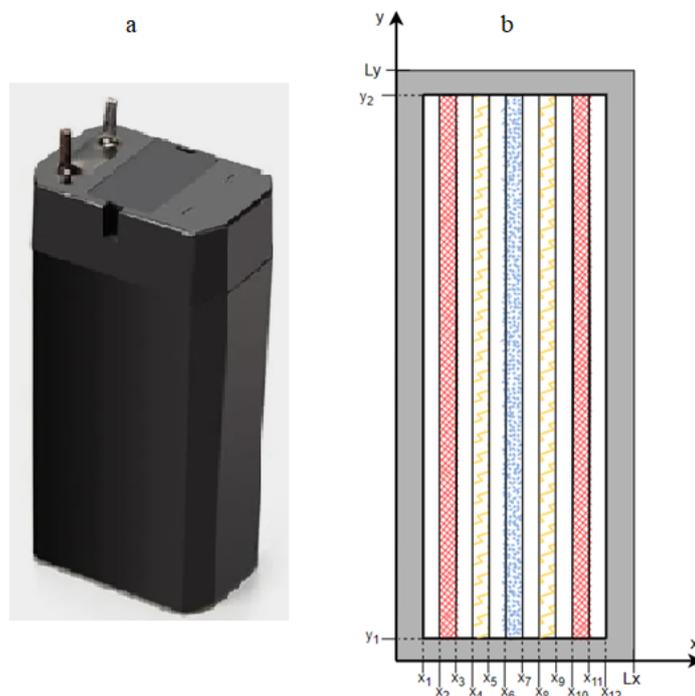
## АНАЛИЗ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА РАБОТЫ БАЗОВОГО ЭЛЕМЕНТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Е.В. Кравченко\*, Г.В. Кузнецов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Россия

\*e-mail: kevatp@tpu.ru

Электрохимическое хранение электрической энергии является наиболее перспективным направлением для развития крупных систем накопления энергии [1]. Цель работы заключается в численном анализе теплового состояния базового элемента электрохимического источника тока с применением электротермической модели в двумерной постановке для типичных условий эксплуатации. Решалась задача теплопереноса в базовом элементе аккумуляторной батареи (АКБ) (рис.1), по внешнему контуру которого осуществляется теплоотвод в воздух, заполняющий зазоры между базовыми элементами, в режиме естественной конвекции. На внешних границах области решения (базового элемента) задавались граничные условия третьего рода.



**Рисунок 1.** Внешний вид (а) базового элемента типичного электрохимического аккумулятора и область решения (б) задачи моделирования температурных полей в базовом элементе свинцово-кислотной аккумуляторной батареи: ■ – корпус; □ – электролит; ▨ – катод; ▩ – сепаратор; ▭ – анод.



Математическая модель теплопереноса в базовом элементе (рис. 1) представляет собой систему дифференциальных уравнений теплопроводности:

$$C_i(x, y) \cdot \rho(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_i(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_i(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial y} \right), \quad (1)$$

$$0 < x < x_1, y_1 < y < y_2, i=1;$$

$$x_{12} < x < L_x, y_1 < y < y_2, i=13;$$

$$0 < x < L_x, y_2 < y < L_y, i=14;$$

$$0 < x < L_x, 0 < y < y_1, i=15.$$

$$C_i(x, y) \cdot \rho_i(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_i(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_i(x, y) \frac{\partial T_i}{\partial y} \right) + Q_{\text{дисс}}(t, x, y), \quad (2)$$

$$x_1 < x < x_2, y_1 < y < y_2, i=2;$$

$$x_2 < x < x_3, y_1 < y < y_2, i=3;$$

$$x_3 < x < x_4, y_1 < y < y_2, i=4;$$

$$x_4 < x < x_5, y_1 < y < y_2, i=5;$$

$$x_5 < x < x_6, y_1 < y < y_2, i=6;$$

$$x_6 < x < x_7, y_1 < y < y_2, i=7;$$

$$x_7 < x < x_8, y_1 < y < y_2, i=8;$$

$$x_8 < x < x_9, y_1 < y < y_2, i=9$$

$$x_9 < x < x_{10}, y_1 < y < y_2, i=10;$$

$$x_{10} < x < x_{11}, y_1 < y < y_2, i=11$$

$$x_{11} < x < x_{12}, y_1 < y < y_2, i=12.$$

где:  $C_i$  – удельная теплоемкость;  $\rho_i$  – плотность;  $T_i$  – температура;  $t$  – время;  $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности;  $Q_{\text{дисс}}$  – необратимые тепловые потери в элементах электрохимической системы при ОВР («заряд/разряд»);  $x, y$  – координаты;  $i$  – номер области.

При задании начальных условий считалось, что температура в начальный момент времени распределена равномерно:

$$T_i(x, y) = T_0, \quad (3)$$

где:  $T_0$  – начальная температура.



В граничных условиях на внешних границах базового элемента учитывался теплообмен с воздухом при температуре воздуха ( $T_B$ ) в режиме свободной конвекции:

$$x = 0, y \in [0; L_y]: -\lambda_i \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x} = \alpha \cdot (T_i - T_B), \quad (4)$$

$$x = L_x, y \in [0; L_y]: \lambda_i \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x} = \alpha \cdot (T_i - T_B), \quad (5)$$

$$y = 0, x \in [0; L_x]: -\lambda_i \cdot \frac{\partial T_i}{\partial y} = \alpha \cdot (T_i - T_B), \quad (6)$$

$$x = L_y, x \in [0; L_x]: \lambda_i \cdot \frac{\partial T_i}{\partial y} = \alpha \cdot (T_i - T_B) \quad (7)$$

где:  $\alpha$ –коэффициент конвективного теплообмена корпуса базового элемента с внешней средой;  $T_B$ – температура воздуха в зазоре между базовыми элементами.

На границах между элементами приняты граничные условия 4-го рода (табл. 1).

**Таблица 1.** Граничные условия для системы дифференциальных уравнений (1) – (2).

Краевые условия	Границы области решения	Краевые условия	Границы области решения
$T_1(x_1, L_y) = T_2(x_1, L_y)$ $-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big _{x=x_1} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big _{x=x_1}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_1$	$T_7(x_7, L_y) = T_8(x_7, L_y)$ $-\lambda_7 \frac{\partial T_7}{\partial x} \Big _{x=x_7} = -\lambda_8 \frac{\partial T_8}{\partial x} \Big _{x=x_7}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_7$
$T_2(x_2, L_y) = T_3(x_2, L_y)$ $-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big _{x=x_2} = -\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} \Big _{x=x_2}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_2$	$T_8(x_8, L_y) = T_9(x_8, L_y)$ $-\lambda_8 \frac{\partial T_8}{\partial x} \Big _{x=x_8} = -\lambda_9 \frac{\partial T_9}{\partial x} \Big _{x=x_8}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_8$
$T_3(x_3, L_y) = T_4(x_3, L_y)$ $-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} \Big _{x=x_3} = -\lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial x} \Big _{x=x_3}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_3$	$T_9(x_9, L_y) = T_{10}(x_9, L_y)$ $-\lambda_9 \frac{\partial T_9}{\partial x} \Big _{x=x_9} = -\lambda_{10} \frac{\partial T_{10}}{\partial x} \Big _{x=x_9}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_9$
$T_4(x_4, L_y) = T_5(x_4, L_y)$ $-\lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial x} \Big _{x=x_4} = -\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial x} \Big _{x=x_4}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_4$	$T_{10}(x_{10}, L_y) = T_{11}(x_{10}, L_y)$ $-\lambda_{10} \frac{\partial T_{10}}{\partial x} \Big _{x=x_{10}} = -\lambda_{11} \frac{\partial T_{11}}{\partial x} \Big _{x=x_{10}}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_{10}$
$T_5(x_5, L_y) = T_6(x_5, L_y)$ $-\lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial x} \Big _{x=x_5} = -\lambda_6 \frac{\partial T_6}{\partial x} \Big _{x=x_5}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_5$	$T_{11}(x_{11}, L_y) = T_{12}(x_{11}, L_y)$ $-\lambda_{11} \frac{\partial T_{11}}{\partial x} \Big _{x=x_{11}} = -\lambda_{12} \frac{\partial T_{12}}{\partial x} \Big _{x=x_{11}}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_{11}$
$T_6(x_6, L_y) = T_7(x_6, L_y)$ $-\lambda_6 \frac{\partial T_6}{\partial x} \Big _{x=x_6} = -\lambda_7 \frac{\partial T_7}{\partial x} \Big _{x=x_6}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_6$	$T_{12}(x_{12}, L_y) = T_{13}(x_{12}, L_y)$ $-\lambda_{12} \frac{\partial T_{12}}{\partial x} \Big _{x=x_{12}} = -\lambda_{13} \frac{\partial T_{13}}{\partial x} \Big _{x=x_{12}}$	$y_1 < y < y_2$ $x=x_{12}$

