

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

## Electrochemical Energetics

$\text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

$\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$

$\text{Li} | \text{LiClO}_4 | \text{MnO}_2$

$\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$

$\text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2$

ЭХЭ

**2024**

**ТОМ 24 № 4**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 24      № 4      2024**

Основан в 2001 г.      Founded in 2001  
Выходит 4 раза в год      4 issues per year

**ISSN 1608-4039**

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 24      No. 4      2024**

Основан в 2001 г.      Founded in 2001  
Выходит 4 раза в год      4 issues per year

**ISSN 1608-4039**

**Главный редактор**

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

**Заместитель главного редактора**

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

**Ответственный секретарь**

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

**Редакционная коллегия:**

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)  
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук *Н. В. Косова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

**Deputy Editors-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

**Executive Secretary**

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

**Editorial Board:**

Cand. Sci. (Techn.) *Dmitrii V. Agafonov*

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasili V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Nina V. Kosova*

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

**Адрес учредителя, издателя  
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83  
Саратовский университет, Институт химии  
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»  
Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia  
Saratov State University,  
Institute of Chemistry  
Editorial Office «Electrochemical Energetics»  
Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (категория K2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

## СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	173	ние микротрубчатых твердооксидных элементов для совместного электролиза углекислого газа и водяного пара	201
Чикишев С. А., Иванов А. В., Строева А. Ю., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Применение метода распределения времён релаксации для анализа поляризационного сопротивления трубчатых ТОТЭ	174	Опарина Д. В., Ичетовкин З. Н., Чикишев С. А., Ичетовкина В. А., Бервицкая О. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Влияние микроструктуры трубчатой основы ТОТЭ на формирование пленочного слоя электролита SSZ	206
Иванов А. В., Чикишев С. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Фоминных А. М., Воротников В. А., Бобро М. С., Кузьмин А. В. Улучшение характеристик трубчатых ТОТЭ за счёт применения никель-кобальтового сплава в составе композитного анода	180	Мамонова В. Е., Шубникова Е. В., Арапова М. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Квазиравновесное выделение кислорода из оксидов, применяемых в качестве электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров	211
Строева А. Ю., Воротников В. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Дувакин А. М., Ананченко Б. А., Кузьмин А. В. Влияние методики синтеза на микроструктуру материалов допированного цирконата лантана	185	Кызласова Д. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Композитные твердые электролиты на основе соли N-метил-N-пропилпиперидиния, допированной литием	216
Фёдоров Н. А., Уваров Н. Ф., Улихин А. С. Получение полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания	191	Мальбахова И. А., Багшеев А. С., Воробьев А. М., Борисенко Т. А., Улихин А. С., Титков А. И. Получение несущих электролитов на основе оксида церия, допированного самарием, методом гибридной струйной печати	221
Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Бобро М. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Электрохимические характеристики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ катода в контакте с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ протон-проводящим электролитом	196	Кунгурцев Ю. Е., Пономарева В. Г. Протонная проводимость модифицированных полимерных мембран на основе $\text{CsH}_2\text{PO}_4$	227
Хохлова М. О., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Использо-			
		<b>ХРОНИКА</b>	
		ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ ЗАЙКОВ (к семидесятипятилетию со дня рождения)	232

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

Электронная версия журнала представлена на сайте: <https://energetica.sgu.ru/>  
Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

From the Editor	<b>173</b>	<i>Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P.</i> Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis	<b>201</b>
<i>Chikishev S. A., Ivanov A. V., Stroeva A. Yu., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V.</i> Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC	<b>174</b>	<i>Oparina D. V., Ichetovkin Z. N., Chikishev S. A., Ichetovkina V. A., Bervitskaya O. S., Stroeva A. Yu., Kuzmin A. V.</i> The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte	<b>206</b>
<i>Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Fominykh A. M., Vorotnikov V. A., Bobro M. S., Kuzmin A. V.</i> Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs	<b>180</b>	<i>Mamonova V. E., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P.</i> Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers	<b>211</b>
<i>Stroeva A. Yu., Vorotnikov V. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Duvakin A. M., Ananchenko B. A., Kuzmin A. V.</i> The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials	<b>185</b>	<i>Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F.</i> Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt	<b>216</b>
<i>Fedorov N. A., Uvarov N. F., Ulihin A. S.</i> Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method	<b>191</b>	<i>Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Ulihin A. S., Titkov A. I.</i> Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing	<b>221</b>
<i>Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Bobro M. S., Stroeva A. Yu., Kuzmin A. V.</i> Electrochemical characteristics of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cathode contacting the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte	<b>196</b>	<i>Kungurtsev Yu. E., Ponomareva V. G.</i> Proton conductivity of modified polymeric membranes based on $\text{CsH}_2\text{PO}_4$	<b>227</b>
		<b>CHRONICLE</b>	
		To the 75th Anniversary Yury P. Zaikov	<b>232</b>

ISSN 1608-4039 (print)

ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the website:  
<https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the rules for accepting and formatting manuscripts, the procedure for reviewing, subscription terms, as well as full versions of journal issues since 2012, abstracts of articles and keywords in Russian and English

## ОТ РЕДАКТОРА

В настоящем выпуске опубликованы статьи, подготовленные участниками IV Всероссийской с международным участием школы молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (далее – Школа), которая проводилась Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) совместно с Вятским государственным университетом (ВятГУ) при поддержке программы «Приоритет 2030» и проходила в г. Киров с 23 по 25 сентября 2024 года при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30051).

В качестве председателя Организационного комитета выступил директор ИХТТМ СО РАН, член-корр. РАН А. П. Немудрый. В Организационный комитет вошли ведущие ученые из Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы, Черноголовки и Кирова. Мероприятия Школы прошли в онлайн и оффлайн-форматах в ВятГУ в аудиториях «Пространство коллективной работы “Точка кипения” – Киров».

Школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» стала местом обсуждения современного состояния и перспектив исследований в актуальных областях энергетики, химии твердого тела и материаловедения, включая следующие аспекты:

- закономерности физико-химических процессов в химических источниках тока;
- технологии изготовления химических источников тока;
- новые материалы для энергетики, включая наноразмерные и композиционные, а также способы их получения;
- теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока.

Программа Школы включала в себя пленарные доклады ведущих ученых страны в области создания химических источников тока, устные и стендовые доклады молодых ученых, а также мастер-классы.

В работе Школы приняли участие представители 5 стран (Россия, Беларусь, Казахстан, Узбекистан, Китай) и 11 городов России. На конференции были представлены 18 пленарных докладов приглашенных лекторов, 48 устных и стендовых докладов молодых ученых, а также 2 мастер-класса.

В рамках Школы был организован конкурс докладов молодых ученых, аспирантов и студентов. Оргкомитет рекомендовал опубликовать материалы лучших работ в четвертом выпуске журнала «Электрохимическая энергетика».

*Николай Фавстович Уваров*  
доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Института химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения РАН

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 174–179

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 174–179

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

Научная статья

УДК 544.653.2/.3

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЁН РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ ТОТЭ

С. А. Чикишев<sup>1</sup>, А. В. Иванов<sup>1,2</sup>, А. Ю. Строева<sup>1</sup>, О. С. Бервицкая<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>,  
З. Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>, М. С. Бобро<sup>1</sup>, В. А. Воротников<sup>1,2</sup>, А. М. Дувакин<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

**Чикишев Степан Андреевич**, магистрант, инженер-лаборант, [chikishev.stepa@yandex.ru](mailto:chikishev.stepa@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

**Иванов Алексей Витальевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [alehaww@gmail.com](mailto:alehaww@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

**Строева Анна Юрьевна**, ведущий научный сотрудник, [stroevaanna@yandex.ru](mailto:stroevaanna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Бервицкая Ольга Сергеевна**, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Ичетовкина Виктория Андреевна**, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Ичетовкин Захар Николаевич**, <sup>1</sup>инженер-лаборант, <sup>2</sup>аспирант, [zakhar1030@mail.ru](mailto:zakhar1030@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Бобро Марк Сергеевич**, инженер, [usr22323@vyatsu.ru](mailto:usr22323@vyatsu.ru), <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

**Воротников Владимир Андреевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [vorotnikov130@mail.ru](mailto:vorotnikov130@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Дувакин Анатолий Михайлович**, магистрант, инженер-лаборант, [tolik.duvakin@mail.ru](mailto:tolik.duvakin@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** С помощью метода распределения времён релаксации исследованы электродные процессы в трубчатом твердооксидном топливном элементе. Путём анализа емкостей процессов и изменения их энергии активации в результате последовательной активации электродов сделан вывод о локализации процессов и их природе. Наибольший вклад в общее сопротивление ячейки вносят катодные процессы на границах электрод-контакт и электрод-электролит.

**Ключевые слова:** электрохимический импеданс, метод распределения времён релаксации, трубчатый твердооксидный топливный элемент, энергия активации, процессы на интерфейсе, электродные процессы

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках стратегического проекта ВятГУ «Среда обитания» при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

**Для цитирования:** Чикишев С. А., Иванов А. В., Строева А. Ю., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Применение метода распределения времён релаксации для анализа поляризационного сопротивления трубчатых ТОТЭ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 174–179. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC**

S. A. Chikishev<sup>1</sup>, A. V. Ivanov<sup>1</sup>, A. Y. Stroeva<sup>1</sup>, O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, Z. N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>,  
M. S. Bobro<sup>1</sup>, V. A. Vorotnikov<sup>1,2</sup>, A. M. Duvakin<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

**Stepan A. Chikishev**, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

**Alexey V. Ivanov**, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

**Anna Y. Stroeva**, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Olga S. Bervitskaya**, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Victoria A. Ichetovkina**, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Zakhar N. Ichetovkin**, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Mark S. Bobro**, bobro.mark@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

**Vladimir A. Vorotnikov**, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Anatoly M. Duvakin**, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Anton V. Kuzmin**, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** Electrode processes occurring in a tubular solid oxide fuel cell were studied using the distribution of relaxation time (DRT) method. The conclusion about the localization of the processes and their nature was made by analyzing the capacitances of the processes and changing their activation energy because of sequential activation of the electrodes. The greatest contribution to the total resistance of the cell was made by cathodic processes at the electrode-contact and electrode-electrolyte boundaries.

**Keywords:** electrochemical impedance, relaxation time distribution method, tubular solid oxide fuel cell, activation energy, interface processes, electrode processes

**Acknowledgments.** The work was carried out within the framework of the strategic project “Living environment” with the financial support of the strategic academic leadership program “Priority 2030”.

**For citation:** Chikishev S. A., Ivanov A. V., Stroeva A. Yu., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V. Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 174–179 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, преобразующее энергию окислительно-восстановительной реакции в электрическую непосредственно. ТОТЭ состоит из пористых электродов – катода и анода, разделённых слоем кислород-ион проводящей керамической мембраны, а также из газовых пространств, контактирующих с электродами [1]. Одной из главных задач при создании таких устройств является выявление лимитирующих процессов на отдельных электродах. Часто для этой цели применяют метод электрохимического импеданса для трёхэлектродной ячейки. Такой подход широко распространён при исследовании модельных ТОТЭ, однако введение

третьего электрода в реальный ТОТЭ трубчатой конструкции для анализа его работы вызывает ряд технических трудностей [2]. Поэтому для выявления лимитирующих процессов мы решили использовать метод распределения времён релаксации (DRT).

Метод DRT представляет собой новый подход к анализу спектров импеданса, позволяющий разделять даже близко идущие по частоте процессы за счёт его высокой чувствительности. Принцип работы метода DRT подробно описан в статьях [3, 4].

Для определения природы лимитирующих процессов и их локализации на электроде воздействуют определённым образом и оценивают реакцию системы на воздействие. В качестве воздействия можно выбрать варьирование концентраций газов

в смеси, активацию или изменение микро-структуры отдельных электродов [5]. По реакции спектра на воздействие можно определить принадлежность процессов к отдельным электродам.

## МЕТОДЫ

В настоящей работе был исследован анод-несущий трубчатый ТОТЭ. Состав слоёв (от анода к катоду) с учетом исходного массового соотношения компонентов в композитах: Ni(Pt)/Ni :  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$  (60 : 40)/Ni :  $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$  (56 : 44)/ $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ /  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ /LaNiO<sub>4+δ</sub> :  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (56 : 44)/LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>/Ni(Pt). Анодные композиты были получены путем совместного помола NiO и материала электролита в планетарной мельнице RetschPM200 (Retsch, Германия) в присутствии изопропанола в указанных выше соотношениях. Размер частиц NiO составит 3–5 мкм, YSZ и SSZ – 1–2 мкм. Несущий анод был изготовлен методом горячего шликерного литья на установке «ЭКОН-УГШЛ» (НПП АО «ЭКОН», Россия). В качестве термопластичного связующего использована смесь парафина, воска и олеиновой кислоты. Для формирования пористой микро-структуры использован кукурузный крахмал. Предварительный отжиг с целью удаления связующего и порообразователя проводили в муфельной печи SNOL 6 7/1300-VP (AB «UMEGA», Литва) по режиму, указанному в работе [6].

Нанесение последующих слоёв осуществляли на экспериментальной установке, поддерживая постоянную скорость извлечения заготовки из суспензии. Электролит и катодные слои наносили в два этапа. После нанесения каждого слоя заготовки сушили на воздухе до полного высыхания, после чего проводилась их термообработка в муфельной печи MufLab ML10/1800 («MufLab», Россия). Температура предварительной обработки составила 1100°C, а конечной – 1450°C при скорости нагрева 100°C в час, охлаждения – 200°C в час. В готовом топливном элементе толщина несущей

го анода составила 1 мм, функциональных катодного и анодного слоев – по 10 мкм, соответственно, а толщина электролита – 25 мкм. Толщина коллекторного слоя составила 60 мкм.

Высокотемпературные исследования проводили в трубчатой печи собственного производства на атмосферном воздухе и водороде при помощи экспериментальной измерительной ячейки с отдельными газовыми пространствами на основе алундовой керамики. Вклейка образцов для испытаний осуществлялась при помощи стеклогерметиков собственной разработки [7, 8]. В качестве источника водорода использовали генератор водорода Цвет-Хром 6 серия АВ. Электрохимические характеристики были исследованы с использованием потенциостата PS-20 («SmartStat», Россия) в диапазоне температур 700–850°C с шагом 50°C при двухконтактной четырёхпроводной схеме подключения в режиме напряжения разомкнутой цепи. Для воздействия на систему была выбрана последовательная активация электродов изготовленного топливного элемента. Анод был активирован оксидом церия (CeO), катод – нитратом празеодима (Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). В качестве токоподводов была использована никелевая проволока, покрытая платиной.

Расчёт функции распределения времён релаксации проводили при помощи программного пакета DRT-tools [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры распределения времён релаксации приведены на рис. 1. Для проверки правильности выбора параметра регуляризации по результатам расчёта DRT-функций был смоделирован спектр импеданса. Смоделированный и экспериментальный спектры сходятся между собой, что подтверждает достоверность анализа методом DRT.

На спектрах каждый пик соответствует электрохимическому процессу. По реакции пиков на активацию отдельных электродов можно судить о их принадлежности



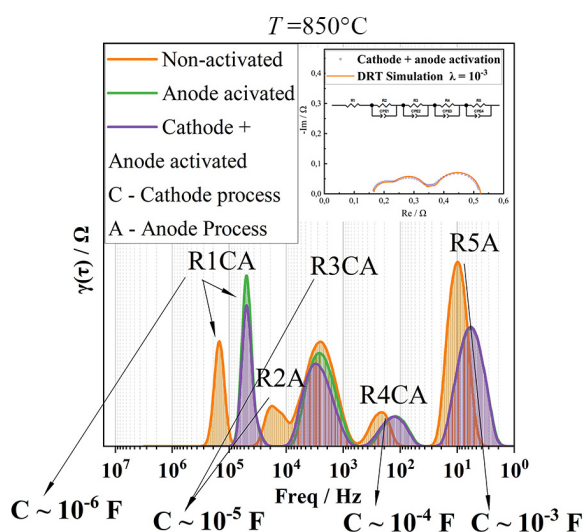
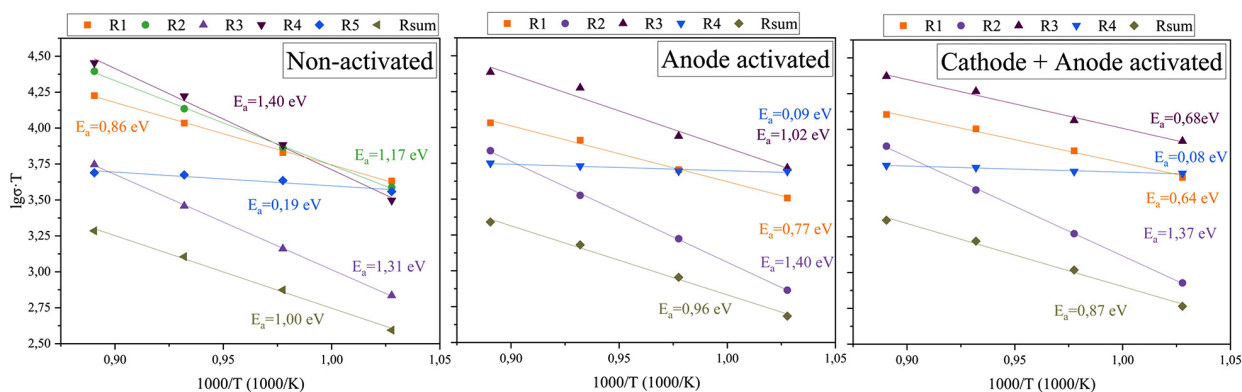


Рис. 1. Функция распределения времён релаксации для ячейки с последовательно активированными электродами, оценка правильности выбора параметра регуляризации путём сравнения смоделированного по результатам DRT спектра с экспериментальным спектром (цвет онлайн)

Fig. 1. The function of the distribution of relaxation times calculated for the cell with sequentially activated electrodes and estimation of the selection of regularization parameter by comparing the simulated spectrum based on DRT results and the experimental spectrum (color online)

к тому или иному электродному процессу, а расчёт ёмкостей процессов позволит определить их природу [9].

Так, пики R2, R4 и R5 отреагировали на активацию анода, но не отреагировали на катодную активацию, что даёт основание отнести их к анодным процессам. Пики R1 и R3 отреагировали на активацию обоих электродов, что говорит о том, что эти пики являются наложением катодных и анодных процессов. Ёмкости процессов R1, R2 и R3 позволяют сделать вывод, что они относятся к контактным процессам. Вероятно, эти процессы локализуются как с анодной, так и с катодной стороны на интерфейсе электрод-электролит. Наличие лимитирующих процессов в этом частотном диапазоне говорит о слабой взаимной адгезии функциональных слоев. Процессы R4 и R5 имеют электрохимическую и диффузионную природу соответственно. Стоит отметить, что сильное завышение сопротивления диффузионных процессов характерно для спектров, снятых в режиме напряжения разомкнутой цепи.



$E_a$ , eV	R1	R2	R3	R4	R5	Rsum
Non-activated	0,86	1,17	1,31	1,40	0,19	1,00
Anode activated	0,77	→	1,40	1,02	0,09	0,96
Anode+Cathode activated	0,64	→	1,37	0,68	0,08	0,87

Рис. 2. Динамика изменения энергии активации поляризационных процессов в результате активации электродов

Fig. 2. The change in the activation energy of electrode processes as a result of the electrodes activation

Для получения дополнительной информации был проведён анализ изменения энергии активации поляризационных процессов в зависимости от активации электродов (рис. 2).

Изменение энергии активации процессов подтверждает предыдущие предположения и позволяет сделать новые выводы: энергия активации процесса R4 изменилась при активации обоих электродов, что говорит о его принадлежности к обоим электродам. Тот же вывод можно сделать и для процесса R1. Диффузионный процесс R5 локализуется на аноде. Процесс R2 после активации анода пропадает со спектра, однако резкое увеличение энергии активации процесса R3 указывает на то, что процесс R2 был поглощён процессом R3. Также по изменению суммарной энергии активации можно заключить, что наибольший вклад в сопро-

тивление топливной ячейки вносят катодные процессы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе показан подход к анализу поляризационного сопротивления в ходе работы реального топливного элемента, основанный на анализе функций распределения времён релаксации и изменения энергии активации. По полученным данным определены лимитирующие стадии. Так, по результатам анализа энергии активации процессов и их емкостей видно, что наибольший вклад в общее сопротивление данной ячейки трубчатого твердооксидного топливного элемента вносят интерфейсные процессы на границе катод-электролит.

Данный подход также перспективен для анализа причин деградации топливных элементов при их длительной работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шитц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела : в 2 т. СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. Т. 1. 616 с. ; Т. 2. 1000 с.

2. *Cimenti M., Co A. C., Birss V. I., Hill J. M.* Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I—Effect of Cell Geometry // *Fuel Cells*. 2007. Vol. 7, № 5. P. 364–376. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700019>

3. *Gavrilyuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I.* The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 6. P. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>

4. *Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F.* Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 184. P. 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>

5. *Osinkin D. A.* Detailed analysis of electrochemical behavior of high-performance solid oxide fuel cell using DRT technique // *J. Power*

*Sources*. 2022. Vol. 527. Article number 231120. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231120>

6. *Грибовский П. О.* Горячее литье керамических изделий. М. : Госэнергоиздат, 1961. 400 с.

7. *Krainova D. A., Saetova N. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Polyakova I. G., Kuzmin A. V.* Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, № 7. P. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>

8. *Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V.* Behaviour of 54.4SiO<sub>2</sub>-13.7Na<sub>2</sub>O-1.7K<sub>2</sub>O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, № 5. P. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>

9. *Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С.* Импедансная спектроскопия: теория и применение : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2017. 156 с.

## REFERENCES

1. *Ivanov-Shits A. K., Murin I. V.* *Ionika tverdogo tela: v 2 t.* [Solid state ionics: in 2 vols]. Saint Petersburg,

Saint Petersburg University Publ., 2000, vol. 1, 616 p. ; vol. 2, 1000 p. (in Russian).

2. Cimenti M., Co A. C., Birss V. I., Hill J. M. Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I–Effect of Cell Geometry. *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, no. 5, pp. 364–376. <https://doi.org/10.1002/face.200700019>
3. Gavrilyuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>
4. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 184, pp. 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>
5. Osinkin D. A. Detailed analysis of electrochemical behavior of high–performance solid oxide fuel cell using DRT technique. *J. Power Sources*, 2022, vol. 527, article no. 231120. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231120>
6. Gribovsky P. O. *Goryachee lit'e keramicheskikh izdelii* [Hot casting of ceramic products]. Moscow, Gosenergoizdat, 1961. 400 p. (in Russian).
7. Krainova D. A., Saetova N. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Polyakova I. G., Kuzmin A. V. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 7, pp. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>
8. Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V. Behaviour of 54.4SiO<sub>2</sub>-13.7Na<sub>2</sub>O-1.7K<sub>2</sub>O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 5, pp. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>
9. Yemelyanova Yu. V., Morozova M. V., Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i primeneniye: uchebnoe posobie* [Impedance spectroscopy: Theory and application. A study guide]. Yekaterinburg, Ural University Publ., 2017. 156 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 08.11.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 08.11.2024; accepted for publication 08.11.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 180–184

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 180–184

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРУБЧАТЫХ ТОТЭ ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА В СОСТАВЕ КОМПОЗИТНОГО АНОДА

А. В. Иванов<sup>1,2✉</sup>, С. А. Чикишев<sup>1</sup>, О. С. Бервицкая<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>, З. Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>,  
А. М. Фоминых<sup>1</sup>, В. А. Воротников<sup>1,2</sup>, М. С. Бобро<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

**Иванов Алексей Витальевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [alehaww@gmail.com](mailto:alehaww@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

**Чикишев Степан Андреевич**, магистрант, инженер-лаборант, [chikishev.stepa@yandex.ru](mailto:chikishev.stepa@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

**Бервицкая Ольга Сергеевна**, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Ичетовкина Виктория Андреевна**, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Ичетовкин Захар Николаевич**, <sup>1</sup>инженер-лаборант, <sup>2</sup>аспирант, [zakhar1030@mail.ru](mailto:zakhar1030@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Фоминых Александр Михайлович**, магистрант, [alex\\_mf@inbox.ru](mailto:alex_mf@inbox.ru), <https://orcid.org/0009-0002-4328-6021>

**Воротников Владимир Андреевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [vorotnikov130@mail.ru](mailto:vorotnikov130@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Бобро Марк Сергеевич**, инженер, [usr22323@vyatsu.ru](mailto:usr22323@vyatsu.ru), <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** Изучены электрохимические характеристики ТОТЭ и анодных симметричных ячеек с классическими никель-керметными и модифицированными никель-кобальт керметными анодами методами вольтамперметрии, электрохимического импеданса и методом распределения времени релаксации. Трубчатый ТОТЭ с модифицированным анодом обладает более высокой мощностью, а также демонстрирует меньшую потерю мощности при снижении температуры, что обусловлено более высокой электропроводностью и меньшей энергией активации электродной реакции анода.

**Ключевые слова:** ТОТЭ, аноды, никель-керметы, никель, кобальт, YSZ, SSZ, импеданс, метод распределения времён релаксации

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

**Для цитирования:** Иванов А. В., Чикишев С. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Фоминых А. М., Воротников В. А., Бобро М. С., Кузьмин А. В. Улучшение характеристик трубчатых ТОТЭ за счёт применения никель-кобальтового сплава в составе композитного анода // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 180–184. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs

A. V. Ivanov<sup>1,2✉</sup>, S. A. Chikishev<sup>1</sup>, O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, Z. N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>,  
A. M. Fominykh<sup>1</sup>, V. A. Vorotnikov<sup>1,2</sup>, M. S. Bobro<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Alexey V. Ivanov, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

Stepan A. Chikishev, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Olga S. Bervitskaya, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Victoria A. Ichetovkina, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Zakhar N. Ichetovkin, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

Alexander M. Fominykh, alex\_mf@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4328-6021>

Vladimir A. Vorotnikov, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

Mark S. Bobro, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** The electrochemical characteristics of the tubular solid oxide fuel cells (SOFC) and the symmetrical anodic cells with conventional nickel-cermet and modified nickel-cobalt cermet anodes were studied using voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and distribution of relaxation time analysis. The tubular SOFC with the modified anode exhibited higher power output and demonstrated lower power loss at reduced temperatures, which is attributed to higher electrical conductivity and lower activation energy of the anodic electrode reaction.

**Keywords:** SOFC, anodes, nickel-cermets, nickel, cobalt, YSZ, SSZ, impedance, distribution of relaxation time

**Acknowledgments.** This work was carried out with the financial support of the grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30051).

**For citation:** Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Fominykh A. M., Vorotnikov V. A., Bobro M. S., Kuzmin A. V. Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 180–184 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Применение трубчатой анод-несущей конструкции в твердооксидных топливных элементах предъявляет высокие требования к анодному материалу такие, как высокая электропроводность, механическая прочность, газопроницаемость, высокая электрохимическая активность и др. [1]. На данный момент самые распространённые анодные материалы представлены композитами на основе никеля и керамики [1]. Никель обладает наивысшей электрохимической активностью к реакции окисления водорода среди всех чистых металлов. Однако применение его в композитном аноде приводит к появлению ряда недостатков, таких как отравление поверхности никеля серой и углеродом при работе на углеводородном топливе, деградация микроструктуры и агломерация частиц никеля при работе с высоким

парциальным давлением воды в топливной смеси и высокой плотности тока и др. [1]. Возможным решением указанных проблем может стать модификация материалов анода путём введения в состав композита сплава на основе никеля, например сплава никель-кобальта. Однако в литературе мало сведений о никель-кобальтовых керметных электродах, и в ТОТЭ с трубчатой конструкцией такие электроды ранее не применялись [2].

В данной работе проведен сравнительный анализ характеристик единичных трубчатых элементов с двухслойными керметными анодами: стандартными Ni-YSZ/Ni-SSZ и модифицированными  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-YSZ/Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$ , где YSZ и SSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия и скандия  $0.9(\text{ZrO}_2)\text{-}0.1(\text{Y}_2\text{O}_3)$  и  $0.89(\text{ZrO}_2)\text{-}0.1(\text{Sc}_2\text{O}_3)\text{-}0.01(\text{Y}_2\text{O}_3)$  соответственно.

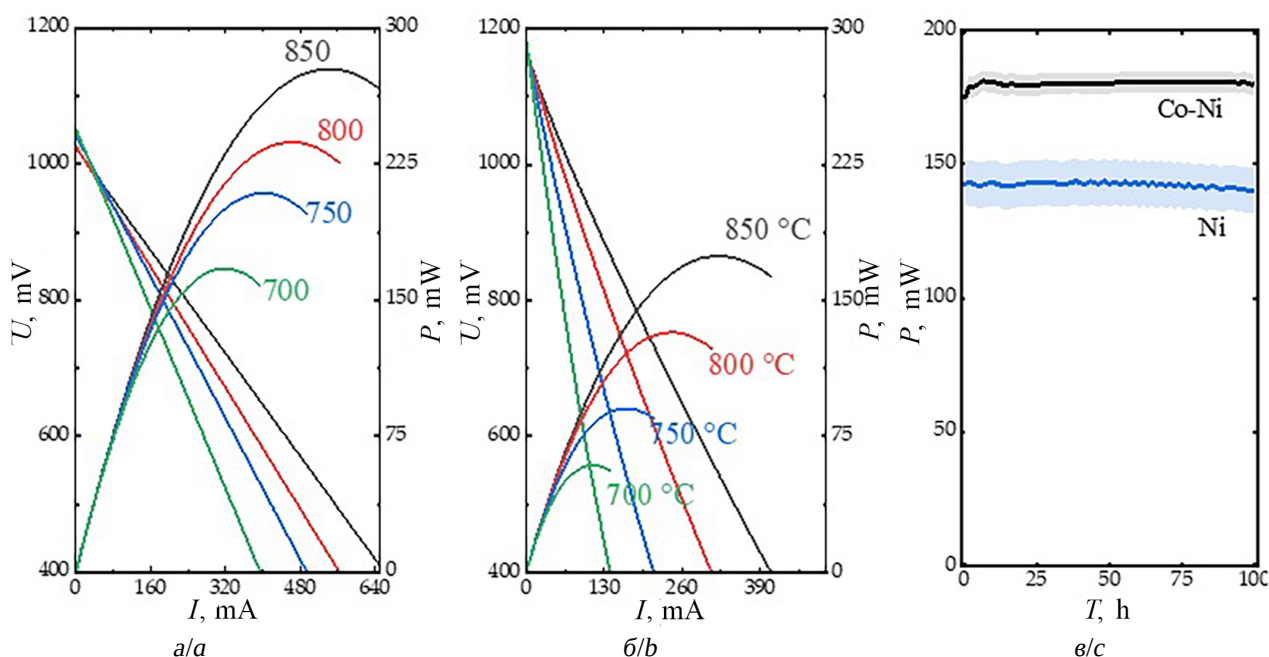


Рис. 1. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов: *a* – ячейка с  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ-Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$  анодом; *b* – ячейка с  $\text{Ni-YSZ/Ni-SSZ}$  анодом; *в* – ресурсные испытания на протяжении 100 часов (цвет онлайн)

Fig. 1. Volt-ampere and power characteristics of fuel cells: *a* – cobalt-nickel cermet ( $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ-Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$ ); *b* – classic nickel cermet ( $\text{Ni-YSZ/Ni-SSZ}$ ); *c* – life-cycle tests for 100 hours (color online)

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Стандартные  $\text{Ni-YSZ/Ni-SSZ}$  и модифицированные  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-YSZ/Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$  аноды были получены твердофазным методом. Для коллекторного слоя использовали состав  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ , а для функционального слоя – состав  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , для стандартного композита использовали оксид никеля в обоих слоях. Полученные порошки измельчали в планетарной мельнице. Для изготовления композитных материалов использовали порошки базовых оксидов металлов и смешивали с  $\text{YSZ}$  (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) и  $\text{SSZ}$  (оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия) для функционального слоя [3] в среде изопропанола в объемном соотношении 1:1, после чего также измельчали в планетарной мельнице. Полученные суспензии сушили и прокаливали. Изготовление несущих трубчатых анодов из полученных композитов проводили согласно методике, описанной в [4]. На получен-

ные трубчатые подложки  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O/YSZ}$  и  $\text{NiO/YSZ}$  наносили функциональный слой анода состава  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O/SSZ}$  и  $\text{NiO/SSZ}$  соответственно. Электролит  $\text{SSZ/SDC}$  (где  $\text{SDC}$  – диоксид церия, допированный гадолинием  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ) наносили методом окунания в два этапа, включающих нанесение слоя  $\text{SSZ}$  из суспензии и обжиг при  $1450^\circ\text{C}$  и нанесение слоя из 3% мас. раствора нитратов церия и гадолиния и обжига при  $1200^\circ\text{C}$ . Затем наносили двухслойный катод: функциональный слой  $\text{LNO-SDC-CuO}$  (59% мас.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , 39% мас.  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , 2% мас.  $\text{CuO}$ ) и коллекторный слой  $\text{LNF}$  ( $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ) методом окунания в суспензию. Изготовленные топливные элементы монтировались в измерительную двухзондовую ячейку, газовые коллекторы герметизировались с помощью стекла [4, 5]. Перед началом измерений аноды топливных элементов и симметричных ячеек были восстановлены в измерительной ячейке при  $850^\circ\text{C}$  при замене воздуха на аргон и последующего замещения на влажный

водород (2.2–3.5 кПа H<sub>2</sub>O). Измерение поляризационных и вольтамперных характеристик топливных ячеек проводили методом электрохимического импеданса в диапазоне частот 1 МГц – 0.1 Гц на приборе PS-20 («SmartStat», Россия) и методом вольтамперометрии. Анализ спектров электрохимического импеданса проводили методом эквивалентных схем и методом распределения времён релаксации (DRT). Ресурсные испытания проводили при постоянном потенциале 0.7 В на протяжении более 100 часов для каждой ячейки. Для сравнительного анализа характеристик анодов Co<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>/SSZ и Ni/SSZ были изготовлены симметричные ячейки. На электролитные подложки из стабилизированного оксида циркония (SSZ) толщиной 1 мм были нанесены электроды площадью 25 мм<sup>2</sup> методом ракеальной печати через трафарет, после чего электроды были припечены при 1450°C в течение двух часов на воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изготовленных топливных элементов толщины слоев, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, составили: коллекторный слой анода ~700 мкм, функциональный слой анода 40 мкм, электролит 30 мкм, функциональный слой катода 5 мкм, коллекторный слой катода 25 мкм. Площадь нанесенных электродов – 2 см<sup>2</sup>. Вольтамперные, мощностные и ресурсные характеристики топливных элементов с модифицированным и стандартными анодами представлены на рис. 1. Топливные элементы испытывались на протяжении более сотни часов в потенциостатическом режиме при фиксированном потенциале 0.7 В, для изучения процессов деградации ячеек каждые двенадцать часов проводилось измерение поляризационных характеристик методом электрохимического импеданса при напряжении разомкнутой цепи. Анализ полученных зависимостей показывает, что в ячейках не наблюдаются деградационные процессы, а колебания мощности вызваны изменением внешних условий, та-

ких как, например, влажность и температура воздуха, водорода и т. д., и характерны таковыми при эксплуатации в реальных установках. Среднесуточные колебания мощности не превышают ±4% при фиксированном напряжении ячейки.