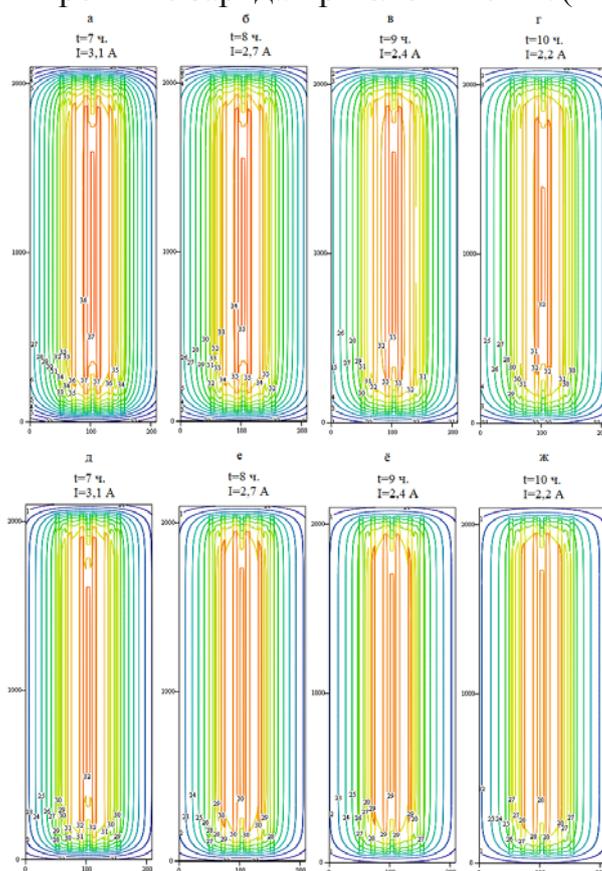


Тепловая энергия ( $Q_{\text{дисс}}$ ), выделяемая при «заряде/разряде», представляет собой сумму тепловых эффектов процессов изменения термодинамической энтропии (обратимая составляющая) и необратимого вклада [2].

$$Q_{\text{дисс}} = I \cdot (U_H - U) - I \left( T_i \cdot \frac{dU_H}{dT_i} \right) \quad (8)$$

где:  $I$  – ток заряда/разряда в Амперах;  $U_H$  – номинальное напряжение базового элемента [В];  $U$  – напряжение заряда/разряда [В];  $T_i$  – температура  $i$ - области базового элемента [°C].

Очевидно, что для обеспечения непрерывной работы даже относительно малых по мощности (единицы МВт) потребителей электрической энергии может понадобиться значительное количество базовых элементов АКБ, поэтому необходимо оценить предельные условия их работы при отводе тепла с внешних поверхностей этих элементов в режиме естественной конвекции. На рисунке 2 представлены результаты моделирования теплового состояния элемента свинцово-кислотной батареи в режиме заряда при  $\alpha=5$  и  $10$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) и  $T_{\text{в}}=30$  °C



**Рисунок 2.** Изотермы базового элемента типичной свинцово-кислотной аккумуляторной батареи при  $T_{\text{в}}=30$  °C: а,б,в,г – при  $\alpha=5$  Вт/(м<sup>2</sup>·К); д,е,ё,ж – при  $\alpha=10$  Вт/(м<sup>2</sup>·К).



Вывод: в результате диссипации энергии тепло по базовому элементу распределено неравномерно. При этом перепад температур составляет до 10 и 15 °С по оси ОУ и ОХ, соответственно. Метод электротермического моделирования позволяет оценивать тепловой режим работы базовых элементов электрохимических накопителей электрической энергии.

#### Список литературы

1. *Кравченко Е.В.* // Компетентность, 2023, № 1. С. 33–38.
2. *Kuznetsov G.V., Kravchenko E.V.* // Journal of Energy Storage. 2023. V. 65. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107384>.



УДК 544.643.076.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА NiO/C В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

А.М. Леонова\*, Н.М. Леонова, О.А. Баширов, А.В. Суздальцев  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
\*e-mail: [Leonovanastya@mail.ru](mailto:Leonovanastya@mail.ru)

Литий-ионные источники тока (ЛИИТ) широко используются в качестве источника хранения энергии для портативных приборов и электротранспорта [1]. На сегодняшний день основным анодным материалом ЛИИТ является графит, относительно низкая емкость (теоретическая  $\sim 372$  мАч/г) [2] которого не позволяет применять источники на его основе в современных устройствах с повышенной мощностью и энергопотреблением. В связи с этим ведется поиск материалов с большей емкостью.

Одними из перспективных являются анодные материалы на основе переходных металлов [2]. В частности, NiO обладает высокой теоретической емкостью ( $\sim 718$  мАч/г) [1], широко распространен в природе и имеет низкую стоимость. В отличие от графита для NiO характерно значительное объемное расширение, которое может быть нивелировано за счет использования композитных анодов с субмикронным или наноразмерным NiO.

В данной работе синтезирован субмикронный порошок NiO и исследовано его электрохимическое поведение при многократном циклировании в составе композитного анодного материала NiO/C.

Порошок NiO синтезировали путем термического разложения  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 часов на воздухе. В результате были получены сферические частицы NiO диаметром 400-600 нм (Рис. 1). Для изготовления анодов ЛИИТ полученный порошок наносили на стальные токоподводы в составе суспензий (мас.%):

80 NiO, 10 углерод, 10 PVdF-NMP;

75 NiO, 15 углерод, 10 PVdF-NMP.

Далее образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при  $120^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Сборку ячейки ЛИИТ проводили в перчаточном боксе в инертной атмосфере ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  ppm). В качестве рабочего электрода использовали нанесенную пасту с NiO, вспомогательным электродом и электродом сравнения служила литиевая фольга. Все электроды были разделены сепаратором и плотно помещены в ячейку. Далее заливали 1 мл электролита  $\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC-DEC}$ .

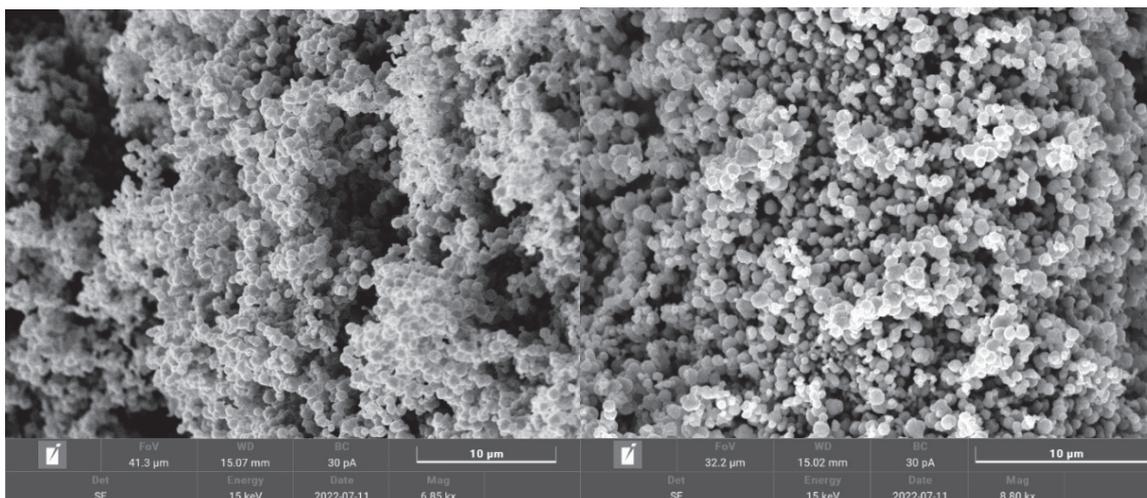
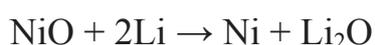


Рисунок 1. Микрофотографии порошка NiO.