Основываясь на данных мощностных испытаний, видим, что замена никеля на сплав кобальт-никель приводит к увеличению удельной мощности твердооксидного топливного элемента, а также эта ячейка демонстрирует меньшую потерю мощности при снижении температуры. Анализ спектров импеданса показал, что мощность обоих топливных элементов лимитируется омическими потерями. Более высокая мощность ТОТЭ никель-кобальтовым керметным электродом объясняется его более высокой электропроводностью. Общее поляризационное сопротивление ячейки с модифицированным анодом при 850°C и 800°C также ниже на ~4% по сравнению со стандартным анодом. При анализе DRT-спектров обеих ячеек выделяются 4 процесса, однако, анализируя энергии активации процессов, невозможно точно разделить вклад анода и катода. Для более точного разделения вкладов были изготовлены симметричные ячейки составов Co<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>-SSZ и Ni-SSZ, после чего проводился анализ лимитирующих стадий реакции при изотермической выдержке в условиях приближенных к эксплуатационным (850°C, влажный водород 2.2–3.5 кПа H<sub>2</sub>O). Для минимизации влияния микроструктуры аноды были припечены при 1450°C, чтобы сформировать одинаковую пористость у анодов, вследствие чего мы ожидали заниженные поляризационные характеристики. Спектры электрохимического импеданса симметричных ячеек за вычетом омического сопротивления представлены на рис. 2.

Для обеих ячеек методом DRT разрешаются три процесса в различных областях частот: высокочастотный (500–100 кГц), среднечастотный (10–1 кГц) и низкочастотный (100–1 Гц). Высокочастотный и низкочастотный процессы имеют идентичные ча-

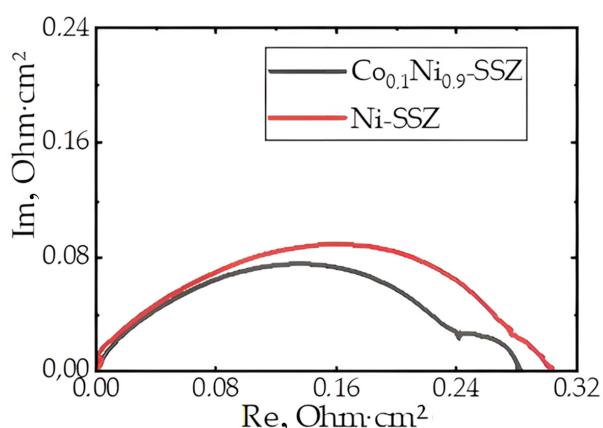


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса симметричных ячеек с функциональным слоем анода  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$  и  $\text{Ni}/\text{SSZ}$  соответственно (цвет онлайн)

Fig. 2. Electrochemical impedance spectra of symmetrical cells with a functional anode layer of  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$  and  $\text{Ni}/\text{SSZ}$ , respectively (color online)

стоты и сопротивления для обеих ячеек. С учетом частот данных процессов, характерных для стадий переноса заряда на границе контакт-электрод или электрод-электролит (высокие частоты) и адсорбция-десорбция (низкие частоты), можно предположить, что они связаны с микроструктурой анодов. Среднечастотный процесс, согласно литературным данным [6], мы можем соотне-

сти как реакцию разрядки иона кислорода на трехфазной границе анода, и электрод с составом  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$  обладает пониженным сопротивлением этой стадии и, соответственно, более высокой скоростью реакции окисления водорода на трехфазной границе по сравнению со стандартным анодом  $\text{Ni}/\text{SSZ}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав с модифицированным анодом для трубчатого ТОТЭ продемонстрировал наилучшие характеристики вследствие более высоких значений электропроводности при одинаковой микроструктуре и параметрах слоев. По результатам испытаний симметричных ячеек наблюдается снижение поляризационного сопротивления для никель-кобальтового кермета. Применение модифицированного анода  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$  приводит к снижению энергии активации, что позволяет получить преимущество при снижении рабочих температур. Составы  $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$  функционального слоя анода и  $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ}$  коллекторного слоя анода могут быть рекомендованы для применения в качестве анодов ТОТЭ трубчатой конструкции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Liu Y., Shao Z., Mori T., Jiang S. P. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and future. *Materials Reports: Energy*, 2021, vol. 1, no. 1, article no. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.11.002>
- Shaikh S. P. S., Muchtar A., Somalu M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 51, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.069>
- Wang Z. R., Qian J. Q., Wang S. R., Cao J. D., Wen T. L. Improvement of anode-supported solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, 2008, vol. 179, iss. 27–32, pp. 1593–1596. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.022>
- Krainova D. A., Saetova N. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Polyakova I. G., Kuzmin A. V. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceram Int.*, 2021, vol. 47, no. 7, pp. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>
- Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V. Behaviour of  $54.4\text{SiO}_2\text{-}13.7\text{Na}_2\text{O-}1.7\text{K}_2\text{O-}5.0\text{CaO-}12.4\text{MgO-}0.6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}11.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.9\text{B}_2\text{O}_3$  HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceram Int.*, 2022, vol. 48, iss. 5, pp. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>
- Osinkin D. A. Boosting electrochemical performance of  $\text{Ni}/\text{YSZ}$  electrode through simultaneous injection of nickel and ceria. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 82, pp. 1222–1229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.083>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 13.11.2024; принята к публикации 13.11.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 13.11.2024; accepted for publication 13.11.2024



Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 185–190

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 185–190

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

Научная статья

УДК 54.057

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ ДОПИРОВАННОГО ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА

А. Ю. Строева<sup>1</sup>, В. А. Воротников<sup>1,2</sup>, О. С. Бервицкая<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>, З. Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>,  
А. М. Дувакин<sup>1</sup>, Б. А. Ананченко<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

**Строева Анна Юрьевна**, ведущий научный сотрудник, [stroevaanna@yandex.ru](mailto:stroevaanna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Воротников Владимир Андреевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [vorotnikov130@mail.ru](mailto:vorotnikov130@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Бервицкая Ольга Сергеевна**, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Ичетовкина Виктория Андреевна**, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Ичетовкин Захар Николаевич**, <sup>1</sup>инженер-лаборант, <sup>2</sup>аспирант, [zakhar1030@mail.ru](mailto:zakhar1030@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Дувакин Анатолий Михайлович**, магистрант, инженер-лаборант, [tolik.duvakin@mail.ru](mailto:tolik.duvakin@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Ананченко Борис Александрович**, руководитель НОЦ «Нанотехнологии», [ba\\_ananchenko@vyatsu.ru](mailto:ba_ananchenko@vyatsu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7975-7828>

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** Для получения электролитных материалов со структурой пирохлора требуются высокие температуры синтеза и активные к спеканию порошки, размер частиц которых чем меньше, тем выше плотность получаемых образцов. Синтез высокодисперсных оксидных порошков допированного цирконата лантана осуществлен серией методов с целью установления влияния условий эксперимента на микроструктуру получаемых порошков и керамики.

**Ключевые слова:** пирохлоры, цирконат лантана, метод сжигания, ультразвуковое соосаждение, электролиты, микроструктура

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.

**Для цитирования:** Строева А. Ю., Воротников В. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Дувакин А. М., Ананченко Б. А., Кузьмин А. В. Влияние методики синтеза на микроструктуру материалов допированного цирконата лантана // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 185–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials

A. Yu. Stroeveva<sup>1</sup>, V. A. Vorotnikov<sup>1,2</sup>, O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, Z. N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>,  
A. M. Duvakin<sup>1</sup>, B. A. Ananchenko<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Anna Y. Stroevea**, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Vladimir A. Vorotnikov**, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Olga S. Bervitskaya**, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Victoria A. Ichetovkina**, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Zakhar N. Ichetovkin**, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Anatoly M. Duvakin**, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Boris A. Ananchenko**, ba\_ananchenko@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7975-7828>

**Anton V. Kuzmin**, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** High synthesis temperatures and sintering-active powders are required to obtain electrolyte materials with a pyrochlore structure. The smaller the particle size, the higher the density of the resulting samples is. The synthesis of highly dispersed oxide powders of doped lanthanum zirconate was carried out using a series of methods to determine the influence of experimental conditions on the microstructure of the resulting powders and ceramics.

**Keywords:** pyrochlores, lanthanum zirconate, combustion method, ultrasonic co-deposition, electrolytes, microstructure

**Acknowledgments.** The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-23-01121.

**For citation:** Stroevea A. Yu., Vorotnikov V. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Duvakin A. M., Ananchenko B. A., Kuzmin A. V. The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 185–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln – р. з. э.) со структурой пирохлора отличаются рядом привлекательных свойств, основные из которых – это высокие ионная проводимость и химическая устойчивость, что позволяет рассматривать их в качестве электролитов для различных электрохимических устройств [1, 2]. Пирохлорам свойственно структурное разупорядочение на границах зерен, где экспериментально подтверждена сегрегация допанта, например  $\text{Ca}^{2+}$  [3]. Создание мелкозернистой керамики может способствовать увеличению доли зернограничного переноса ионов и модификации общей проводимости допированных пирохлоров. Поэтому популярно получение нанокристаллической и субмикронной керамики на основе цирконатов р. з. э., в частности  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [4, 5].

На сегодняшний день наиболее распространены химические и механохимические методы получения высокодисперсных порошков. Среди химических методов син-

теза наиболее популярны методы сжигания и осаждения благодаря хорошей масштабируемости и воспроизводимости [6, 7]. В [8] описываются ультразвуковые воздействия при синтезе оксидных порошков для диспергирования или подачи раствора при осаждении. Предпочтительно получать порошки не только хорошей дисперсии, но и с узким распределением по размерам, что способствует получению высокоплотных образцов, снижает необходимые температуры получения керамики, предотвращает аномальный рост зерен на стадии высокотемпературного спекания [9].

Цель данной работы – установление влияния метода синтеза на микроструктуру получаемых порошков и керамики  $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  (LCZ).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза LCZ методами, описанными в данной статье, использовали следующие прекурсоры: оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  и циркония (IV) ок-

синитрат дигидрат  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , все реактивы квалификации «х. ч.». Оксид лантана и карбонат кальция переводили в раствор нитратов при взаимодействии с азотной кислотой. К полученной смеси добавляли расчетное количество водного раствора  $ZrO(NO_3)_2$  точной концентрации.

В случае метода ультразвукового распыления применяли аппарат «Туман-Н» УЗР-0.1/44-ОСВ (ООО «Центр Ультразвуковых Технологий», Россия). Ультразвуковое диспергирование осуществляли аппаратом «Волна-М» УЗТА-1/22-ОМ (ООО «Центр Ультразвуковых Технологий», Россия). Помол порошков осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ 100 (Retsch GmbH, Германия). Гидротермальный синтез проводили в автоклаве при температуре 200°C, выдержка 12 ч с использованием тех же прекурсоров, без этапа взаимодействия с азотной кислотой. Рентгенофазовый анализ порошков измельченной керамики проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в  $CuK\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$  от 20° до 80° со скоростью сканирования 1°/мин и шаг сканирования 0.02°. Исследования микроструктуры осуществляли с использованием микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония). Фактическую плотность образцов определяли относительно рентгенографической согласно ГОСТу 2409-2014.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для получения электролитных материалов со структурой пироклора требуются высокие температуры синтеза и активные к спеканию порошки, размер частиц которых чем меньше, тем выше плотность керамики. Для синтеза высокодисперсных порошкообразных оксидных материалов, способствующих получению высокоплотной мелкозернистой керамики цирконата лантана, была применена экспериментальная серия методов. Общее во всех методах – это растворная стадия процесса, способствующая гомогенизации смеси катионов, для осуществления которой готовили оксидообразующий раствор (приготовление

описано выше). Далее применяли различные методы синтеза. При осуществлении гидротермального метода варьировали такие параметры прохождения реакции, как температура, длительность процесса и рН. В условиях лабораторного эксперимента данный способ имел наименьший выход продукта. В случае метода сжигания экспериментировали с видом «топлива» (глицин, глицерин, лимонная кислота, их смеси) и его количеством. Наиболее эффективным методом получения высокодисперсных порошков выбран метод «медленного» сжигания (около 12 ч при температуре 130°C) с добавлением трехкратного количества лимонной кислоты по отношению к массе получаемого оксида. Анализ всех экспериментов по получению плотных образцов керамики цирконата лантана привел к созданию «комбинированных» методов синтеза. Например, после осуществления реакции сжигания порошки ставили на декарбонизационный отжиг, после чего их подвергали либо ультразвуковому диспергированию, либо размолу в планетарной шаровой мельнице – такая комбинация методов позволяла получать хорошие результаты по плотности получаемой керамики. Метод ультразвукового диспергирования осуществляли в разных режимах (мощность, время, состав дисперсионной среды). Показано, что наилучшую развитую поверхность демонстрируют порошки при обработке небольшими порциями, например, 5 г в 100 мл среды, дисперсионная среда – бутанол. Отработаны методы применения высокоэнергетического размолу при варьировании его длительности, соотношения количества помольных шаров к обрабатываемому порошку, размера помольных шаров. Исследовано, что наибольшее влияние на плотность получаемой керамики LCZ дает применение помолу в течение 3 ч при использовании помольных шаров диаметром 3 мм в соотношении 10:1 к массе порошка, с частотой вращения 300 об./мин, в среде изопропилового спирта. Разработана методика ультразвукового распыления с применением различных растворов осадителей

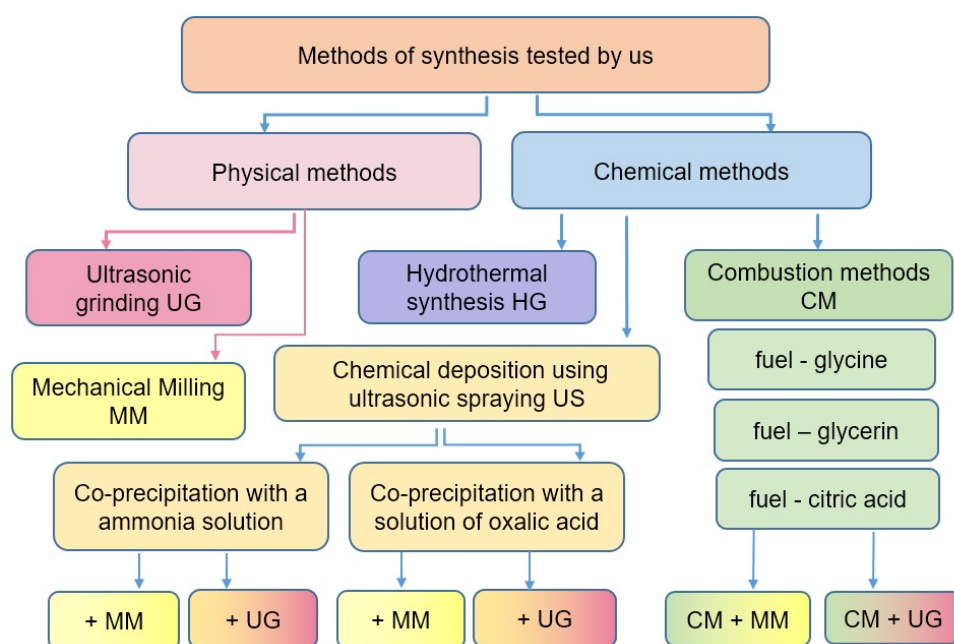


Рис. 1. Схема примененных методов синтеза и их комбинирования (цвет онлайн)  
 Fig. 1. The scheme of the applied synthesis methods and their combination (color online)

и режимов пыления (концентрация раствора, скорость). Были определены эффективные режимы, обеспечивающие наибольшую дисперсность частиц, – применение раствора 3–5 мас.% в пересчете на оксиды, скорость распыления не более 50 мл в минуту, осадитель – 8-9%-ный раствор щавелевой кислоты. Полученные таким образом порошки также подвергали ультразвуковому диспергированию, либо размолу в планетарной мельнице в эффективных режимах доизмельчения частиц. Метод ультразвукового распыления при осаждении в комбинации с применением помола оказался наиболее перспективным для дальнейшего изучения и позволил получить высокодисперсные порошки и керамику высокой плотности (98% относительно теоретической). Перечисленные методы синтеза и реализованные комбинации методов отображены схематично на рис. 1.

Структура порошкообразных материалов, полученных комбинированными методами, соответствовала однофазным материалам уже при температуре отжига 800°C. При применении гидротермального метода синтеза формирование фазы пирохлора, да-

же после отжига при температуре 1200°C, полностью не завершалось, на рентгенограммах присутствовали пики, соответствующие исходным веществам. Твердофазный способ синтеза, осуществленный нами для сравнения процесса фазообразования, демонстрировал, что реакция формирования однофазных пирохлоров не проходит полностью даже при температуре 1500°C (рис. 2).

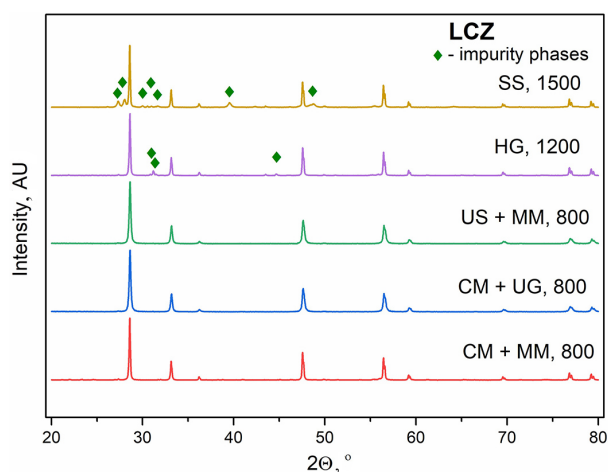


Рис. 2. РФА порошков LCZ, полученных разными методами (цвет онлайн)  
 Fig. 2. XRF of LCZ powders obtained by different methods (color online)

Результаты измерений методом лазерной дифракции получаемых порошков при применении различных методов синтеза и отжига при 800°C показали, что комбинированными методами достигаются удельные площади поверхности порошков до 100000 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>, что соответствует наноразмерным материалам.

На рис. 3 приведены РЭМ изображения порошков, полученных комбинированным методом ультразвукового осаждения и высокоэнергетического помола, спеченные при различных температурах. Спекание при 850°C в течение 24 ч позволяет получить однофазные материалы со средним размером зерен менее 100 нм. Спекание при 1100°C

в течение 24 ч приводит к заметному росту зерен до 200–300 нм, а при 1300°C в течение 5 ч – к дальнейшему росту зерен до 400–500 нм.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы процессы получения наноразмерных порошков при варьировании методик синтеза керамики LCZ. Для достижения максимальной усадки и получения нанокристаллической керамики при пониженных температурах использовалось комбинирование следующих методов: «медленное» цитрат-нитратное сжигание и, после предварительного прокаливания, дополнительное ультразвуковое диспергирование

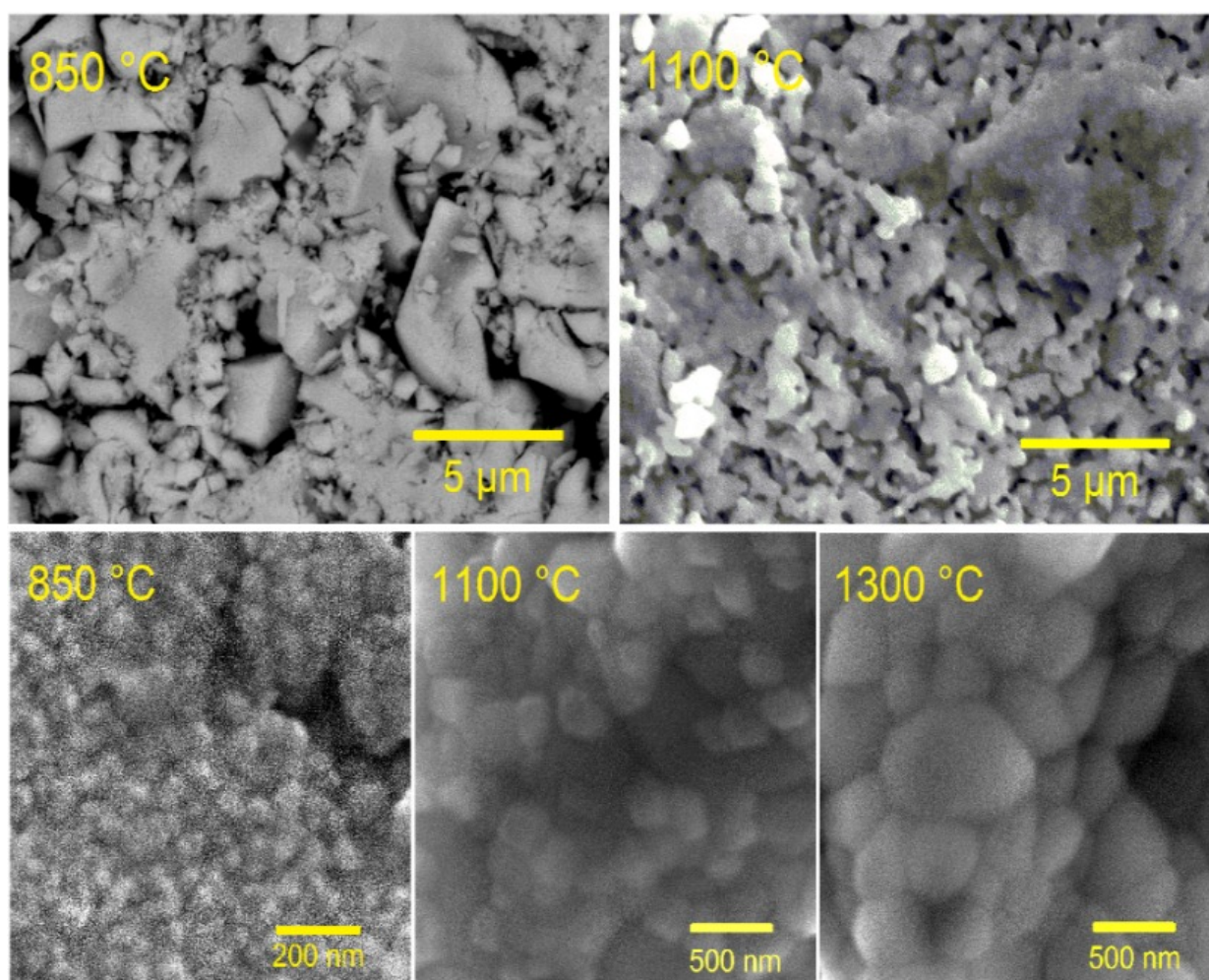


Рис. 3. РЭМ изображения керамики после спекания при 850, 1100 и 1300°C

Fig. 3. SEM images of ceramics after sintering at 850, 1100 and 1300°C

или длительный помол порошка малыми порциями, либо и то и другое. Предложенная в данной работе технология получения цир-

конатов лантана может использоваться при производстве порошков с заданной микроструктурой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Huo D., Baldinozzi G., Simeone D., Khodja H., Surblé S. Grain size-dependent electrical properties of  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  as potential Proton Ceramic Fuel Cell electrolyte. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 298, pp. 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.019>
2. Anantharaman A. P., Dasari H. P. Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications. *Ceramics Int.*, 2021, vol. 47, iss. 4, pp. 4367–4388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.012>
3. Vorotnikov V. A., Belyakov S. A., Ivanov A. V., Novikova Y. V., Stroeve A. Y., Grebenev V. V., Khmelenin D. N., Emelyanova O. V., Plekhanov M. S., Kuzmin A. V. Equilibrium of intrinsic and impurity point defects in Ca-doped  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2024, vol. 15, pp. 65–79. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2024-15-1-65-79>
4. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 813, article no. 152221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152221>
5. Omata T., Ikeda K., Tokashiki R., Otsuka-Yao-Matsuo S. Proton solubility for  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 167, pp. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.015>
6. Kuzmin A. V., Stroeve A. Y., Gorelov V. P., Novikova Y. V., Lesnichyova A. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V. Synthesis and characterization of dense proton-conducting  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ceramics. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, iss. 2, pp. 1130–1138. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.041>
7. Hachem K., Ansari M. J., Saleh R. O., Kzar H. H., Al-Gazally M. E., Altimari U. S., Hussein S. A., Mohammed H. T., Hammid A. T., Kianfar E. Methods of Chemical Synthesis in the Synthesis of Nanomaterial and Nanoparticles by the Chemical Deposition Method: A Review. *Bionanoscience*, 2022, vol. 12, pp. 1032–1057. <https://doi.org/10.1007/s12668-022-00996-w>
8. Suslick K., Price G. Application of Ultrasound to Materials Chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, vol. 29, pp. 295–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.295>
9. Nandiyanto A. B. D., Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv. Powder Technol.*, 2011, vol. 22, iss. 1, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.09.011>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 18.11.2024; принята к публикации 18.11.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 18.11.2024; accepted for publication 18.11.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 191–195

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 191–195

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

Научная статья

УДК 544.6.018.49

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА МЕТОДОМ НАБУХАНИЯ

Н. А. Фёдоров<sup>✉</sup>, Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Фёдоров Никита Александрович**, аспирант, F-nikita08@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9192-2075>

**Уваров Николай Фавстович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, uvarov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Улихин Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Аннотация.** Проведён поиск растворителей для получения полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания. Наибольшее набухание наблюдается в N-метил-2-пирролидоне, а максимальная степень набухания достигается за 24 ч при 25°C. Эффект набухания уменьшается с ростом концентрации соли. Ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума  $6\text{--}8\cdot 10^{-4}$  См/см при 5 мас.% соли лития. Методом гальваностатического циклирования показано, что электролит является обратимым по ионам лития и электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В.

**Ключевые слова:** полиуретановый эластомер, набухание полимера, N-метил-2-пирролидон, тетрафтороборат лития, твёрдый полимерный электролит, стойкость по отношению к литию, электрохимическая стабильность

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00302-П).

**Для цитирования:** Фёдоров Н. А., Уваров Н. Ф., Улихин А. С. Получение полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 191–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method

N. A. Fedorov<sup>✉</sup>, N. F. Uvarov, A. S. Ulihin

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Nikita A. Fedorov**, F-nikita08@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9192-2075>

**Nikolai F. Uvarov**, uvarov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Artem S. Ulihin**, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Abstract.** The search for solvents to prepare polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by swelling method was carried out. The greatest swelling was observed in N-methyl-2-pyrrolidone, and the maximum degree of swelling was reached in 24 hours at 25°C. The swelling effect decreased with increasing the salt concentration. The ionic conductivity of the polymer electrolytes reached the maximum of  $6\text{--}8\cdot 10^{-4}$  S/cm at 5 wt% of lithium salt. Using the method of galvanostatic cycling it was shown that the electrolyte was reversible by lithium ions and electrochemically stable in the voltage range up to 4.8 V.

**Keywords:** polyurethane elastomer, polymer swelling, N-methyl-2-pyrrolidone, lithium tetrafluoroborate, solid polymer electrolyte, resistance to lithium, electrochemical stability

**Acknowledgments.** The work was carried out with partial support from the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302-П.

**For citation:** Fedorov N. A., Uvarov N. F., Ulihin A. S. Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 191–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем в разработке литиевых батарей является поиск подходящего электролита [1]. Низкомолекулярные органические вещества, используемые в настоящее время в качестве растворителей электролитов, по своей природе нестабильны на границах раздела электрод/электролит, что приводит к необратимой потере ёмкости во время первого цикла, а также к риску дальнейшего разложения растворителя и соли в течение эксплуатации батареи. Воспламеняемость этих растворителей также вызывает серьёзную озабоченность, поскольку неконтролируемые реакции в таких батареях могут иметь непредсказуемые последствия. Одним из возможных способов решения проблем с безопасностью в литиевых источниках питания является замена жидкого электролита твердыми электролитами с полимерной основой, имеющими более высокую стабильность и безопасность, а также обеспечивающими высокую гибкость элементов конструкции. Подавляющее большинство твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам лития основаны на полиэфирах, наиболее распространённым из которых является полиэтиленоксид. Существует ряд других материалов, которые имеют более высокие эксплуатационные характеристики [2], однако большинство из них не обладают высокой ионной проводимостью и необходимыми механическими свойствами. Полиэтиленоксид частично кристаллизуется при низких и умеренных температурах, что приводит к снижению ионной проводимости [3].

Ещё одной широко применяемой группой полимеров для получения твёрдых полимерных электролитов являются поликарбонаты. Поликарбонатные электролиты показыва-

ли хорошую стабильность и эффективность циклирования в литиевых элементах при повышенной температуре, однако при понижении температуры их проводимость резко снижается, что ограничивает использование этих материалов [4].

Одним из альтернативных путей улучшения электрохимических, механических и термических свойств заключается в использовании электролитов на основе блок-сополимеров, в которых каждый блок вносит свой вклад. Обычно один блок обеспечивает хорошую ионную проводимость, в то время как другие – жёсткость и механическую стабильность. Примером таких полимеров является класс полиуретанов. Полиуретановые полимеры состоят из двух непрерывно чередующихся компонентов в структуре: жёсткого уретанового сегмента и мягкого блока на основе простых и сложных полиэфиров или многоатомных спиртов. Существует большое разнообразие в выборе мягкого сегмента, который может быть синтезирован до формирования полиуретановой структуры. Модульный принцип конструкции полиуретанов позволяет, по крайней мере теоретически, отдельно разрабатывать мягкие и жёсткие сегменты для ионной проводимости и механической прочности соответственно [5].

Одним из методов получения твёрдого полимерного электролита на основе полиуретанового эластомера является метод набухания полимерной матрицы в органическом растворителе с растворёнными в нем различными солями [6]. При этом не ясны принципы выбора органического растворителя для конкретного состава полимерной матрицы, не определены характерные времена набухания, в том числе при различной концентрации соли в растворителе.



Целью настоящей работы являлись подбор оптимальных растворителей, входящих в объем полимера, определение характерного времени и оценка электрохимических свойств полимерных электролитов, полученных на основе наиболее перспективного растворителя – N-метил-2-пирролидона (НМП).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску ПФЛ 100 (преполимер на основе толуилендиизоцианат TDI, производства ООО «СУРЭЛ», Россия), нагретого до 50°C, смешивали в массовом соотношении 1:6 с нагретым до 110°C отвердителем 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (МОСА, химически чистый, производства Jiangsu Xingyuan Chemical Co. Ltd.), при перемешивании с использованием диссольвера Dispermat CN со скоростью 2500 об./мин в течение 30 с при вакуумировании. Полученную смесь заливали в металлическую форму и нагревали в течение 1 ч при 110°C. Затем форму охлаждали, образец извлекали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение 7 дней перед проведением экспериментов. Из полученных образцов вырезались пластинки, которые помещались в объем растворителя для определения степени и времени предельного набухания. В качестве растворителей были взяты реактивы чистотой не ниже х. ч. без предварительной очистки. Степень набухания  $\alpha$  определяли по значениям конечной ( $m$ ) и начальной ( $m_0$ ) массы образца с помощью соотношения

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \cdot 100\%.$$

После набухания проводили измерения проводимости образцов по двухэлектродной схеме с прижимными стальными электродами методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя иммитанса E7-25 (ОАО МНИПИ, Беларусь) в области частот 20 Гц – 1 МГц в среде аргона. Сопротивление образца  $R$  определяли из графиков Найквиста подгонкой параметров эквивалентной схемы под экспериментальные дан-

ные. Проводимость  $\sigma$  рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S},$$

где  $d$  – толщина образца,  $S$  – площадь электродов. Электрохимическую стабильность определяли в ячейке типа Li/электролит/сталь с электролитом, приготовленном с использованием тщательно осушенного раствора, содержащего 5 вес.% LiBF<sub>4</sub> в НМП, методом линейной вольтамперметрии при скорости развёртки напряжения 1 мВ/с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты, полученные в экспериментах по набуханию полимера в различных растворителях. Интересно, что значение  $\alpha$  не зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Например, полиуретановый эластомер практически не набухает как в воде, так и в диэтиловом эфире. Среди 28 исследованных систем наибольшая степень набухания  $\alpha$  (более 200 вес.%) наблюдается в N-метил-2-пирролидоне (НМП), тетрагидрофуране (ТГФ) и диметилформамиде (ДМФА). Повышенные значения  $\alpha$  в этих растворителях обусловлены тем, что в состав этих веществ входят функциональные группы, образующие комплексы с сегментами полимерной цепи полиуретана. Образование комплексов приводит к деформации цепи и расширению внутреннего пространства полимера между цепями, в которую входят дополнительные молекулы растворителя. Расширение полимерной сетки происходит до тех пор, пока возникающие механические напряжения не достигнут некоторого предельного значения для данного полимера [7, 8]. Для дальнейших исследований были выбраны полимеры, полученные набуханием полимера в чистом растворителе НМП и в растворах LiBF<sub>4</sub> в НМП при различной концентрации соли.

Исследование кинетики набухания показало, что предельное значение степени набухания  $\alpha$  достигается за 24 ч при 25°C

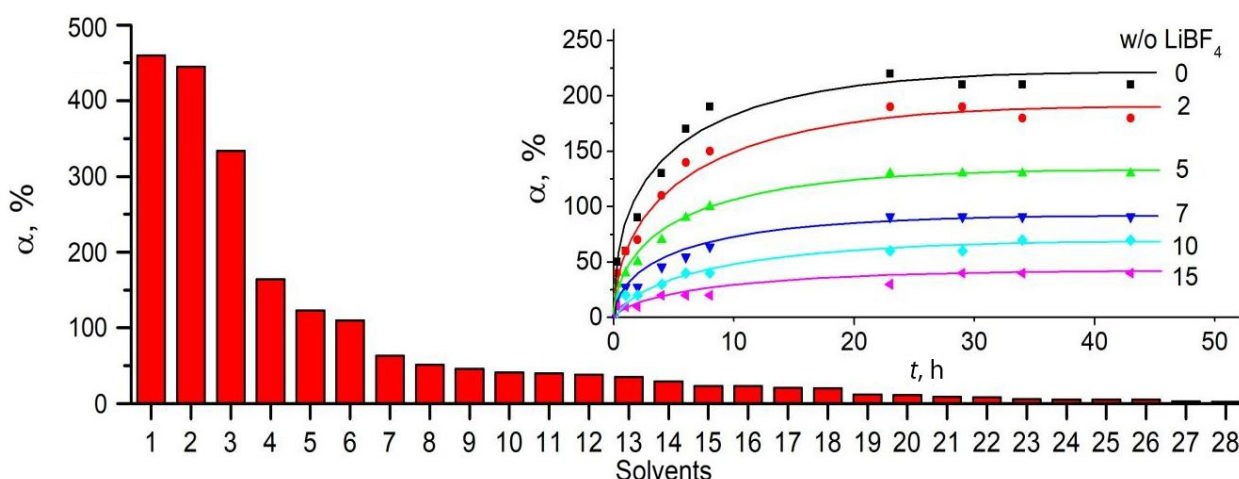


Рис. 1. Значения степени набухания полиуретанового эластомера, полученные в различных растворителях. Цифрами указаны растворители: НМП (1), ТГФ (2), ДМФА (3), циклогексанон (4), ледяная уксусная кислота (5), диметилсульфоксид (6), толуол (7), орто-ксилол (8), бутилацетат (9), метилэтилкетон (10), мета-ксилол (11), гептан (12), ацетон (13), метоксипропилацетат (14), дибутилфталат (15), дибутиламин (16), диэтиловый эфир (17), ацетонитрил (18), триэтиламин (19), изопропиловый спирт (20), трипропиламин (21), диоктилдипинат (22), диизонониловый эфир (23), диоктилсебацинат (24), диоктилтерефталат (25), трибутиламин (26), тетраэтоксисилан (27), вода (28). На вставке: кинетика набухания полиуретанового эластомера в растворах  $\text{LiBF}_4$  в НМП при различном весовом содержании соли

Fig. 1. Swelling coefficient values for polyurethane elastomer obtained in various solvents. Numbers correspond to the following solvents: NMP (1), THF (2), DMF (3), cyclohexanone (4), ice vinegar (5), dimethyl sulphoxide (6), toluene (7), ortho-xylene (8), butyl acetate (9), methyl ethyl ketone (10), meta-xylene (11), heptane (12), acetone (13), methoxypropyl acetate (14), dibutyl phthalate (15), dibutylamine (16), diethyl ether (17), acetonitrile (18), triethylamine (19), isopropyl alcohol (20), tripropylamine (21), dioctyl adipate (22), diisononyl ether (23), dioctyl sebacate (24), dioctyl terephthalate (25), tributylamine (26), tetraethoxysilane (27), water (28). In insert: The swelling kinetics for polyurethane elastomer in the solutions of  $\text{LiBF}_4$  in NMP at different weight concentrations of the salt

(см. рис. 1, вставка), это значение сохраняется в диапазоне температур  $-15 - +50^\circ\text{C}$ . Величина предельного значения  $\alpha$  монотонно

уменьшается при увеличении концентрации соли. Наиболее вероятной причиной снижения степени набухания является осмотическое давление раствора, приводящее к вытеснению раствора из объема полимера.