Для изучения исследуемых материалов была проведена серия тестов, включающая циклическую вольтамперометрию (ЦВА) при скорости сканирования 0,1 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0,01 до 3 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) и циклирование в гальваностатическом режиме постоянным током  $\text{C}/10$ . Заряд проводили до 0,01 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), разряд – до 3 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Результаты типичных измерений приведены на Рис. 2. В процессе первого разряда происходит ряд необратимых реакций, связанных с разложением электролита и образованием слоя SEI, что приводит к большой начальной необратимой емкости и низкой кулоновской эффективности. Оба образца имеют схожее поведение. При первом катодном сканировании (Рис. 2а и 2в) наблюдается пик при 0,56 В, соответствующий восстановлению NiO до Ni [3]:

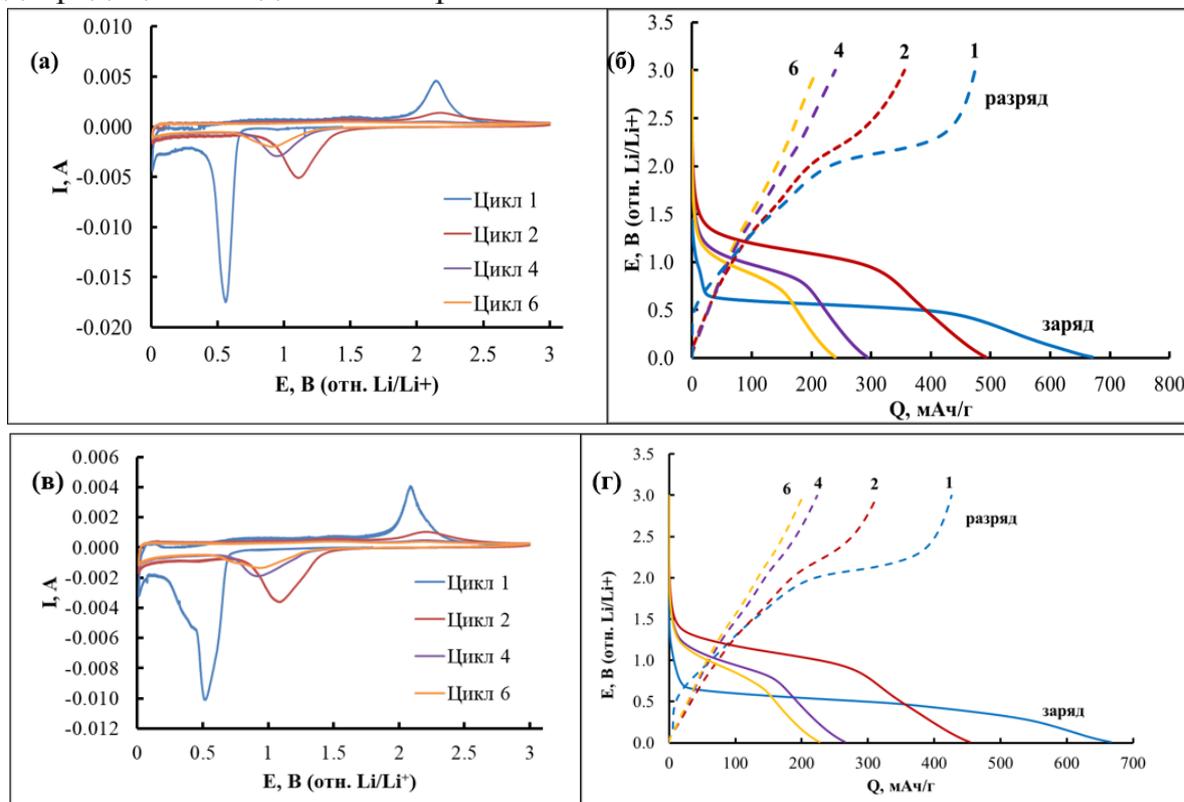


Образование аморфных пленок  $\text{Li}_2\text{O}$  и SEI может привести к необратимой потере емкости. Анодный пик присутствует при напряжении около 2,18, что соответствует обратимому окислению Ni до NiO и разложению  $\text{Li}_2\text{O}$  до лития и кислорода. На последующих циклах наблюдаются сдвиги катодных/анодных пиков у обоих образцов. Это связано с резким увеличением расхода лития или изменением морфологии образцов во время первого литирования.

На рис. 2б и 2д показаны первые шесть зарядно-разрядных характеристик образцов. На первом цикле разрядное плато фиксируется при 0,56 В, что объясняется восстановлением NiO до Ni, образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  и слоя SEI. Зарядное плато около 2,18 В представляет собой окисление Ni до NiO, восстановление  $\text{Li}_2\text{O}$  до Li. Механизм согласуется с результатами ЦВА, представленной на рис. 2а и 2в. При 1 цикле емкость образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) составила 474 и



426 мАч/г, кулоновская эффективность – 70 и 64%, соответственно. При последующих 5 циклированиях для обоих образцов наблюдается снижение емкости, указывающее на изменение объема NiO и деградацию анодного материала.



**Рисунок 2.** Первые 6 циклов ЦВА при скорости сканирования 0,1 мВ/с образцов NiO (80-10-10) (а) и NiO (75-15-10) (в) и гальваностатические зарядно-разрядные кривые образцов NiO (80-10-10) (б) и NiO (75-15-10) (д).

На Рис. 3 приведено изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) в ходе дальнейшего многократного циклирования. Для обоих образцов наблюдается постепенный рост емкости до 267 мАч/г (NiO (80-10-10)) и 282 мАч/г (NiO (75-15-10)), при этом кулоновская эффективность составляет 99-100%. Улучшение характеристик можно объяснить следующими причинами:

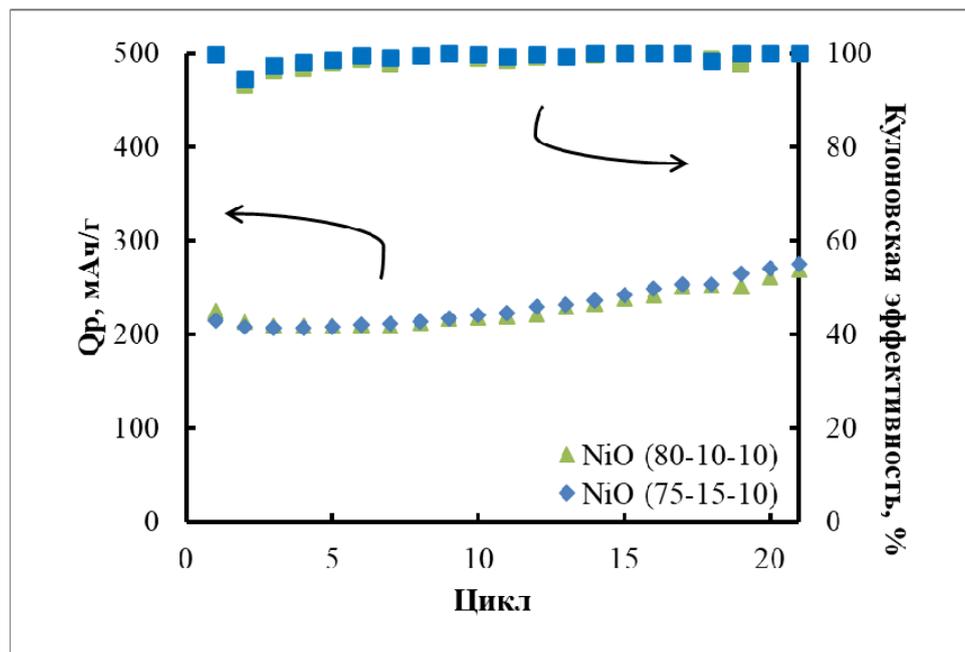
- присутствие графита в аноде обеспечивает достаточное пространство для изменения объема частиц NiO, а также препятствует образованию слоя SEI на субмикронных частицах NiO [4];
- литирование приводит к разрушению частиц NiO и образованию нестехиометрических соединений типа  $Li_xNi_yO_z$ , которые обеспечивают повышение проводимости анодного материала.

Для уточнения процессов, протекающих в анодном материале NiO/C при литировании и делиитировании, по окончании



электрохимических исследований будет изучена морфология порошка NiO.

В целом можно отметить принципиальную возможность использования относительно дешевых в изготовлении композитных материалов NiO/C в составе литий-ионного источника тока.



**Рисунок 3.** Циклические свойства и кулоновская эффективность образцов NiO (80-10-10) и NiO (75-15-10) при разрядном токе C/10.

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

### Список литературы

1. Wen W., Wu J.-M., Cao M.-H. // J. Mat. Chem. A. 2013. V. 1. P. 3881–3885.
2. Jiang S., Mao M., Pang M. et al // New carbon materials. 2023. V. 38. P. 356–365.
3. Liu X., Or S.-W., Jin C. et al // Carbon. 2013. V. 60. P. 215–220.
4. Siddiqui S.-E-T., Rahman Md. A., Kim J.-H. et al // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2930.



УДК 541.13

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

М.А. Машковцев<sup>1,2\*</sup>, Д.О. Поливода<sup>1,2</sup>, Р.М. Бастриков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: m.a.mashkovtcev@urfu.ru

Материалы на основе диоксида циркония входят в состав различной функциональной керамики, в том числе, стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония используется в качестве электролита и электродных материалов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных твердооксидных электролизеров, термобарьерных и термозащитных покрытий, механически стойкой, коррозионностойкой и биосовместимой керамики. Вследствие высокой температуры плавления, формирование изделий из материалов на основе диоксида циркония происходит преимущественно при использовании методов порошковой металлургии, аддитивных технологий, а также газотермического напыления. Особенности формирования конечных изделий при использовании описанных методов определяют необходимость использования узкодисперсных порошковых материалов различного размера. Помимо этого, важными требованиями, предъявляемыми к функциональным материалам на основе диоксида циркония, являются высокие удельная поверхность и пористость. Несмотря на многообразие существующих промышленных методов получения порошковых неорганических материалов, большинство из них не обеспечивают возможность получения гидроксосоединений с регулируемыми свойствами, в первую очередь, размером частиц, удельной поверхности и пористостью.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование процессов образования и агрегирования частиц гидратированного оксида циркония в условиях контролируемого двухструйного осаждения, а также осуществлена разработка на его основе новых подходов для получения функциональных порошковых материалов с улучшенными свойствами.



УДК 544

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
СТЕКЛОГЕРМЕТИКА ДЛЯ СБОРКИ СТЕКОВ ТОТЭ  
ПЛАНАРНОЙ КОНСТРУКЦИИ**

В.А. Никонорова<sup>1,2\*</sup>, М.В. Ерпалов<sup>1,2</sup>, А.В. Кучугуров<sup>1,2</sup>, Н.Т. Шардаков<sup>2</sup>,  
С.Г. Власова<sup>2</sup>, М.Ю. Горшков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.a.nikonorova@mail.ru

Герметики, имеющие в своей основе стеклянную матрицу, дешевы в изготовлении, демонстрируют приемлемую стабильность в окислительных и восстановительных средах, обладают хорошей адгезией и смачивающими свойствами наряду с высоким электрическим сопротивлением. Стекла характеризуются температурой стеклования ( $T_g$ ), выше которой происходит переход из хрупкого состояния в пластичное. При достижении температуры размягчения ( $T_s$ ) стекло склонно к выдавливанию из области соединения. Следовательно, при разработке состава стекла следует учитывать температуру стеклования и размягчения стекла.

Крайне важно, чтобы герметик имел температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), соответствующий ТКЛР компонентов, с которыми он контактирует. ТКЛР материала интерконнектора (сплав Crofer 22 АРU) находится в диапазоне  $(10,3-12,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , тогда как материал электролита (циркониевая керамика, стабилизированная оксидом иттрия) имеет ТКЛР, равный  $(10-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Таким образом, необходимо разработать состав с целевым диапазоном параметров  $T_g = (650-700)^\circ\text{C}$ ,  $T_s = (720-760)^\circ\text{C}$  и  $\text{ТКЛР} = (10,5-11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Для исследования в качестве базового, выбрано боросиликатное стекло Ф-123, в составе которого отсутствуют в заметных количествах оксиды щелочных металлов, а также оксиды-модификаторы, существенно понижающие температуру размягчения стекол и повышающие их электропроводность. Состав используемых сырьевых материалов представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав стекла Ф-123.

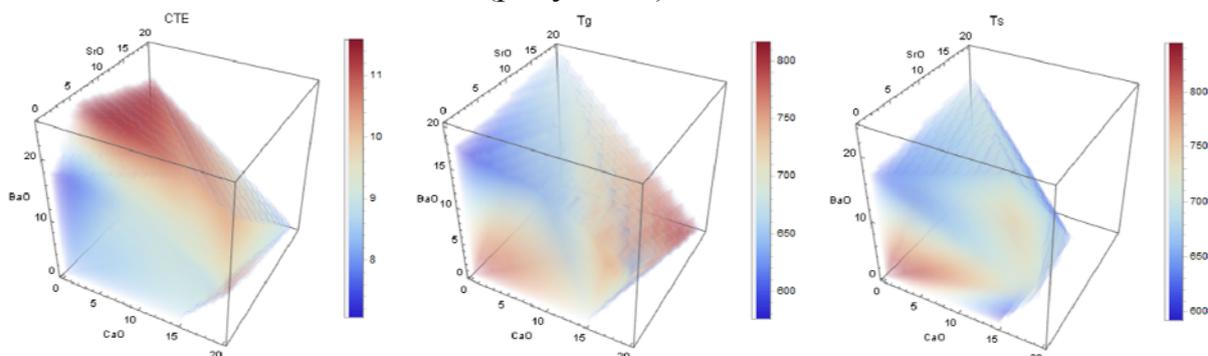
Название стекла	Содержание оксидов, мол. %					
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	BaO	ZnO
Ф-123	47,58	3,69	15,38	13,27	18,05	2,03



Для исследования свойств целевых показателей стеклогерметика применялись оптический dilatометр TA Instrument ODP 868 и механический dilatометр DIL 402C NETZSCH.

Выполненные исследования стекла Ф-123 показали, что стекло не соответствует необходимым целевым показателям, а именно, имеет низкий ТКЛР, что не позволяет получать плотную газонепроницаемую склейку с материалами интерконнектора и электролита, применяемыми в планарной конструкции ТОТЭ, поэтому необходимо модифицировать состав стекла Ф-123.

Для модифицирования состава Ф-123 проанализировано 269 составов стекол на основе публикаций SCOPUS и Web of Science за период до 2022 г. и построены цветовые карты зависимости ТКЛР, температуры стеклования и размягчения стекла от содержания оксидов щелочноземельных металлов (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Цветовые карты зависимости ТКЛР, температуры стеклования и размягчения от содержания CaO, BaO SrO.

Повышению ТКЛР способствует увеличение содержания оксидов щелочноземельных металлов. Наиболее выраженным является влияние бария. С увеличением содержания бария незначительно снижаются температуры стеклования и размягчения при увеличении ТКЛР.

Исходя из рисунка 1, предложена модифицировать стекло Ф-123 по схеме, представленной в таблице 2.

**Таблица 2.** Варьирование параметров стекла Ф-123.

№ п/п	Ba	Sr	Ca
1	+ 2,5 мол. %	0	0
2	+ 5 мол. %	0	0
3	+ 7,5 мол. %	0	0

Результаты исследований модифицированных стекол представлены в таблице 3.



Таблица 3. Результаты исследований модифицированных стекол.

№ п/п	Стекло	ТКЛР, $K^{-1}$	$T_g$ , $^{\circ}C$	$T_s$ , $^{\circ}C$
1	Ф-123	$10,00 \cdot 10^{-6}$	676	722
2	Ф-123-01	$10,67 \cdot 10^{-6}$	675	741
3	Ф-123-02	$10,91 \cdot 10^{-6}$	672	744
4	Ф-123-03	$10,90 \cdot 10^{-6}$	659	743

Полученные результаты показали, что увеличение содержания бария незначительно снижает температуры стеклования и размягчения при увеличении ТКЛР. Целевым показателям соответствуют стекла: Ф-123-01, Ф-123-02 и Ф-123-03.