Полученные полимерные электролиты обладают высокой ионной проводимостью.

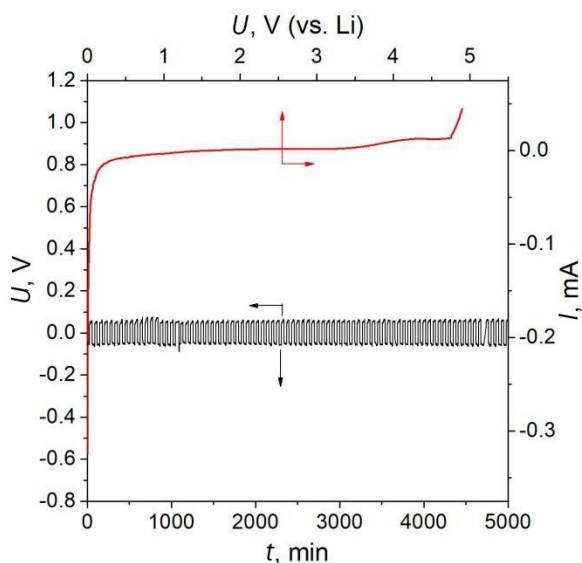


Рис. 2. Кривая гальваностатического циклирования ячейки Li/электролит/Li, полученная для электролита полиуретановый эластомер – НМП – 5 вес.%  $\text{LiBF}_4$  при плотности тока  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  (чёрная кривая) и вольтамперная зависимость ячейки Li/электролит/сталь с тем же электролитом, полученная при скорости развёртки напряжения  $1 \text{ mV/s}$  (красная кривая) (цвет онлайн)

Fig. 2. The galvanostatic cycling curve of the Li/electrolyte/Li cell obtained for the electrolyte polyurethane elastomer – NMP – 5 weight%  $\text{LiBF}_4$  electrolyte at a the current density of  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  (black curve) and the voltammetric dependence of the Li/electrolyte/steel cell with the same electrolyte obtained at a the voltage sweep rate of  $1 \text{ mV/s}$  (red curve) (color online)

Ионная проводимость полимерных электролитов достигает значений  $6\text{--}8 \cdot 10^{-4}$  См/см при концентрации 5 вес.% соли лития в НМП. Методом гальваностатического циклирования в ячейке с металлическим литиевыми электродами показано, что электролит стабилен в контакте с литием и является обратимым по ионам лития. Методом циклической вольтамперометрии в ячейке с литиевым катодом и анодом из стали продемонстрировано, что электролит электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электролиты на основе полиуретанового эластомера можно использовать в литиевых полимерных аккумуляторах с большинством известных анодных и катодных материалов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были установлены наиболее перспективные растворители, которые

могут быть использованы для получения полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания. Показано, что среди всех исследованных растворителей наибольшее набухание наблюдается в N-метил-2-пирролидоне, тетрагидрофуране и диметилформамиде, а максимальная степень набухания достигается за 24 ч при 25°C. В работе было установлено, что эффект набухания уменьшается с увеличением концентрации соли. Ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума  $6\text{--}8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 5 мас.% соли лития. Методом гальваностатического циклирования в ячейке с металлическим литиевыми электродами показано, что электролит стабилен в контакте с литием и является обратимым по ионам лития. Методом циклической вольтамперометрии в ячейке с литиевым катодом и анодом из стали получено, что электролит электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
2. Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 15, pp. 4554–4569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
3. Barteau K. P., Wolffs M., Lynd N. A., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Hawker C. J. Allyl glycidyl ether-based polymer electrolytes for room temperature lithium batteries. *Macromolecules*, 2013, vol. 46, no. 22, pp. 8988–8994. <https://doi.org/10.1021/ma401267w>
4. Sun B., Mindemark J., Edstrom K., Brandell D. Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 738–742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.014>
5. Andersson R., Hernández G., See J., Flaim T. D., Brandell D., Mindemark J. Designing polyurethane solid polymer electrolytes for high-temperature lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, vol. 5, no. 1, pp. 407–418. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02942>
6. Adolf E. Equilibrium swelling of polyurethane elastomer. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, vol. 63, no. 1, pp. 56–65. <https://doi.org/10.5254/1.3538242>
7. Nierzwicki W., Majewska Z. Swelling properties of urethane elastomer and their bearing on microphase separation. *J. Applied Polymer Science*, 1979, vol. 24, pp. 1089–1099. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070240421>
8. Shibayama K., Kodaria M. Effects of concentration of urethane linkage, crosslinking density, and swelling upon the viscoelastic properties of polyurethanes. *J. Polymer Science*, 1966, vol. 4, pp. 83–108. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040106>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 196–200

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 196–200

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

Научная статья

УДК 54.057

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  КАТОДА В КОНТАКТЕ  
с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

**О. С. Бервицкая<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>, М. С. Бобро<sup>1</sup>, А. Ю. Строева<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2✉</sup>**

<sup>1</sup>*Вятский государственный университет*

*Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Бервицкая Ольга Сергеевна**, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>  
**Ичетовкина Виктория Андреевна**, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Бобро Марк Сергеевич**, инженер, [usr22323@vyatsu.ru](mailto:usr22323@vyatsu.ru), <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

**Строева Анна Юрьевна**, ведущий научный сотрудник, [stroevaanna@yandex.ru](mailto:stroevaanna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** В данной работе цитрат-нитратным методом синтезирован материал  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ , методом импеданса изучены его электрохимические характеристики в составе симметричных ячеек в сравнении с модельным Pt электродом в контакте с протон-проводящим электролитом. Показано, что поляризационное сопротивление электрода, изготовленного из исследуемого материала, примерно на два порядка ниже поляризационного сопротивления модельного Pt электрода, на основании чего состав  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  может быть предложен как перспективный катодный материал для протон-керамических топливных элементов.

**Ключевые слова:** скандат лантана-стронция, манганит лантана-стронция, перовскит, симметричные ячейки, катодный материал, микроструктура, поляризационное сопротивление

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

**Для цитирования:** Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Бобро М. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Электрохимические характеристики  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  катода в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  протон-проводящим электролитом // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 196–200. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Electrochemical characteristics of the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  cathode contacting the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  proton-conducting electrolyte**

**O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, M. S. Bobro<sup>1</sup>, A. Yu. Stroeveva<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2✉</sup>**

<sup>1</sup>*Vyatka State University*

*36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Olga S. Bervitskaya**, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Victoria A. Ichetovkina**, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Mark S. Bobro**, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>  
**Anna Yu. Stroevea**, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>  
**Anton V. Kuzmin**, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** In this work, the material  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  was synthesized using the citrate-nitrate method. The electrochemical characteristics of the material were studied using impedance spectroscopy on symmetric cells and compared with the model Pt cathode contacting the proton-conducting electrolyte. It was shown that the polarization resistance of the investigated material is approximately two orders lower than that of the model Pt electrode. Based on this, the composition of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  can be proposed as a promising cathodic material for proton ceramic fuel cells.

**Keywords:** pyrochlores, lanthanum zirconate, combustion method, ultrasonic co-deposition, electrolytes, microstructure

**Acknowledgments.** This work was financially supported by the Strategic academic leadership programme “Priority-2030”.

**For citation:** Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Bobro M. S., Stroevea A. Yu., Kuzmin A. V. Electrochemical characteristics of the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  cathode contacting the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  proton-conducting electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 196–200 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы электрохимические устройства на основе протон-проводящих оксидных материалах находят широкое применение в качестве топливных элементов, электролизеров, газовых сенсоров и др.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  (LSS) зарекомендовал себя как перспективный протонпроводящий оксидный электролит за счет высокого уровня химической устойчивости, проводимости и подвижности протонов. При этом существует необходимость поиска новых электродных материалов, которые химически и термически совместимы с электролитом LSS. Допирование В-подрешетки LSS катионами переходных металлов позволяет создавать новые материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью [1], а использование родственных материалов повышает степень соответствия физико-химических свойств между различными функциональными слоями электрохимической ячейки и положительно сказывается на ресурсе ее работы.

Ранее нами было показано [2], что введение ионов марганца в подрешетку скандия способствует повышению общей проводимости в диапазоне допирования

$\text{Mn} > 40$  ат.% относительно Sc-подрешетки. В литературе всесторонне исследованы катодные материалы манганита лантана-стронция (LSM) [3–5]. LSM обладает высокой электропроводностью, но низким кислород-ионным вкладом при температурах  $700^\circ\text{C}$  и ниже, вследствие чего его не используют в качестве катода для протонно-керамических топливных элементов.

Авторы [6] показали, что частичное замещение катиона марганца на ионы скандия до 20 ат.% в LSM способствует образованию кислородных вакансий в структуре материала. Материал в виде  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  (LSSM60) в контакте с протон-керамическим электролитом ранее не исследован.

Целью данной работы является изучение электрохимических свойств материала LSSMn60 по отношению к реакции восстановления кислорода.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Синтез электродного и электролитного материалов*

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  синтезирован твердофазным методом при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Из полученного порошка прессовали диски

диаметром 12 мм и спекали при 1650°C 10 ч. Относительная плотность полученной керамики, определенная геометрическим методом, выше 95%.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  синтезирован цитрат-нитратным методом. Методика синтеза подробно описана в работе [2]. Контроль фазового состава полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Количественный анализ катионного состава проводили методом рентгенофлуорисцентной спектроскопии.

#### Изготовление симметричных ячеек

Суспензию, изготовленную на основе порошка LSSMn60 смешанного в соотношении 1:1 по массе с органическим связующим, наносили на поверхность спеченных таблеток LSS методом окунания. Полученные ячейки сушили на воздухе при комнатной температуре и подвергли отжигу при 1350°C в течение 2 часов. Для сравнения электрохимических характеристик были изготовлены симметричные ячейки с модельным платиновым катодом. Площадь электродной поверхности одной симметричной ячейки составила 0.78 см<sup>2</sup>. Анализ микроструктуры электродного материала проводили методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6510 LV, Япония).

#### Импедансная спектроскопия

Исследование электрохимических процессов на симметричных ячейках проводили методом импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра PS-20 (SmartStat, Россия). Симметричные ячейки Pt/LSS/Pt и LSSMn60/LSS/LSSMn60 испытывали в атмосфере увлажненного воздуха в диапазоне температур 450–700°C с шагом 50°C в диапазоне частот 3 МГц – 0.01 Гц и амплитудой 10 мВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма и микрофотографии полученного порошка LSSMn60 представлены на рис. 1.

По результатам РФА видно, что материал однофазный (примесные пики отсутствуют) и изоструктурен  $\text{LaMnO}_3$ . Кристаллическая решетка соответствует структуре перовскита с орторомбическими искажениями и пространственной группой Pnma. Размер частиц синтезированного порошка составляет <0.1 мкм. Согласно результатам рентгенофлуорисцентной спектроскопии количественный состав образцов соответствует заданному.

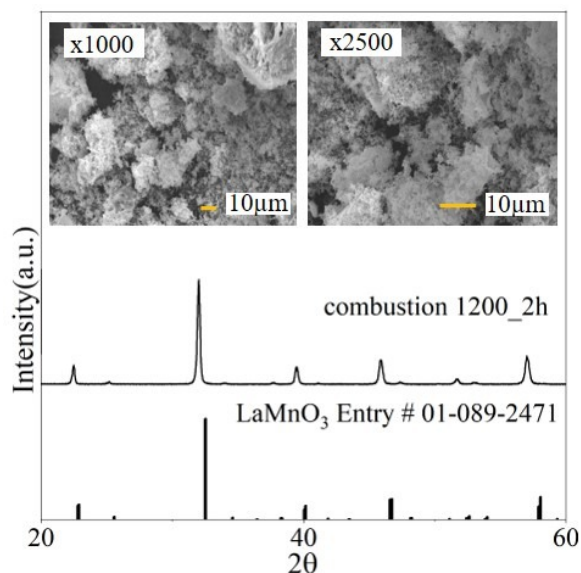


Рис. 1. Рентгенограмма и микрофотография синтезированного порошка LSSMn60 после отжига на 1200°C

Fig. 1. XRD pattern and microphotography of the synthesized LSSMn60 powder annealed at 1200°C

Согласно микрофотографии шлифа симметричной ячейки (рис. 2) видно, что материал катода обладает развитой пористостью, однородным распределением размеров частиц и хорошим контактом с электролитной подложкой. Толщина электродного слоя составила около 90 мкм.

На рис. 2 представлен типичный спектр импеданса симметричной ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60, измеренной при

температуре 450°C. В представленном спектре проведена компенсация сопротивления электролита. При такой температуре годографы электродного импеданса состоят из двух дуг окружности. Начало второй полуокружности наблюдается в низкочастотной области при частоте 10 Гц. Полученные годографы импеданса могут быть описаны двумя цепочками, состоящими из параллельно соединенных резистора  $R$  и элемента постоянного сдвига фаз CPE. Рассчитанные емкости обеих дуг окружности лежат в диапазоне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  Ф, что характеризует эти процессы как электродные. Сопротивление электрода рассчитывали как сумму сопротивлений двух дуг:  $R_p = R_2 + R_3$ .

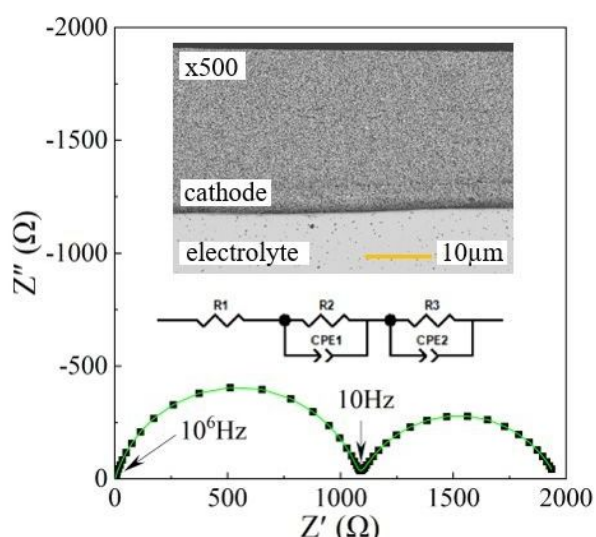


Рис. 2. Годограф импеданса при 450°C, нормированный по электролиту, и РЭМ-изображение поперечного сечения симметричной ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60 (цвет онлайн)

Fig. 2. Impedance hodograph at 450°C normalized to the electrolyte and SEM image of the cross section of the symmetrical LSSMn60/LSS/LSSMn60 cell (color online)

Была проанализирована зависимость величины удельного поляризационного сопротивления ( $R_\eta$ ) от температуры (рис. 3), которое определяли как произведение  $R_p/2$  и площади поверхности электрода.

Полученная величина  $R_\eta$  для электрода LSSMn60, нанесенного на твердый электролит LSS при 700°C, составляет  $1.75 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , что в несколько раз ниже элек-

трода  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  и сопоставимо со значениями  $R_\eta$  композитных электродов LSM-YSZ и LSM-GDC [7].

Полученные значения  $R_\eta$  для электрода LSSMn60 примерно на два порядка ниже  $R_\eta$  для платинового электрода, нанесенного на LSS, что может быть связано с тем, что реакция восстановления кислорода на платиновом электроде возможна только на трехфазной границе Pt/LSS/O<sub>2</sub> и ограничивается площадью контакта электрод – электролит.

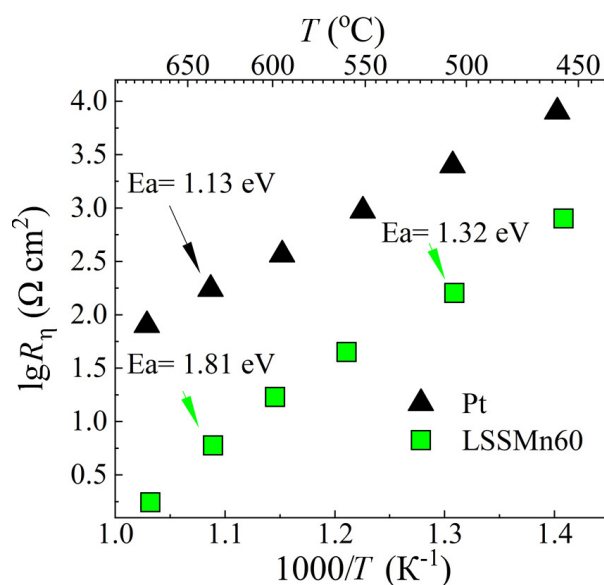


Рис. 3. Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления электродов LSSMn60 и Pt (цвет онлайн)

Fig. 3. The temperature dependence of the specific polarization resistance of LSSMn60 and Pt electrodes (color online)

Рассчитаны кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ) из температурных зависимостей величин обратных  $R_\eta$  как угол наклона прямой в координатах Аррениуса. Значение  $E_a$  для ячейки с электродом LSSMn60 в диапазоне температур 450–550°C составляет 1.32 эВ, что ниже, чем у распространенного схожего катодного материала  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  на подложке YSZ  $\sim 1.61$  эВ [7], но выше для аналогичной ячейки с платиновым электродом 1.13 эВ. Различие в значениях энергии активации электродов LSSMn60 и Pt свидетельствует о разных лимитирующих стадиях восстановления кислорода на этих электро-

дах. Согласно литературным данным [8] величина энергии активации 1.4 эВ может соответствовать стадии переноса заряда к адсорбированному кислороду и его встраиванию в кислородные вакансии электродного материала. В температурном интервале 600–700°C значение энергии активации ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60 увеличивается до ~1.81 эВ, что говорит о смене скоростью-пределяющей стадии при повышении температур. Для детального изучения кинетики катодных процессов в материале LSSMn60 необходимо провести дополнительные исследования в зависимости от парциального давления кислорода.