УДК 544.63

## СТАБИЛЬНОСТЬ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Ю.А. Парасотченко<sup>1,\*</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: ustinova.iulia@urfu.ru

Получению различных по морфологии осадков кремния при помощи электролиза расплавов уделяется большое количество работ начиная с XX века. При этом внимание стабильности кремнийсодержащих ионов в расплавах с термически неустойчивым K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> практически не уделено [1, 2]. В данной работе была изучена стабильность ионов кремния в легкоплавких расплавах LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Стабильность кремнийсодержащих ионов исследовали методами вольтамперометрии и спектрального анализа при 554°C в расплавах:

- эвтектического состава LiCl-KCl-CsCl (30,3:15,3:54,4 мас.%) с добавкой 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>;

- LiCl-KCl-CsCl (8,7:9,8:81,5 мас.%) с пониженным содержанием LiCl и добавкой 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

Вольтамперограммы получали при скорости развёртки потенциала 0,1 В/с с интервалом времени 0,5-1 ч. Результаты измерений для расплава эвтектического состава приведены на рисунке 1. В ходе изотермической выдержки расплава наблюдали уменьшение плотности тока катодного пика (и концентрации электроактивных ионов) на протяжении всего эксперимента. Это может быть обусловлено как прямым термическим разложением K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> по реакциям [3-6]:



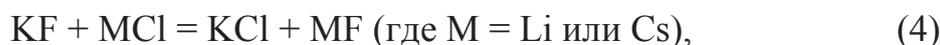
так и протеканием суммарной обменной реакции в расплавленном электролите, например:



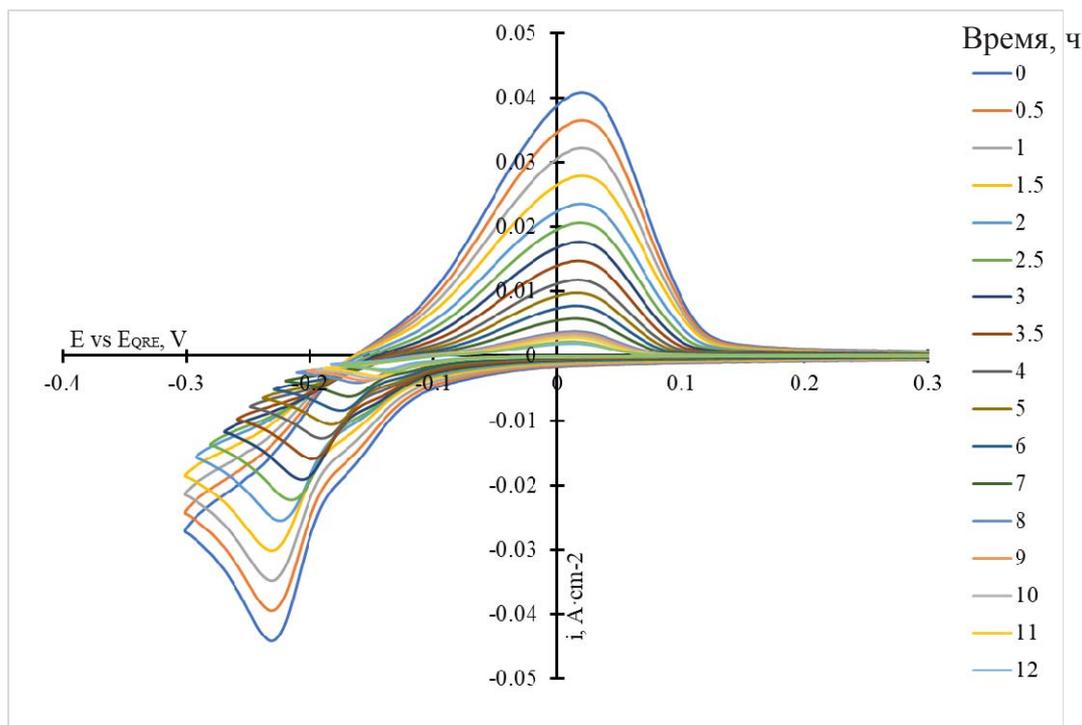
Относительно стабильное значение тока было зафиксировано только после 8 часов выдержки расплава, при этом концентрация снизилась практически до нуля (менее  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>). Такое возможно в условиях преобладания реакций (2) и/или (3), при этом доля реакции (2) должна быть незначительной. В противном случае приготовление расплавов с K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и электроосаждение кремния из них при температурах выше 500-525°C было бы затруднительным.



Поскольку скорость реакции (3) определяется константой равновесия:



можно предположить, что понижение активности LiCl и повышение активности CsCl в расплаве приведут к снижению прочности MF, смещению равновесия (4) влево и уменьшению скорости реакции (3).



**Рисунок 1.** Циклические вольтамперограммы в расплаве LiCl-KCl-CsCl (30,3:15,3:54,4 мас.%) + 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 0,1 В/с.

Для проверки этого предположения была исследована стабильность кремнийсодержащих ионов в расплаве с пониженным содержанием LiCl.

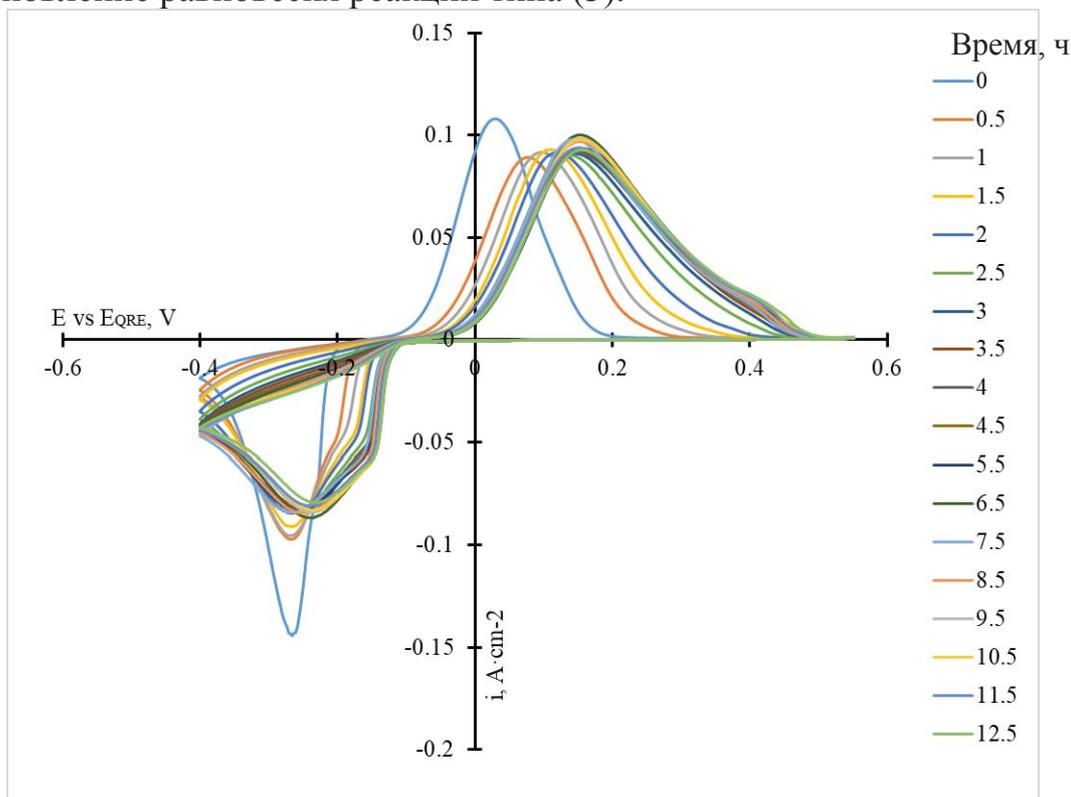
На рисунке 2 приведены циклические вольтамперограммы, из которых можно отметить, что в начальный момент времени величина пика катодной плотности тока имеет наибольшее значение. Через 0,5 ч значение  $i_p$  снизилось почти в 2 раза, после чего скорость уменьшения плотности тока замедлилась, и через 2 часа  $i_p$  стабилизировалась на значении  $82 \text{ mA cm}^{-2}$ , при этом по данным спектрального анализа концентрация кремния в расплаве составила 0,2 мас.%, а по расчётам из полученных вольтамперограмм –  $(3,12 \div 3,18) \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ .

Имея значения равновесной концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве и результаты вольтамперных измерений, были построены зависимости изменения концентрации во времени (рисунок 3а).

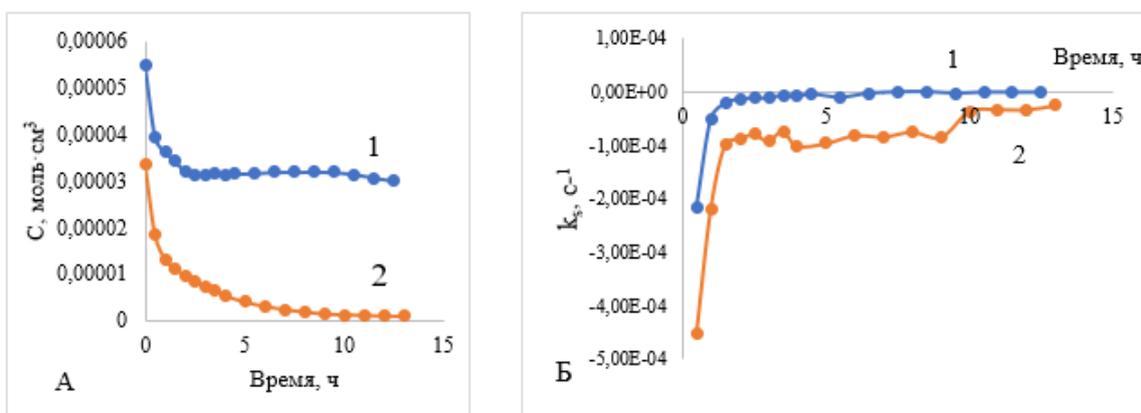
Резкое снижение концентрации для обоих расплавов на начальном этапе выдержки можно объяснить реакцией (3), скорость которой



превышает скорость реакций (1) и (2). При этом бóльшая концентрация кремнийсодержащей добавки в расплаве с пониженной долей LiCl по сравнению с расплавом на основе эвтектики и изменение тока пика во времени (реагирующее на изменение концентрации электроактивных ионов) указывает на значительный вклад катионного состава в установление равновесия реакции типа (3).



**Рисунок 2.** Циклические вольтамперограммы в расплаве LiCl-KCl-CsCl (8,7:9,8:81,5 мас.%) + 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 0,1 В/с.



**Рисунок 3.** (а) - Зависимость концентрации ионов кремния от времени выдержки расплава; (б) - Зависимость константы скорости химической реакции выделения SiF<sub>4</sub> от времени выдержки расплава. 1 - LiCl-KCl-CsCl (8,7:9,8:81,5 мас.%) + 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; 2 - LiCl-KCl-CsCl (30,3:15,3:54,4 мас.%) + 3 мас.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.



С учетом приведенной на рисунке 3а зависимости была оценена скорость ( $v$ ) и константа скорости ( $k$ ) разложения кремнийсодержащей добавки (рисунок 3б). Для этого использовали выражения для химической реакции первого порядка:

$$U = \frac{(c_2 - c_1)}{(t_2 - t_1)}; k = \frac{v}{c} \quad (5)$$

где  $c_1$  – концентрация кремния в начальный момент времени ( $t_1$ ), моль·см<sup>-3</sup>;  $c_2$  – концентрация кремния в конечный момент времени ( $t_2$ ), моль·см<sup>-3</sup>.

Значения констант скорости химической реакции, приведенные на рисунке 3б, для двух разных экспериментов отличаются на 2 порядка. В случае большего содержания LiCl расплаве она выше, как уже было указано ранее, из-за протекания обменной реакции в расплаве с образованием LiF и SiF<sub>4</sub>.

Таким образом, для получения кремния электролизом расплава LiCl-KCl-CsCl с добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> рекомендуется снижать в нем содержание LiCl. Однако, уменьшение доли ионов лития в расплаве неизбежно приводит к увеличению рабочей температуры.

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

### Список литературы

1. *Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M. et al.* Fluoroacidity evaluation in molten salts. 2011. *Electrochim. Acta*. V. 56(14). P. 5022–5027.
2. *Ustinova Yu., Pavlenko O., Gevel T. et al.* Electrodeposition of Silicon from the Low-Melting LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2022. V. 169(3). 032506.
3. *Bieber A.L., Massot L., Gibularo M. et al* // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 62. P. 282–289.
4. *Yasuda K., Maeda K., Hagiwara R. et al* // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164(2). D67.
5. *Stodolski R., Kolditz L.* // *J. Fluorine Chem.* 1985. V. 29, P. 73.
6. *Isakov A.V., Khudorozhkova A.O., Vovkotrub E.G. et al* // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. V. 2021(8). P. 937-945.



УДК 620.19

### КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ В СИСТЕМЕ Bi-Li

А.И. Трубченинова\*, А.В. Абрамов, Р.Р. Алимгулов, И.Б. Половов

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: atrubcheninova@gmail.com

Жидкие металлы могут быть использованы для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и в настоящее время проводится широкий комплекс исследований перспективных способов переработки ОЯТ с использованием жидкометаллических сред [1], в частности восстановительная экстракция ионов *d*- и *f*-металлов на висмуте в присутствии металлического лития. Для организации такого процесса требуется подобрать такие конструкционные материалы, которые будут стойкими в системе жидкого висмута в присутствии добавок лития.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионной стойкости сталей (12X13, 12X18H10T, 06XH28МДТ, SS 316L) в жидкой системе Bi-Li (5 мол.%).

По убыли массы образцов рассчитывали скорость коррозии сталей (гравиметрический метод). Дополнительно определяли скорости коррозии материалов по содержанию продуктов коррозии в металлическом сплаве Bi-Li (химический метод).

Скорости коррозии, определенные гравиметрическим методом, были в несколько раз ниже скоростей коррозии, рассчитанных химическим методом. Это несоответствие было вызвано смачиванием висмута поверхности материалов; остаточные количества висмута не позволяли корректно определить потерю массы образцов гравиметрическим методом. Данный эффект очень распространен и был отмечен в других исследованиях коррозионных процессов, проведенных в жидком висмуте [2–9]. В результате этого в ряде случаев отказывались от использования гравиметрического метода определения скорости коррозии в жидком висмуте [2, 3]. Однако в большинстве случаев использовались различные методы удаления остаточного висмута с поверхности образцов, в том числе выдерживание образцов в горячем силиконовом масле [4, 5], горячем глицерине [6, 7]; испарение висмута при повышенных температурах; обработка образцов в кислых растворах [4, 8, 9].

В настоящей работе образцы исследуемых материалов после коррозионных испытаний отделяли от сплава Bi-Li, отгоняли в вакууме остатки висмута, промывали и определяли их потерю массы. Концентрацию продуктов коррозии в образцах сплава Bi-Li определяли методами оптико-эмиссионной спектроскопии (ICP-OES) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF).



Было установлено, что при длительном контакте (100 часов) исследуемых сталей с жидким висмутом происходит избирательное вытравливание никеля из объема образцов данных материалов. Наблюдаемый процесс объясняется тем, что никель, являясь легирующим компонентом исследуемых сталей, способен образовывать два интерметаллических соединения с висмутом посредством перитектических реакций:  $\text{BiNi}$  (78,08 мас. % Bi) при 654 °С и  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (91,44 мас. % Bi) при 469 °С [10].

Однако, помимо вытравливания никеля для всех типов сталей отмечено также вытравливание железа и хрома, что нехарактерно для сред с жидким висмутом, т.к. растворимость хрома в данной среде крайне низкая.

### Список литературы

1. International Atomic Energy Agency. Spent Fuel Reprocessing Options; IAEA-TECDOC-CD-1587 IAEA: Vienna, Austria, 2009.
2. Reed E.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37, P. 146–152.
3. Yamaki E., Ginestar K., Martinelli L. // Corros. Sci. 2011, V. 53, P. 3075–3085.
4. Martín-Muñoz F.J.; Soler-Crespo L.; Gómez-Briceño D. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 416. P. 87–93.
5. Kurata Y., Sato H., Yokota H. et al // Jpn. Inst. Metals. Mater. Trans. 2011. V. 52. P. 1033–1040.
6. Barbier F., Rusanov A. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 296. P. 231–236.
7. Mueller G. et al. ASM International: Materials Park, OH, USA. 2004.
8. Dömstedt P., Lundberg M., Szakalos P. // Oxid. Met. 2019. V. 91. P. 511–524.
9. Das C., Kishore R., Fotedar R. // Trans. Indian Inst. Met. 2011. V. 64, P. 417–423.
10. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. М.: Машиностроение, 1996.



УДК 538.93

## НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ В РОССИИ

А.Б. Ярославцев<sup>1,2</sup>, И.А. Стенина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО ТВЭЛ, Москва, Россия

\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

В последние годы основными тенденциями развития мировой энергетики являются энергосбережение и переход к использованию возобновляемых источников энергии, что обусловлено озабоченностью человечества ухудшением экологической ситуации и угрозой глобального потепления. Причем, если отмеченная статистикой приостановка роста энергопотребления скорее была временной и связанной с пандемией, то тенденция на декарбонизацию мировой экономики является устойчивой и стимулируется изменением мирового законодательства [1]. Несмотря на изменение геополитической ситуации, Россия также готовится к этому изменению, подтверждением чего является принятие программы развития водородной энергетики и начало строительства заводов по производству литий-ионных аккумуляторов ООО «РЭНЕРА» (ГК Росатом).