### ВЫВОДЫ

В работе проведено исследование электрохимического поведения электрода

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ , нанесенного методом окунания на поверхность твердого электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в сравнении с модельным платиновым электродом. Величина поляризационного сопротивления электрода LSSMn60 нанесенного на поверхность LSS, составила  $1.75 \pm 0.05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при 700°C в атмосфере увлажненного воздуха, что примерно на два порядка ниже поляризационного сопротивления платинового катода. Природа лимитирующих стадий восстановления кислорода на электродах LSSMn60 и платинового различается. Если принимать во внимание низкое поляризационное сопротивление в среднетемпературной области, то электрод LSSMn60 можно рассматривать как перспективный катодный материал для протонпроводящих топливных элементов на основе электролита LSS.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Plekhanov M. S., Kuzmin A. V., Tropin E. S., Korolev D. A., Ananyev M. V. New mixed ionic and electronic conductors based on  $\text{LaScO}_3$ : Protonic ceramic fuel cells electrodes. *J. Power Sources*, 2020, vol. 449, article no. 227476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227476>
2. Bervitskaya O. S., Stroeve A. Y., Ananchenko B. A., Ichetovkina V. A., Kuzmin A. V. Synthesis and Physico-Chemical Properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  Ceramic Materials with Mixed Electronic and Ionic Conductivity. *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010038>
3. Mizusaki J., Yonemura Y., Kamata H., Ohyama K., Mori N., Takai H., Tagawa H., Dokiya M., Naraya K., Sasamoto T., Inaba H., Hashimoto T. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, pp. 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00662-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00662-7)
4. Jiang S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, pp. 6799–6833. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2966-6>
5. Dai H., Yin Y., Li X., Ma C., Che Z., Hua M., Bi L. A new Sc-doped  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  cathode allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, vol. 32, article no. e00409. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00409>
6. Gu H., Zheng Y., Ran R., Shao Z., Jin W., X N., Ahn J. Synthesis and assessment of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte. *J. Power Sources*, 2008, vol. 183, pp. 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.053>
7. Murray E. Perry, Barnett S. A. (La, Sr)  $\text{MnO}_3$ -(Ce, Gd) $\text{O}_{2-x}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, iss. 3-4, pp. 265–273. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00871-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00871-2)
8. Lyskov N. V., Mazo G. N., Leonova L. S., Kolchina L. M., Istomin S. Ya., Antipov E. V. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  system. *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, pp. 747–752. <https://doi.org/10.1134/S1023193513080120>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 30.10.2024  
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 30.10.2024; accepted for publication 30.10.2024



Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 201–205

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 201–205

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

Научная статья

УДК 544.653.2/.3

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ВОДЯНОГО ПАРА

М. О. Хохлова<sup>✉</sup>, Е. В. Шубникова, Е. С. Тропин, О. А. Брагина, А. П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Хохлова Мария Олеговна**, кандидат химических наук, научный сотрудник, [khokhlova@solid.nsc.ru](mailto:khokhlova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

**Шубникова Елена Викторовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [shubnikova@solid.nsc.ru](mailto:shubnikova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

**Тропин Евгений Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [evg2306@mail.ru](mailto:evg2306@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

**Брагина Ольга Анатольевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [bragina@solid.nsc.ru](mailto:bragina@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

**Немудрый Александр Петрович**, член-корр. РАН, доктор химических наук, директор, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Аннотация.** В данной работе был исследован микротрубчатый элемент с воздушным электродом на основе LNO-SDC, изготовленный с помощью метода фазовой инверсии. Микроструктура единичных элементов была охарактеризована с использованием сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические показатели были измерены в режиме совместного электролиза водяного пара и углекислого газа. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности микротрубчатого элемента.

**Ключевые слова:** электролиз, углекислый газ, твердооксидный электролизер, твердооксидный элемент

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

**Для цитирования:** Хохлова М. О., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Использование микротрубчатых твердооксидных элементов для совместного электролиза углекислого газа и водяного пара // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 201–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis

М. О. Khokhlova<sup>✉</sup>, E. V. Shubnikova, E. S. Tropin, O. A. Bragina, A. P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Mariya O. Khokhlova**, [khokhlova@solid.nsc.ru](mailto:khokhlova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

**Elena V. Shubnikova**, [shubnikova@solid.nsc.ru](mailto:shubnikova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

**Evgeniy S. Tropin**, [evg2306@mail.ru](mailto:evg2306@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

**Olga A. Bragina**, [bragina@solid.nsc.ru](mailto:bragina@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

**Alexander P. Nemudry**, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Abstract.** In this work, a microtubular cell with an LNO-SDC-based air electrode fabricated using the phase inversion method was investigated. The microstructure of a single cell was characterized using scanning

electron microscopy. The electrochemical parameters were measured in the mode of co-electrolysis of water steam and carbon dioxide. The obtained results indicated the high efficiency of the microtubular cell.

**Keywords:** electrolysis, carbon dioxide, solid oxide electrolyzer cell, solid oxide fuel cell

**Acknowledgments.** The work was performed within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS “Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy” (No. 075-03-2022-424/3).

**For citation:** Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P. Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis. *Electrochemical Energy*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 201–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Возобновляемые источники энергии занимают лидирующие позиции в электро-энергетическом секторе. В 2023 г. их доля составила 86% от всех вновь созданных энергетических мощностей [1]. В настоящее время все большее внимание уделяется электрохимическим системам, способным решить одну из главных проблем возобновляемых источников энергии, заключающуюся в прерывистом характере их работы. Среди различных систем преобразования энергии, способных устранить данную проблему, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и электролизные системы привлекают все большее внимание благодаря своей высокой энергоэффективности и экологичности. В частности, высокотемпературные твердооксидные электролизеры (ТОЭ), работающие в режиме электролиза водяного пара, находят широкое применение в качестве альтернативы паровой конверсии метана, используемой для производства водорода, а также в процессах электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  [2, 3]. Преобразование углекислого газа с помощью ТОЭ является многообещающей стратегией в векторе декарбонизации [4]. Все большее внимание также привлекает процесс совместного электролиза водяного пара и  $\text{CO}_2$  для получения синтез-газа, широко используемого в химической и нефтехимической промышленности [5, 6].

Как известно, твердооксидные топливные и электролизные элементы могут иметь

различную геометрию, при этом основные из них – планарная и трубчатая. Преимуществами микротрубчатых твердооксидных элементов (МТ ТОЭ) являются высокая удельная мощность и механическая прочность, возможность быстрого запуска и выхода на рабочий режим, а также повышенная устойчивость к термоциклированию [7].

Целью настоящей работы являлось применение МТ ТОЭ для совместного электролиза водяного пара и углекислого газа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Изготовление микротрубчатых анодных пористых подложек*

Композитный материал NiO-YSZ (кержмет) был приготовлен путем совместного помола соответствующих оксидов в вакуумном диссольтере DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия). Массовое соотношение оксидов NiO и YSZ составляло 60/40%. Для приготовления пасты кержмета материал был смешан с 1-метил-2-пирролидоном (х. ч., растворитель) и полисульфоном (х. ч., полимерное связующее) в массовом соотношении 9 : 3 : 1 соответственно. Микротрубчатые подложки были изготовлены методом экструзии с фазовой инверсией [8].

### *Изготовление суспензий функциональных слоев*

В качестве материала катодного функционального слоя (КФС) использовали композитный материал NiO-SSZ массовым соотношением оксидов 40/60% соответственно. Органическое связующее для суспензии

КФС содержало бутилгликоль, поливинилбутираль и добавку ВУК-111 (ВУК-Gardner, Германия) в качестве растворителя, пленкообразователя, пластификатора и диспергатора соответственно. Для изготовления суспензий электролитного слоя (ЭС) и барьерного слоя (БС) использовали оксиды SSZ и SDC соответственно и органическое связующее описанного выше состава.

Материал анодного функционального слоя (АФС) был изготовлен путем совместного помола порошкообразных оксидов LNO и SDC в массовом соотношении 65/35% с последующим смешиванием с органическим связующим, содержащим бутанол, поливинилбутираль, дибутилфталат и добавку ВУК-111 в качестве растворителя, пленкообразователя, пластификатора и диспергатора соответственно. Для получения суспензии анодного токосъемного слоя (АТС) порошкообразный оксид LNF смешивали с органическим связующим того же состава, что и для суспензии АФС.

#### Изготовление единичных твердооксидных электролитных элементов

На первом этапе методом погружения в суспензию на внешнюю поверхность микротрубок после промежуточной термообработки последовательно наносили функцио-

нальные слои КФС и ЭС. Далее проводили совместное припекание КФС и ЭС при температуре 1300°C в течение 1 ч. На втором этапе на поверхность предварительно припеченного электролитного слоя наносили суспензию барьерного слоя с последующей сушкой. Далее для получения полуэлементов проводили обжиг образцов при температуре 1400°C в течение 1 ч с получением газоплотного электролитного слоя и барьерного слоя достаточной плотности. На третьем этапе наносили анодные слои путем последовательного окунания в суспензии LNO-SDC и LNF с последующим совместным припеканием данных слоев при температуре 1000°C в течение 1 ч.

#### Исследование характеристик МТ ТОЭ

Схема установки для проведения электрохимических измерений МТ приведена на рис. 1. Исследуемый образец МТ ТОЭ помещался между корундовыми трубками, а места соединения топливной ячейки и трубок герметизировались с помощью композитного керамического высокотемпературного клея. Далее конструкцию выдерживали в сушильном шкафу при 90°C в течение 2 ч, затем при 150°C – в течение 1 ч. Измерение электрохимических характеристик проводили с помощью потенциостата-гальваностата

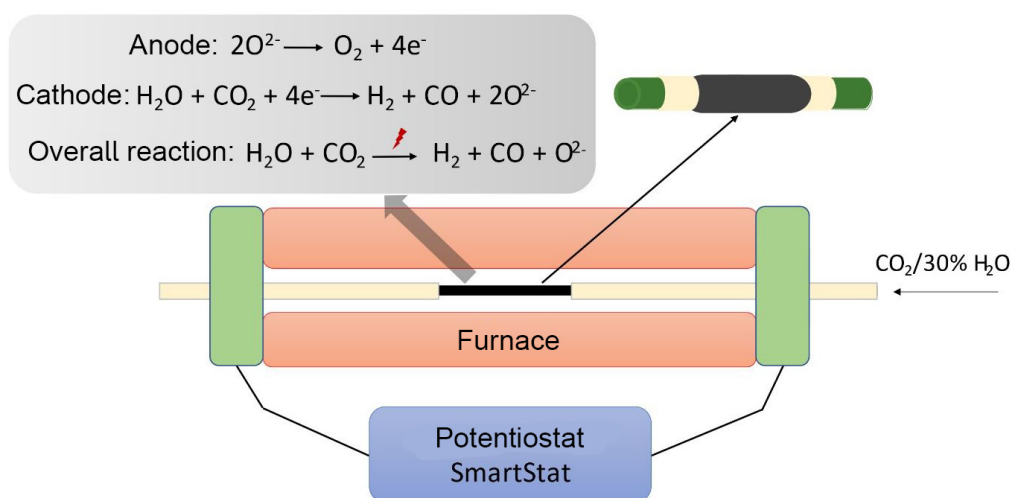


Рис. 1. Схема установки для проведения электрохимических измерений (цвет онлайн)

Fig. 1. Electrochemical measurement setup scheme (color online)

та PS-20 («Smart Stat», Россия). Регулировку скорости потоков газов осуществляли с помощью регуляторов расхода газа УФПГС-4 («СоЛО», Россия). Исследования проводили при температуре 750°C и содержании 30% H<sub>2</sub>O в потоке CO<sub>2</sub>, скорость которого составляла 50 мл/мин.

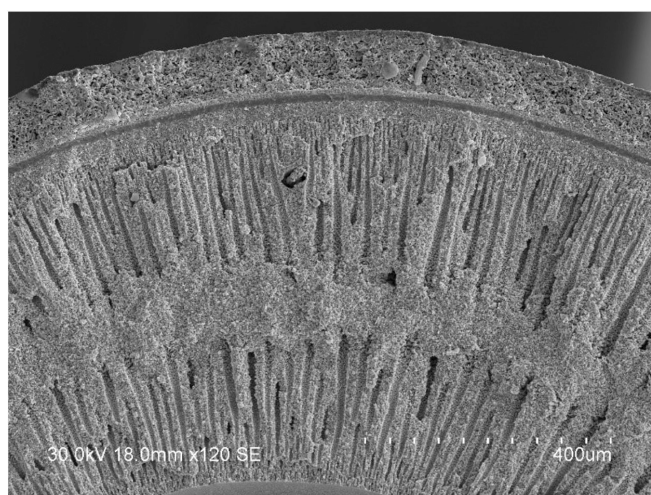
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе электролиза газообразные молекулы CO<sub>2</sub> напрямую диффундируют к катоду топливной ячейки. На первом этапе на поверхности катода молекула CO<sub>2</sub> адсорбируется из газовой фазы, а поверхностные кислородные вакансии активно участвуют в последующей диссоциации CO<sub>2</sub> и десорбции CO. Как правило, процесс диссоциации является скоростьюопределяющей стадией. Основные реакции, которые происходят в процессе электролиза на электродах, изображены на рис. 1.

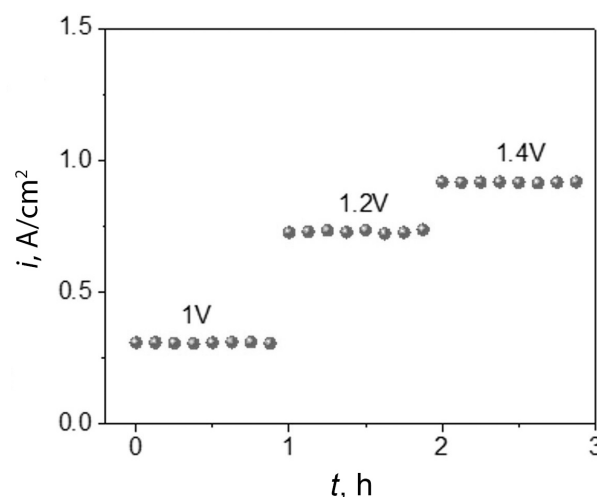
Таким образом, материал катода имеет определяющее значение в процессе электролиза CO<sub>2</sub> и должен соответствовать следующим требованиям: 1) иметь хорошую электронную и ионную проводимость,

2) обладать высокой каталитической активностью в электролизе CO<sub>2</sub>, 3) иметь механическую стабильность и совместимость с другими материалами топливной ячейки, 4) иметь достаточную пористость. В данной работе использовалась катодная подложка микротрубчатой формы на основе Ni-YSZ, изготовленная с помощью метода фазовой инверсии. Микрофотография поперечного сечения подложки представлена на рис. 2, а. Видно, что катодная подложка имеет специфическую морфологию с присутствием удлиненных пор, разделенных газоплотным слоем.

На рис. 2, б представлены результаты электрохимических измерений в режиме совместного электролиза CO<sub>2</sub>/30% H<sub>2</sub>O при температуре 750°C. При прикладываемом напряжении 1, 1.2 и 1.4 В плотность тока составила 0.31, 0.73 и 0.92 А/см<sup>2</sup> соответственно. Эти значения выше полученных для аналогичного микротрубчатого элемента, исследуемого нами ранее в режиме электролиза CO<sub>2</sub> [9]. Таким образом, представленные данные также хорошо согласуются с работами других авторов, где было показано, что в сравнении с электролизом CO<sub>2</sub>



а/а



б/б

Рис. 2. СЭМ-микрофотография поперечного сечения микротрубчатого элемента (а). Зависимость плотности тока от прикладываемого напряжения при работе ячейки в режиме совместного электролиза CO<sub>2</sub>/30% H<sub>2</sub>O при 750°C (б)

Fig. 2. SEM micrograph of a cross-section of the microtubular element (a). The dependence of the current density on the applied voltage during cell operation in a co-electrolysis mode of CO<sub>2</sub>/30% H<sub>2</sub>O at 750°C (b)

работа элемента в режиме совместного электролиза  $\text{CO}_2$  и водяного пара приводит к более высоким значениям плотности тока [10].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был изготовлен катод-несущий единичный элемент МТ ТОО,

который был исследован при работе в режиме высокотемпературного совместного электролиза  $\text{CO}_2/30\% \text{H}_2\text{O}$ . Продемонстрировано, что плотность тока достигла значений 0.31, 0.73 и 0.92  $\text{A}/\text{cm}^2$  при напряжении 1, 1.2 и 1.4 В соответственно. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности МТ ТОО.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Deshmukh M. K. G., Sameeroddin M., Abdul D., Sattar M. A Renewable energy in the 21st century: A review. *Mater. Today: Proc.*, 2023, vol. 80, pp. 1756–1759. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.501>
2. Ni M., Leung M. K., Leung D. Y. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 2337–2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>
3. Song Y., Zhang X., Xie K., Wang G., Bao X. High-temperature  $\text{CO}_2$  electrolysis in solid oxide electrolysis cells: Developments, challenges, and prospects. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1902033. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>
4. Li Y., Zhang L., Yu B., Zhu J., Wu C.  $\text{CO}_2$  high-temperature electrolysis technology toward carbon neutralization in the chemical industry. *Engineering*, 2023, vol. 21, pp. 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.016>
5. Ebbesen S. D., Knibbe R., Mogensen M. Co-electrolysis of steam and carbon dioxide in solid oxide cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. F482–F489. <https://doi.org/10.1149/2.076208jes>
6. Herranz J., Pătru A., Fabbri E., Schmidt T. J. Co-electrolysis of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ : From electrode reactions to cell-level development. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, vol. 23, pp. 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.004>
7. Suzuki T., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M. Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.037>
8. Shubnikova E. V., Popov M. P., Chizhik S. A., Bychkov S. F., Nemudry A. P. The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, pp. 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.126>
9. Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Lyskov N. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Performance and stability of microtubular solid oxide cell with LNO-SDC air electrode operating in fuel cell and electrolysis modes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 86, pp. 960–967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.490>
10. Monzón H., Laguna-Bercero M. A.  $\text{CO}_2$  and steam electrolysis using a microtubular solid oxide cell. *J. Phys. Energy*, 2019, vol. 2, article no. 014005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab4250>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024  
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 206–210

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 206–210

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

Научная статья

УДК 621.352.6

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРУБЧАТОЙ ОСНОВЫ ТОТЭ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ

Д. В. Опарина<sup>1</sup>, З. Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>, С. А. Чикишев<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>, О. С. Бервицкая<sup>1</sup>,  
А. Ю. Строева<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Опарина Дарья Васильевна, магистрант, инженер-лаборант, [oparinad98@gmail.com](mailto:oparinad98@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0009-1853-4434>

Ичетовкин Захар Николаевич, <sup>1</sup>инженер-лаборант, <sup>2</sup>аспирант, [zakhar1030@mail.ru](mailto:zakhar1030@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

Чикишев Степан Андреевич, магистрант, инженер-лаборант, [chikishev.stepa@yandex.ru](mailto:chikishev.stepa@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Ичетовкина Виктория Андреевна, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Бервицкая Ольга Сергеевна, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Строева Анна Юрьевна, ведущий научный сотрудник, [stroevaanna@yandex.ru](mailto:stroevaanna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** Разработана методика подготовки прекурсоров для получения анодных несущих трубчатых основ из композита NiO/YSZ. Подобрано оптимальное количество порообразователя для создания развитой пористости несущего анода. Показана взаимосвязь между способами получения анодных и электролитных функциональных слоёв ТОТЭ.