К сожалению, большинство развитых регионов России не обладает достаточным потенциалом для перехода на солнечную энергетику, но возможность развития ветроэнергетики в большинстве регионов очевидна. Кроме того, Россия является одним из лидеров в использовании гидроэлектростанций и атомной энергетики. Однако большинство из этих источников энергии отличается неравномерностью. Еще более неравномерным является потребление энергии. В связи с этим академик Легасов уже в конце прошлого века предложил идею производства водорода в «провальные» часы работы атомных электростанций, когда вырабатываемая ими электроэнергия оказывается невостребованной. Такой подход является оптимальным для погашения сезонной неравномерности производства и потребления энергии. За прошедшее с этого момента время бурно развивались и литий-ионные аккумуляторы, которые в настоящее время стали безраздельно господствовать на рынке энергоснабжения портативной электроники и переносного инструмента. Сейчас особенно остро поднимается вопрос и о внедрении накопителей в большую энергетику. На этом фоне резко возрастают цены на литий, запасы которого на Земле достаточно скудны. Поэтому идет интенсивный поиск альтернативы и большая часть исследователей сходится на том, что на смену литиевым должны прийти натрий-ионные аккумуляторы [2]. Именно это направление по общему мнению считается наиболее



перспективным среди пост-литиевых технологий. В то же время значительное внимание уделяется поиску материалов для калий – и магний-ионных аккумуляторов.

Однако пока эти работы проводятся скорее с расчетом на не самое близкое будущее. А уже сейчас необходима разработка высокоэффективных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов с высокой мощностью, сохраняющих достаточно высокую емкость при заряде и разряде при высокой плотности тока, высокую работоспособность при высоких и при низких температурах, а также обеспечивающих высокую безопасность аккумуляторов в целом [3]. Литий-ионные аккумуляторы характеризуются рекордно высокой плотностью запасенной энергии как на единицу массы, так и на единицу объема и от этих преимуществ также не стоит отказываться. Критичным для таких устройств является разработка катодных материалов с высокой мощностью, среди которых доминируют смешанные оксиды, обогащенные никелем и фосфат лития-железа. В то же время ведется и поиск высокочемких и стабильных анодных материалов, среди которых наиболее перспективными считаются композиты на основе кремния и аноды из металлического лития. Возможность использования последних во многом связывают с переходом к использованию твердых (керамических или полимерных) электролитов [4,5].

В отличие от металл-ионных аккумуляторов, топливные элементы можно рассматривать не только в качестве накопителя энергии (в паре с электролизером – водородный цикл), но и как источник энергии, в том числе, если в качестве топлива используются продукты переработки биомассы (биоспирты, биогаз), – как возобновляемый источник энергии [6]. В то же время в мировой практике сейчас доминирует сравнительно дешевый водород, полученный конверсией метана, производство которого сопряжено со значительными выбросами оксидов углерода. С учетом того, что переход к возобновляемой и водородной энергетике стимулируется именно снижением так называемого «углеродного следа», использование такого водорода представляется нецелесообразным. Считается, что уже в ближайшем будущем в топливных элементах будет преимущественно использоваться зеленый водород, производство которого основано на электролизе водных растворов или водяного пара [6]. Электролизеры и топливные элементы на основе пористых керамических мембран являются одним из наиболее известных продуктов концерна Росатом в области неатомных источников энергии.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ, грант 23-19-00642.*



### Список литературы

1. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2021, Т. 11. С. 283-303
2. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б.// Электрохимия, 2018, Т. 54. С.131–174.
3. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V. // Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology 2019. P. 165-206.
4. Voropaeva D.Y., Safronova E.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Comm. 2022, V. 32. P. 287-297.
5. Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavtsev A.// Batteries 2023. V.9. N59.
6. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.// Rus.Chem.Rev. 2021. V.90. P. 627-643.



УДК 538.93

**МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ  
МНОГОИОННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

А.Б. Ярославцев<sup>1,2</sup>, Д.В. Голубенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО ТВЭЛ, Москва, Россия

\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

На данный момент общий объем водных ресурсов составляет 1,4 миллиарда кубических километров, но около трех миллиардов людей страдают от недостатка чистой воды. В связи с этим, очистка воды является одной из главных проблем, стоящих перед человечеством. Развитие технологий очистки воды становится все более значимым в свете истощения запасов сырья. Сегодня многие ценные компоненты содержатся в морских и промышленных стоках, а также в бытовых стоках, поэтому их очистка является одной из главных проблем, которые необходимо решить [1,2]. Хотя наиболее распространенными технологиями очистки являются баромембранные, они не могут обеспечить получение высококонцентрированных растворов, пригодных для утилизации или переработки. В связи с этим возникает необходимость их дальнейшего концентрирования с использованием электродиализа с извлечением ценных компонентов [3].

В современной промышленности и ресурсосберегающих технологиях разделение ионов является критически важным процессом. Хотя такие методы, как химическое осаждение, селективная сорбция и экстракция, эффективны, они могут привести к образованию сильноминерализованных стоков и созданию экологических проблем при использовании реагентов для разделения и регенерации ионитов и сорбентов. В связи с этим мембранные технологии, которые обеспечивают непрерывное разделение ионов с меньшими потерями и энергозатратами, представляются более экологически безопасными и имеют больший потенциал для практического использования. Особенно важным является использование мембранных технологий для разделения пар ионов, таких как  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+/\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ , что позволяет получать литий высокой чистоты из рассолов соляных озер и морской воды [4,5]. Также мембранные процессы могут быть использованы для извлечения тяжелых и редкоземельных металлов из сточных вод, уменьшения жесткости воды и предотвращения образования накипи на трубах при производстве питьевой воды.

Мембранные технологии являются безопасным и эффективным способом разделения ионов в промышленности и ресурсосберегающих



технологиях. Для этого требуются мембранные материалы, которые обладают высокой селективностью к переносу ионов с различной величиной заряда и электронной конфигурацией, а также высокой скоростью массопереноса и устойчивости к фаулингу [6]. Поиск новых ионообменных мембран проводится постоянно, однако более перспективным является модификация уже существующих мембран для улучшения их транспортных свойств, селективности и стабильности. Идея модификации поверхности мембран, позволяющей варьировать свойства получаемого материала в широком диапазоне при минимальных затратах, является наиболее привлекательной. Проводятся работы, направленные на поиск путей модификации поверхности как катионо-, так и анионообменных мембран для придания им улучшенных транспортных свойств, повышения стабильности и селективности. В частности, хорошо себя зарекомендовали методы синтеза неорганических частиц в системе пор и каналов [7–10]. Такие частицы влияют на ионный транспорт, повышая эффективность разделения ионов. Весьма перспективными представляются работы по синтезу высокоселективных мембран на основе радиационно-привитых сополимеров, которые показали высокую эффективность разделения одно и двухзарядных анионов [11,12]. Полученные мембранные материалы исследуются как в традиционных установках для электродиализа, так и в разрабатываемой в данном проекте установке для асимметричного селективного электродиализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 23-43-00138.*

## Список литературы

1. Arana Juve J.M., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.// Chem. Eng. J. 2022. V.435. N134857.
2. Frioui S., Oumeddour R., Lacour S.// Separation Purification Technol. 2017. V.174. P.264–274.
3. Drioli E., Cassano A.// Clean Technol. 2023. V.5. P.274–296.
4. Kumar A., Naidu G., Fukuda H., Du F., Vigneswaran S., Drioli E., Lienhard J.H.// ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V.9. P.7704–7712.
5. Costa C.M., Lee Y.-H., Kim J.-H., Lee S.-Y., Lanceros-Méndez S.// Energy Storage Mater. 2019. V.22. P.346–375.
6. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.// Internat. J. Molecular Sci. 2020. V.21. N5517.
7. Stenina I.A., Yurova P.A., Novak L., Achoh A.R., Zabolotsky V. I., Yaroslavtsev A.B.// Colloid Polym. Sci. 2021. V.299. P.719–728.
8. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavtsev A.B.// Desalination 2022. V.531. N115719.



9. *Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.*// J. Membrane Sci. 2018. V.563. P.777–784.
10. *Manin A.D., Golubenko D.V., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B.*// Mendeleev Comm. 2023. V.33. P.365–367.
11. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.*// J. Membrane Sci. 2021. V.635. N119466.
12. *Golubenko D., Yaroslavtsev A.*// J. Membrane Sci. 2020. V.612. N118408.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Majewski A.J., 206  
Абакумова Е.В., 219  
Абдурахимова Р.К., 145  
Абрамов А.В., 233, 269  
Абрамова К.А., 14  
Акопян М.Т., 212, 226  
Алексеева О.К., 138, 248  
Алексеенко А.А., 97, 123, 133, 204  
Алиев А.Ш., 107, 189  
Алимгулов Р.Р., 233, 269  
Алчагиров Б.Б., 237  
Ананьев М.В., 223  
Анимица И.Е., 217, 219  
Антипов Е.В., 242  
Антонова Е.П., 154, 158  
Архипов П.А., 11  
Архипов С.П., 11  
Аскарова Л.Х., 192, 200  
Астравух Я., 97  
Байчурун Р.И., 184  
Бастриков Р.М., 261  
Бахия Т., 163  
Баширов О.А., 180, 220, 257  
Баян Ю.А., 97, 123, 204  
Бедарькова А.О., 217, 219  
Бекулова Д.В., 102  
Беленов С.В., 105  
Беликов С.В., 233  
Белова К.Г., 217  
Белова К.Ю., 33  
Беляков С.А., 154  
Беспалко Ю.Н., 148  
Богданович Н.М., 158, 192  
Винокуров С.Е., 33  
Власова С.Г., 262  
Вовкотруб Э.Г., 206  
Волкович В.А., 46, 85, 90, 210, 233  
Воробьев А.С., 14  
Воробьева Е.А., 138  
Галашев А.Е., 14  
Гевел Т.А., 180, 220  
Гезалян Л.В., 69  
Герасимова И.А., 105  
Голоднова А.И., 243  
Голосов О.А., 42  
Голубенко Д.В., 274  
Гордеев Е.В., 154, 158  
Гордеева М.А., 150  
Горелов В.П., 172  
Горшков М.Ю., 262  
Гусейнова Р.Г., 107  
Гутерман В.Е., 97, 204  
Давлетбаев К., 219  
Дедюхин А.Е., 38  
Джавадова С.П., 189  
Джафарова С.Ф., 189  
Дмитриенко В.П., 237  
Егорова А.В., 217  
Еремеев Н.Ф., 148  
Ерженков М.В., 19, 66  
Ерпалов М.В., 243, 262  
Жиляков А.Ю., 233  
Жужгов А.В., 161  
Жук С.И., 180  
Зайков Ю.П., 11, 14, 19, 30, 42, 51, 54, 66, 220, 265  
Засыпкина А.А., 110, 138  
Захаров Д.М., 206, 223  
Звонарева И.А., 212, 226  
Зейналова А.О., 107  
Зяблов А.В., 184  
Иванов А.Б., 210  
Иванов В.А., 46  
Иванова А.Г., 184  
Иванова Н.А., 110, 138, 248  
Иванова Ю.А., 161  
Исмагилов З.Р., 130  
Исупова Л.А., 161  
Канаметова О.Х., 237  
Карацукова Р.Х., 102, 115  
Каримов К.Р., 51, 57  
Карпов В.В., 24  
Карфидов Э.А., 38, 42, 57  
Катаев А.А., 81  
Кащеев В.А., 28  
Керженцев М.А., 130  
Кесикопулос В.А., 30  
Киселев Г.Р., 119  
Кислый В.А., 64  
Коврова А.И., 172  
Кожокарь Е.Л., 97  
Кононенко Н.А., 166  
Коробейников М.В., 148  
Королева М.С., 169  
Кощеева А.М., 69  
Кравченко Е.В., 252

Краснов А.Г., 169  
Краснопеева Е.Л., 184  
Кригер Т.А., 148  
Крылосов А.В., 177  
Кузнецов Г.В., 252  
Кузнецова А.В., 38, 57  
Кузьмин И.В., 64  
Куликова С.А., 33  
Курбанова У.М., 107  
Курумчин Э.Х., 206, 223  
Кучугуров А.В., 262  
Кушхов Х.Б., 102, 115, 237  
Лапин Ю.В., 42  
Лёзова О.С., 184  
Леонова А.М., 180, 257  
Леонова Н.М., 180, 257  
Лигидова М.Н., 102, 115  
Мальшев А.С., 210  
Мамедова С.Р., 189  
Маркелов В.И., 46  
Масленникова А.А., 51  
Матыченко С.А., 127  
Машковцев М.А., 261  
Медведев Д.А., 150, 212, 226  
Меджидзаде В.А., 189  
Меншарапов Р.М., 110, 138  
Михайленко М.А., 148  
Могучих Е.А., 97, 123  
Мочалов Ю.С., 64, 66  
Муллабаев А.Р., 11  
Мурашкина А.А., 226  
Мушников П.Н., 51, 54, 57  
Неволина О.А., 195, 200  
Никитин Д.И., 61  
Никитина Е.В., 38, 42, 57  
Николаев А.Ю., 19  
Никонорова В.А., 262  
Новикова М.Н., 90  
Новомлинский И.Н., 127  
Носов А.В., 64  
Осинкин Д.А., 154, 158  
Останина Т.Н., 135  
Охлопкова Л.Б., 130  
Павлец А.С., 97, 123, 133  
Панкова Ю., 97  
Панкова Ю.А., 204  
Пантюхина М.И., 192, 195, 200  
Паперж К.О., 97, 204  
Парасотченко Ю.А., 265  
Пийр И.В., 169  
Поливода Д.О., 261  
Половов И.Б., 24, 46, 61, 233, 269  
Понизов А.В., 69  
Пономарева Ю.И., 42  
Поротникова Н.М., 206, 223  
Потапов А.М., 30, 66, 72, 75  
Просвирин И.П., 130  
Рахманова О.Р., 14  
Ребрин О.И., 24, 61, 177, 179  
Родин А.В., 69  
Руденко А.В., 81  
Рыкунова А.А., 28  
Садыков В.А., 148  
Салюлев А.Б., 72, 75  
Самсонов А.А., 79  
Селиванов С.И., 184  
Селиверстов К.Е., 38  
Селиверстов К.Е., 57  
Серегина Е.А., 248  
Смирнова В.В., 210  
Спасов Д.Д., 110, 138  
Старостин Г.Н., 212, 226  
Стенина И.А., 271  
Суздальцев А.В., 145, 180, 257, 265  
Супрун Е.А., 148  
Суханов Л.П., 64  
Сухова О.Б., 130  
Табеев М.В., 79  
Тагиев Д.Б., 107, 189  
Тарасова Н.А., 217, 219  
Тарутин А.П., 150  
Телешев А.Ю., 46  
Тимофеев С.В., 166  
Ткачева О.Ю., 81  
Токарев О.В., 85  
Трофимов А.А., 220  
Трофимова Т.С., 135  
Трубченинова А.И., 233, 269  
Туленин С.С., 145  
Фалина И.В., 166  
Фатеев В.Н., 110, 119, 138, 248  
Федорова И.С., 219  
Филатов Н.М., 192  
Хамизов Р.Х., 163  
Харина С.Н., 148  
Хвостов С.С., 42  
Ходимчук А.В., 206  
Хрустов А.В., 243  
Черемисина П.В., 219  
Чукин А.В., 210

Шадрин А.Ю., 28  
Шак А.В., 90  
Шардаков Н.Т., 262  
Шарипова М.М., 210  
Шилова О.А., 184

Шишкин В.Ю., 54  
Шмыгалев А.С., 145  
Яковлев А.В., 90  
Ярков В.Ю., 42  
Ярославцев А.Б., 271, 274

**Второй Всероссийский семинар**

**Электрохимия в распределенной  
и атомной энергетике**

25–29 июня 2023 г.

**СБОРНИК ТРУДОВ СЕМИНАРА**

---

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 32,6.  
Макет подготовлен в ООО «Издательский Дом «Ажур».  
620075, Екатеринбург, ул. Восточная, 54, тел. (343) 350-78-28  
E-mail: [azhur.ek@mail.ru](mailto:azhur.ek@mail.ru), <https://azhur66.ru/>  
Заказ № 16/06-1.





ПРОРЫВ  
РОСАТОМ



Институт  
высокотемпературной  
электрохимии  
Уральского отделения  
Российской академии наук