**Ключевые слова:** ТОТЭ, микроструктура, электролит, несущий анод, пористость, шликерное литьё

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

**Для цитирования:** Опарина Д. В., Ичетовкин З. Н., Чикишев С. А., Ичетовкина В. А., Бервицкая О. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Влияние микроструктуры трубчатой основы ТОТЭ на формирование пленочного слоя электролита SSZ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 206–210. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte

D. V. Oparina<sup>1</sup>, Z. N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>, S. A. Chikishev<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>,  
A. Yu. Stroeveva<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

**Darya V. Oparina**, oparinad98@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-1853-4434>  
**Zakhar N. Ichetovkin**, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>  
**Stepan A. Chikishev**, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>  
**Victoria A. Ichetovkina**, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>  
**Olga S. Bervitskaya**, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>  
**Anna Yu. Stroeva**, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>  
**Anton V. Kuzmin**, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** The methodology for preparing precursors for the fabrication of the anode-supported tubular substrates from NiO/YSZ composite was developed. The optimal amount of the pore-forming agent to get the well-developed porosity in the supporting anode was determined. The relationship between the fabrication methods of the anodic and electrolytic functional layers in SOFCs was demonstrated.

**Keywords:** SOFC, microstructure, electrolyte, anode support, porosity, slip casting

**Acknowledgments.** This work was financially supported by the Strategic academic leadership programme “Priority-2030”.

**For citation:** Oparina D. V., Ichetovkin Z. N., Chikishev S. A., Ichetovkina V. A., Bervitskaya O. S., Stroeva A. Yu., Kuzmin A. V. The influence of the microstructure of the SOFC tubular basis on the formation of the film layer of the SSZ electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 206–210 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-206-210>, EDN: SMBZCP

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при создании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) наблюдается тенденции к уменьшению омического сопротивления за счёт снижения толщины слоя электролита. Такой переход предполагает формирование анод-поддерживающей конструкции и тонкопленочного электролита. Получение плотной пленки электролита на несущем аноде является сложной задачей ввиду того, что электролит спекается совместно с анодными слоями – коллекторным (АКС) и функциональным (АФС), при этом процесс термообработки необходимо провести так, чтобы каждый из слоёв имел микроструктуру, соответствующую его задачам [1]. Так, анодный коллекторный слой должен иметь высокую электронную проводимость, механическую прочность и обладать развитой открытой пористостью (40–50%) [2].

Управлять процессом спекания для получения заданной микроструктуры можно, применяя различные этапы термо- и механообработки исходных материалов [3]. Целью работы является исследование влияния подготовки прекурсоров и подбор оптимального количества порообразователя для формирования газопроницаемой микроструктуры

трубчатого несущего анода и газоплотного слоя пленочного электролита на основе стабилизированного оксида циркония.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трубчатые основы получали методом горячего шликерного литья (ГШЛ) на установке ЭКОН-УГШЛ (НПП АО «ЭКОН», Обнинск, Россия), для чего использовали композит из NiO и  $Zr_{0.818}Y_{0.181}O_{1.91}$  YSZ (ООО «НеоХим», Россия) в соотношении 60:40 мас.%, полученный путём совместного помола в среде изопропанола в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 (Retsch, Германия), режим 400 об/мин 40 минут. В качестве термопластичного связующего (ТПС) использовали смесь парафина, воска и олеиновой кислоты в массовом соотношении 82:15:3. Литье трубчатых основ из шликера производили с использованием литьевой пресс-формы с внутренним диаметром 6 мм под давлением 0.6 МПа. Предварительно шликерная масса проходила этап вакуумирования и подогрева. Для удаления термопластичной связки отливки помещали вертикально в засыпку из  $Al_2O_3$  «х. ч.» и проводили поэтапный обжиг при температуре 1100°C. Пористость анодов меняли путем изменения содержания порооб-

разователя в шликерной массе. Отжиг порошков проводили в муфельной печи SNOL (АВ «МЕГА», Литва). Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония). Распределение размера частиц проводили на анализаторе частиц Ласка-ТД (ООО «Биомедицинские системы», Россия). Относительную плотность полученных несущих анодов определяли как отношение геометрической плотности трубки к рентгенографической плотности, которую вычисляли с учетом массового содержания компонентов в композите. Функциональный анодный слой изготавливали из смеси NiO (ООО «АО Реахим», Россия) и  $Zr_{0.889}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.108}$  (ООО «НеоХим», Россия) в соотношении 56/44 мас.% методом окунания из суспензии на основе поливинилбутираля. Финальную совместную термообработку слоёв проводили 2 ч при температуре 1450°C. Измерения газопрооницаемости проводили на экспериментальной установке, принцип работы которой основан на определении скорости натекания воздуха через образец под действием разности давлений во времени. Предел прочности несущих анодов измеряли методом трехточечного изгиба на приборе Shimadzu AG-X 5kN Autograph (Shimadzu, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования была синтезирована серия композитов, отличающихся их предварительной обработкой: для композита № 1 использовали NiO ( $D_{cp} = 3.4$  мкм,  $\rho_{насп} = 1.7$  г/см<sup>3</sup>) и YSZ ( $D_{cp} = 2.7$  мкм,  $\rho_{насп} = 0.2$  г/см<sup>3</sup>) из необработанных коммерческих прекурсоров. Композит № 2 изготавливали из отожжённых при 800°C прекур-

соров NiO ( $D_{cp} = 5$  мкм,  $\rho_{насп} = 2.3$  г/см<sup>3</sup>) и YSZ ( $D_{cp} = 2.8$  мкм,  $\rho_{насп} = 0.3$  г/см<sup>3</sup>). В составе композита № 3 для YSZ был проведён сухой помол с целью укрупнения частиц ( $D_{cp} = 3.1$  мкм,  $\rho_{насп} = 1.4$  г/см<sup>3</sup>). При приготовлении шликера для композитов № 1 и 2, потребовалось большее количество связующего (20–30%), чем для получения одинаковой вязкости с шликером из композита № 3 (18%), что связано с разной удельной поверхностью частиц компонентов смеси. Бóльшее количество ТПС в композитах № 1 и 2 негативно сказалось на качестве трубок после обжига – такие заготовки отличались хрупкостью. Показано, что наилучшим соотношением содержания композита к ТПС обладает композит № 3, который использовали для оценки влияния количества порообразователей.

Для выбора оптимальной пористости было проведено сравнение физико-механических характеристик несущих анодов с содержанием порообразователя 15 и 20%. Сравнительные характеристики представлены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что увеличение количества порообразователя согласуется с результатами измерения пористости, способствует значительному увеличению коэффициента газопрооницаемости, а также приводит к снижению усадки. Уменьшение усадки можно объяснить тем, что при более высокой пористости меньший объём материала участвует в процессе спекания [3].

Предварительный расчёт показал, что содержания порообразователя меньше 15% мас. недостаточно для формирования развитой системы каналов в пористом аноде, однако опыт показал, что и содержание

Характеристики трубчатых основ ТОТЭ в зависимости от количества порообразователя  
Characteristics of the SOFC tubular bases depending on the amount of the pore-forming agent

Количество порообразователя, %	Усадка после 1450°C, %	Газопрооницаемость, $m^2 \cdot 10^{-15}$ ( $R_{ed}$ )	Пористость, % ( $R_{ed}$ )	Предел прочности, МПа
15	22.5 ± 0.5	5.5 ± 0.1	52 ± 1	109 ± 5
20	20.0 ± 0.5	21.1 ± 0.4	60 ± 1	43 ± 5



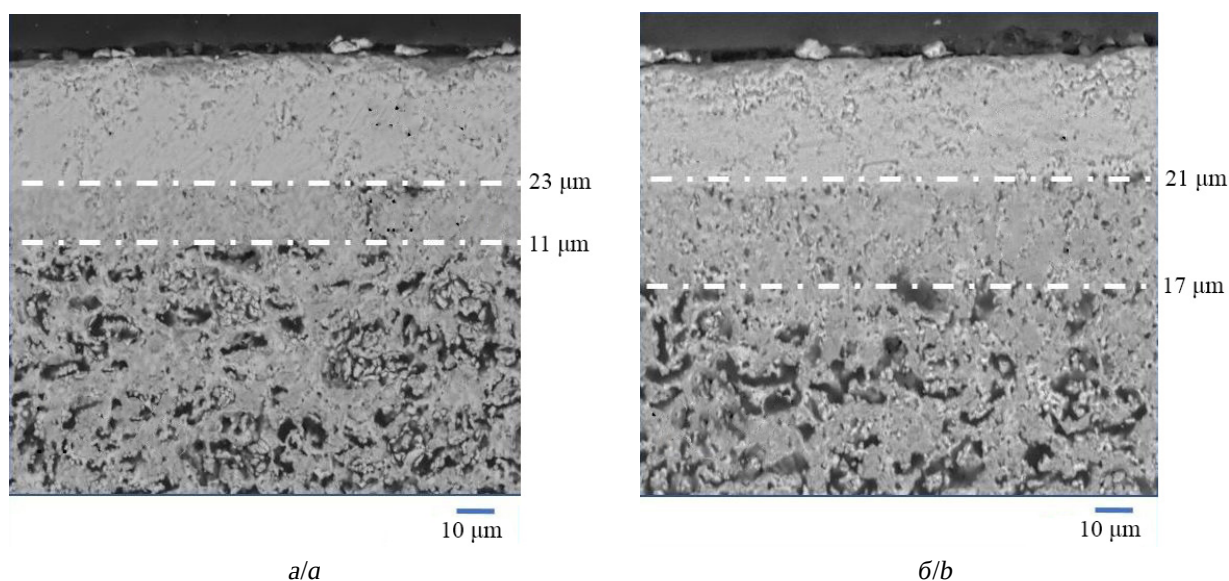


Рис. 1. РЭМ изображение поперечного сечения полуэлемента, состоящего из электролита SSZ (верхний слой), функционального анодного слоя и анодной трубчатой подложки: а – с 15% порообразователя; б – с 20% порообразователя

Fig. 1. SSEM image of the cross-section area of a half-cell consisting of SSZ electrolyte (top layer), functional anode layer and anode tubular substrate with 15% pore-forming agent (a) and 20% pore-forming agent (b)

порообразователя в 20% приводит к серьёзному снижению механической прочности анодов, что затрудняет оптимизацию процесса [4]. Содержание порообразователя в 15% мас. отвечает достаточному уровню механической прочности заготовок и в то же время обеспечивает приемлемый уровень их газопроницаемости для подвода газа в зону реакции.

После совместного спекания слоёв полуэлемента ТОТЭ была проанализирована его микроструктура с помощью метода растворяющей электронной микроскопии (рисунок). На изображении видно, что слои имеют достаточную взаимную адгезию и не имеют серьёзных дефектов. Пористость несущего анода существенно влияет на микроструктуру АФС и электролита: увеличение пористости анода привело к значительному увеличению толщины АФС и доли закрытых пор в слое электролита – с 3 до 10%. Последнее связано с тем, что более пористый анод хуже спекается, не позволяя спечься слою электролита.

Исходя из результатов проведенных экспериментов, мы считаем, что 15% по-

рообразователя позволяют соблюсти баланс между желаемыми характеристиками несущих анодов и их физико-механическими свойствами.

## ВЫВОДЫ

В работе исследована связь между микроструктурой анодных слоёв и микроструктурой слоя электролита на примере трубчатого полуэлемента ТОТЭ. Оптимальным является композит, полученный с использованием прекурсоров следующей обработки: NiO и YSZ, отожжённые при 800°C, и YSZ с проведённым сухим помолом. Также выявлено, что 15% порообразователя является оптимальным содержанием для формирования несущих анодов. Увеличение количества порообразователя способствует образованию развитой микроструктуры трубчатой основы, в том числе на поверхности, что приводит к увеличению толщины АФС при нанесении. Уменьшение усадки несущего анода с ростом его пористости увеличивает количество дефектов в слое электролита, что может негативно сказаться на про-

изводительность ячейки. Увеличение количества порообразователя способствует образованию более развитой микроструктуры трубчатой основы, в том числе на поверхности, что приводит к увеличению толщины АФС при нанесении. Уменьшение усадки несущего анода с ростом его пористости увеличивает количество дефектов в слое электролита, что может негативно сказаться

на производительности будущей ячейки. Формирование электролитного слоя с меньшим количеством дефектов на подложке с 20% порообразователя невозможно без изменения методики предподготовки порошка SSZ и его нанесения. Также выявлено, что 15% порообразователя является оптимальным содержанием для формирования несущих анодов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dziurdzia B., Magonski Z., Jankowski H. Commercialisation of Solid Oxide Fuel Cells – opportunities and forecasts // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 104. Article number 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/104/1/012020>
2. Агарков Д. А. Изучение взаимосвязи микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах ТОТЭ планарной геометрии : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2016. 171 с.

3. Osinkin D. A., Antonova E. P., Lesnichyova A. S., Tropin E. S., Chernov M. E., Chernov E. I., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Kovrova A. I., Kuzmin A. V., Ananyev M. V. Application of promising electrode materials in contact with a thin-layer ZrO<sub>2</sub>-based supporting electrolyte for solid oxide fuel cells // *Energies*. 2020. Vol. 13, iss. 5. Article number 1190. <https://doi.org/10.3390/en13051190>
4. Добровольский А. Г. Шликерное литье. М. : Metallurgia, 1977. 240 с.

#### REFERENCES

1. Dziurdzia B., Magonski Z., Jankowski H. Commercialisation of Solid Oxide Fuel Cells – opportunities and forecasts. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 104, article no. 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/104/1/012020>
2. Agarkov D. A. *Izuchenie vzaimosvyazi mikrostruktury i protsessov perenosa zaryada v kompozitsionnykh elektrodakh TOTE planarnoi geometrii. Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk* [Studying the relationship between microstructure and charge transfer processes in composite SOFC electrodes of planar geometry: Diss.

- Cand. Sci. (Phis. Match)]. Chernogolovka, 2016. 171 p.
3. Osinkin D. A., Antonova E. P., Lesnichyova A. S., Tropin E. S., Chernov M. E., Chernov E. I., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Kovrova A. I., Kuzmin A. V., Ananyev M. V. Application of promising electrode materials in contact with a thin-layer ZrO<sub>2</sub>-based supporting electrolyte for solid oxide fuel cells. *Energies*, 2020, vol. 13, iss. 5, article no. 1190. <https://doi.org/10.3390/en13051190>
4. Dobrovolsky A. G. *Shlikernoie lit'e* [Shlikernoie casting]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 240 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 13.11.2024; принята к публикации 13.11.2024  
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 13.11.2024; accepted for publication 13.11.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 211–215

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 211–215

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDN

Научная статья

УДК 544.22.022.342

**КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДОВ,  
ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

**В. Е. Мамонова<sup>✉</sup>, Е. В. Шубникова, М. В. Арапова, О. А. Брагина, А. П. Немудрый**

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Мамонова Вероника Евгеньевна**, стажер-исследователь, [v.mamonova1@g.nsu.ru](mailto:v.mamonova1@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0001-3584-7012>

**Шубникова Елена Викторовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [shubnikova@solid.nsc.ru](mailto:shubnikova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

**Арапова Марина Васильевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [arapova@solid.nsc.ru](mailto:arapova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3103-904X>

**Брагина Ольга Анатольевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [bragina@solid.nsc.ru](mailto:bragina@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

**Немудрый Александр Петрович**, доктор химических наук, член-корр. РАН, директор, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Аннотация.** Зависимость кислородной стехиометрии от парциального давления кислорода и температуры для допированного лантаном и ниобием феррита стронция  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFNb5) была изучена в динамических экспериментах по квазиравновесному выделению кислорода. Равновесная диаграмма в координатах « $T - \lg(p_{\text{O}_2}) - 3 - \delta$ » получена в температурном диапазоне 700–900°C и парциальных давлениях кислорода  $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2$  атм. Определен диапазон изменения стехиометрии, проанализированы термодинамические параметры процесса выделения кислорода из оксида.

**Ключевые слова:** нестехиометрические оксиды, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, электролизеры, квазиравновесное выделение кислорода

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке проекта НОЦ «Север: территория устойчивого развития» и в рамках государственного задания № 075-03-2022-424/3.

**Для цитирования:** Мамонова В. Е., Шубникова Е. В., Арапова М. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Квазиравновесное выделение кислорода из оксидов, применяемых в качестве электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 211–215. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDN

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers**

**V. E. Mamonova<sup>✉</sup>, E. V. Shubnikova, M. V. Arapova, O. A. Bragina, A. P. Nemudry**

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch*

*of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Veronika E. Mamonova**, [v.mamonova1@g.nsu.ru](mailto:v.mamonova1@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0001-3584-7012>

**Elena V. Shubnikova**, [shubnikova@solid.nsc.ru](mailto:shubnikova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

**Marina V. Arapova**, [arapova@solid.nsc.ru](mailto:arapova@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3103-904X>

**Olga A. Bragina**, [bragina@solid.nsc.ru](mailto:bragina@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

**Alexander P. Nemudry**, [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

**Abstract.** The dependence of oxygen stoichiometry on the oxygen partial pressure and the temperature for La- and Nb-doped strontium ferrite  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFNb5) was studied by quasi-equilibrium oxygen release (QEOR) method. The equilibrium diagram in the coordinates “ $T - \lg(p_{\text{O}_2}) - 3 - \delta$ ” in the temperature range of 700–900°C and oxygen partial pressures  $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2$  atm was obtained. The range of stoichiometry deviation was determined, and the thermodynamic parameters of the oxygen release process were analyzed.

**Keywords:** nonstoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, electrolyzers, quasi-equilibrium oxygen release

**Acknowledgments.** The work was carried out with the financial support of the project of the Scientific and Educational Center “North: Territory of Sustainable Development” and within the state assignment to ISSCM SB RAS, “Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy” (project No. 075-03-2022-424/3).

**For citation:** Mamonova V. E., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 211–215 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDH

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Допированные ферриты стронция известны значительной электрокаталитической активностью и обладают повышенной стабильностью структуры в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, что делает их перспективными для применения в качестве материалов электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (ТОЭ) [1, 2]. В настоящее время продолжается поиск новых допантов и их оптимальных содержаний, способных увеличить фазовую стабильность без значительного влияния на проводящие свойства оксида [3].

Одной из ключевых характеристик, определяющей транспортные свойства и границы устойчивости фаз оксида в условиях изменения температуры и давления, является отклонение от стехиометрического значения содержания кислорода в оксиде. Эффективные методики определения зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода, в первую очередь термогравиметрия и кулонометрия, обладают рядом существенных недостатков, связанных с необходимостью создания газовой среды с низким парциальным давлением кислорода [4, 5]. Использование метода квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) в проточном реакторе [6] позволяет получать детальные равновесные

фазовые диаграммы оксида, на основании которых можно определять диапазон значений нестехиометрии, наличие фазовых переходов, а также анализировать термодинамические параметры процесса.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран перспективный для кислородпроводящих мембран и катодных материалов ТОТЭ и ТОЭ состава  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFNb5), изучена зависимость нестехиометрии от парциального давления кислорода и температуры, определены термодинамические параметры выделения кислорода из оксида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  был синтезирован керамическим методом из оксидов металлов и карбоната стронция (квалификации х. ч.) с последующим прокаливанием при температуре 1220°C, синтез подробно описан в работе [7]. Исследование квазиравновесного выделения кислорода [6] выполняли в интервале температур 700–900°C на фракции 0.064–0.140 мм оксида массой 0.65 г. Фракцию образца LSFNb5 фиксировали в центре кварцевого трубчатого реактора с внутренним диаметром 3 мм с помощью кварцевой ваты, нагревали со скоростью 30°C/ч до 850°C и выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} = 0.2$  атм

(смесь  $O_2/He$ ) в потоке с суммарным расходом 40 мл/мин в течение 5 ч, после чего газ на входе в реактор заменяли на чистый гелий ( $p_{O_2} = 10^{-5}$  атм) с тем же объемным расходом. Кривую изменения давления кислорода на выходе из реактора фиксировали кислородным датчиком. Затем образец охлаждали до температуры следующего шага, термостатировали в токе  $p_{O_2} = 0.2$  атм и повторяли процедуру переключения газовой смеси на чистый гелий. Последовательность изменения температур  $850 \rightarrow 800 \rightarrow 750 \rightarrow 700 \rightarrow 900^\circ C$  была выбрана с целью исключить возможное спекание частиц фракции при температуре  $900^\circ C$  и его влияние на последующие точки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны равновесные изотермические фазовые диаграммы « $3-\delta - \lg p_{O_2}$ » для образца LSFNb5. Монотонная зависимость нестехиометрии  $\delta$  от парциального давления кислорода подтверждает отсутствие в данном температурном диапазоне  $T = 700-900^\circ C$  возможного фазового перехода в браунмиллерит [6], что было показано с помощью *in situ* рентгеноструктурного анализа при нагревании оксида на воздухе и вакууме [8]. В изучаемых условиях суммарное изменение кислородной нестехиометрии  $\delta$  составило 0.13.

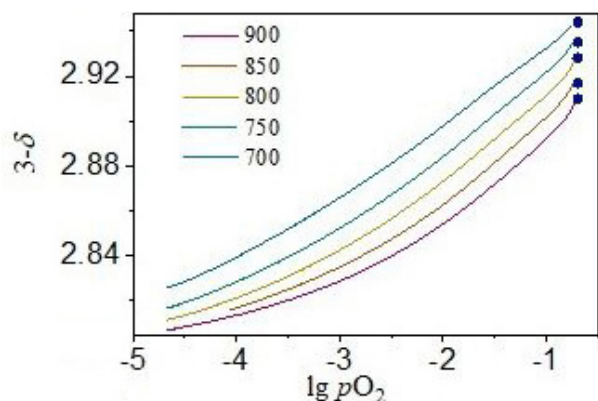


Рис. 1. Равновесная диаграмма « $3-\delta - \lg p_{O_2}$ » образца LSFNb5 (цвет онлайн)

Fig. 1. The equilibrium diagram “ $3-\delta - \lg p_{O_2}$ ” for LSFNb5 sample (color online)

Химический потенциал кислорода в оксиде в квазиравновесных условиях проведения эксперимента равен химическому потенциалу кислорода в газовой фазе, окружающей образец, и может быть выражен как

$$\mu_{O_2}^{oxide} = \mu_{O_2}^{gas} = \mu_{O_2}^{ref} + RT \ln(p_{O_2}), \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $p_{O_2}^{ref} = 1$  атм,  $\mu_{O_2}^{ref}$  – химический потенциал кислорода при 1 атм.

На основании (1) получена зависимость химического потенциала оксида от температуры (рис. 2, а), линейный характер которой для каждого значения нестехио-

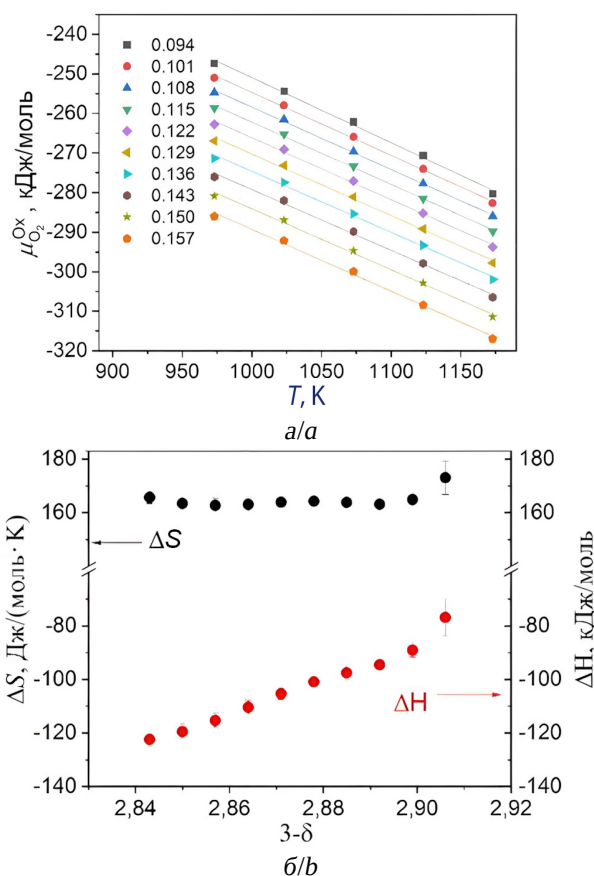


Рис. 2. Зависимость химического потенциала оксида LSFNb5 от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии (а). Термодинамические параметры выделения кислорода из оксида LSFNb5 при различных значениях нестехиометрии (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. The dependence of LSFNb5 oxide chemical potential on the temperature for the fixed values of the oxygen nonstoichiometry (a). Thermodynamic parameters of oxygen release from LSFNb5 oxide at different nonstoichiometry values (b) (color online)

метрии согласуется с ранее предложенной концепцией рассмотрения таких оксидов, как последовательности непрерывного ряда  $\delta$ -гомологов [9].

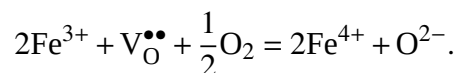
Линеаризация полученных значений химического потенциала от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии из области перекрытия данных  $(3 - \delta) = 0.09-0.16$  позволила получить зависимости парциальной энтропии и энтальпии процесса выделения кислорода из оксида (рис. 2, б) в соответствии с уравнениями [5]

$$H(\delta) = -T^2 \left( \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{\text{ox}}}{\partial T} \right)_{\delta=\text{const}}, \quad (2)$$

$$S(\delta) = - \left( \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{\text{ox}}}{\partial T} \right)_{\delta=\text{const}}. \quad (3)$$

Величина энтропии остается практически постоянной в изучаемом диапазоне и составляет  $\Delta \bar{S} \sim 165 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , тогда как величина удельной энтальпии  $\Delta \bar{H}(\delta)$  изменяется без выраженных разрывов и скачков от  $-120$  до  $-80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (рис. 2, б), что в литературе обычно относят к значениям

процесса [10]



## ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы было установлено, что в температурном диапазоне  $700-900^\circ\text{C}$  при изменении парциального давления кислорода в пределах  $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2$  атм суммарное изменение кислородной нестехиометрии  $\delta$  для оксида  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  составляет 0.13. Подтверждено, что в рассмотренных условиях отсутствуют фазовые переходы, резко меняющие свойства материала. Полученная зависимость химического потенциала от значения нестехиометрии однозначно указывает на увеличение энергетического барьера при уменьшении содержания кислорода в оксиде. Значения термодинамических параметров кислородного обмена указывают на преобладание энтальпийного фактора в формировании химического потенциала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Winterhalder F., Alizad Y., Guillon O., Weber A., Menzler N. Perovskite-Based Materials As Alternative Fuel Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). *ECS Meeting Abstracts*, 2023, vol. MA2023-01, pp. 169. <https://doi.org/10.1149/MA2023-0154169mtgabs>
2. Sowjanya Ch., Mandal R., Abhinay S., Mohanta A., Das S., Pratihari S. K. Effect of B-site substitution on the crystal structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Co}, \text{Al}, \text{and Zn}$ ) perovskite. *J. Solid State Chemistry*, 2020, vol. 285, article no. 121237. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121237>
3. Fernández-Ropero A. J., Porrás-Vázquez J. M., Cabeza A., Slater P. R., Marrero-López D., Losilla E. R. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, pp. 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.118>
4. Patrakeev M. V., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 931–954.
5. Grunbaum N., Moggi L., Prado F., Caneiro A. Phase equilibrium and electrical conductivity of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, pp. 2350–2357.
6. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta$ - $p_{\text{O}_2}$ - $T$ ” diagrams for MIEC oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 5527–5535. <https://doi.org/10.1039/C3CP52143E>
7. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  hollow fiber membranes for oxygen separation. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 972, article no. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>
8. Shubnikova E. V., Cherendina O. V., Khokhlova M. O., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Enhancement of oxygen flux through

Nb-doped  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$  ceramic hollow fiber membranes by Fe exsolution. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, iss. 22, part C, pp. 47916–47925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.139>

9. Chizhik S. A., Nemudry A. P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange. *Phys.*

*Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, pp. 18447–18454. <https://doi.org/10.1039/C8CP02924E>

10. Leonidov I. A., Markov A. A., Patrakeeve M. V. Thermodynamic quantities and defect formation in solid solution  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . *Material Letters*, 2019, vol. 235, pp. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.168>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024  
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 216–220

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 216–220

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ

Научная статья

УДК 544.6.018.462.4

## КОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СОЛИ N-МЕТИЛ-N-ПРОПИЛПИПЕРИДИНИЯ, ДОПИРОВАННОЙ ЛИТИЕМ

Д. А. Кызласова<sup>1,2✉</sup>, А. С. Улихин<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет  
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Кызласова Дарья Александровна, <sup>1</sup>лаборант-исследователь, <sup>2</sup>студентка, [d.kyzlasova@g.nsu.ru](mailto:d.kyzlasova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0000-7136-5339>

Улихин Артем Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, доцент, [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Аннотация.** Изучено влияние концентрации перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ ) на транспортные и термические свойства тройной системы, включающей в себя N-метил-N-пропилпиперидиний перхлорат, высокодисперсный гамма оксид алюминия (удельная площадь поверхности  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и перхлорат лития. Показано, что полученные композиты термически стабильны как минимум до  $190^\circ\text{C}$ . С помощью импедансной спектроскопии было выяснено, что максимум проводимости твердых электролитов составляет  $\sim 10^{-5} \text{ См/см}$  при  $x(\text{LiClO}_4) = 0.50$  ( $T = 40^\circ\text{C}$ ) и  $3 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$  при  $x = 0.55$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ).

**Ключевые слова:** перхлорат лития, органические ионные пластические соли, композиционные твердые электролиты

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00556.

**Для цитирования:** Кызласова Д. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Композитные твердые электролиты на основе соли N-метил-N-пропилпиперидиния, допированной литием // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 216–220. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ  
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt

D. A. Kyzlasova<sup>1,2✉</sup>, A. S. Ulihin<sup>1</sup>, N. F. Uvarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Daria A. Kyzlasova, [d.kyzlasova@g.nsu.ru](mailto:d.kyzlasova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0000-7136-5339>

Artem S. Ulihin, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

Nikolai F. Uvarov, [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Abstract.** The effect of lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) on the transport and thermal properties of the ternary system consisting of N-methyl-N-propylpiperidinium perchlorate, highly dispersed  $\gamma$ -aluminum oxide (having the specific surface area of  $200 \text{ м}^2/\text{g}$ ), and lithium perchlorate was investigated. It was shown that the obtained composites exhibited thermal stability up to at least  $190^\circ\text{C}$ . Using the impedance spectroscopy method, it was shown that the highest conductivity of solid electrolytes was  $\sim 10^{-5} \text{ S/cm}$  at  $40^\circ\text{C}$ ,  $x = 0.5$ , and  $3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  at  $x = 0.55$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ).



**Keywords:** lithium perchlorate, organic ionic plastic crystals, composite solid electrolytes

**Acknowledgments.** This work was carried out with the support of the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00556.

**For citation:** Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 216–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается тенденция к переходу от жидких электролитов к твердотельным. Это обусловлено тем, что твердые электролиты отличаются механической прочностью, стойкостью к дендритообразованию и повышенной безопасностью по сравнению с жидкими электролитами. Однако они проигрывают жидким по значениям ионной проводимости. На сегодняшний день известны керамические твердые электролиты, значения проводимости которых сопоставимы с жидкими. Например,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  при  $50^\circ\text{C}$  имеет удельную проводимость порядка  $10^{-2}$  См/см [1]. Однако существует сложность в организации разветвленной поверхности контакта между электродом и керамическим электролитом. У электрохимических ячеек с подобными электролитами наблюдается высокое контактное сопротивление. Другой тип твердотельных электролитов – полимерные электролиты. Они позволяют организовать хороший контакт с электродом, но при этом зачастую обладают относительно узкой шириной окна электрохимической стабильности. Ожидается, что электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО) будут широко использоваться в твердотельных электрохимических устройствах, где катодный потенциал электрохимической стабильности ПЭО относительно лития не превышает 3.9 В [2].

На сегодняшний день большое внимание уделяется электролитам на основе органических ионных пластических солей (ОИПК), в том числе композитным электролитам на их основе [3]. ОИПК характеризуются наличием высокотемпературной разупорядоченной фазы, широким ок-

ном электрохимической стабильности относительно лития и термической стабильностью в широком диапазоне температур. В расплавленном состоянии ОИПК представляют собой ионную жидкость [4]. К сожалению, проводимость низкотемпературных фаз ОИПК не удовлетворяет значениям, необходимым для использования их в качестве электролита. Известно, что введение литиевой соли приводит к увеличению ионной проводимости низкотемпературной фазы ОИПК за счет вклада литий-ионной проводимости. Однако необходимые для использования в электрохимических устройствах значения не достигаются. Увеличить ионную проводимость можно путем гетерогенного допирования инертными добавками с высокой удельной поверхностью –  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. [5–7]. Одним из перспективных представителей ОИПК для использования в качестве электролита является N-метил-N-пропилпиперидиния перхлорат ( $[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ ).

Ранее было показано, что введение гетерогенной добавки в систему  $0.82[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-0.18\text{LiClO}_4$  приводит к увеличению проводимости на три порядка при  $80^\circ\text{C}$  [8].

В данной работе было изучено влияние концентрации перхлората лития на транспортные и термические свойства тройной системы  $0.5([\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-\text{LiClO}_4)-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез перхлората N-метил-N-пропилпиперидиния и перхлората лития проводился по методике, описанной в работе [8]. Композиты состава  $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4-x\text{LiClO}_4$  (где  $x$  – мольная доля) были синтезированы

из предварительно дегидратированных перхлората лития и  $[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ , которые затем были смешаны в расчётных соотношениях. Полученные бинарные смеси выдерживались при  $170^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 8 ч [9]. Из полученных бинарных систем были приготовлены смеси с оксидом алюминия в объёмном соотношении 1:1. Полученные смеси выдерживались при  $170^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 8 ч.

Термические свойства композитов изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК500). Образцы помещались в алюминиевые чашечки и нагревались со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Анализ осуществлялся в атмосфере аргона, который подавался со скоростью  $0.05$  л/мин. В результатах представлен второй нагрев.

Образцы для исследования транспортных свойств представляли собой диски диаметром  $0.5$  см и толщиной  $0.5$ – $1$  мм с серебряными электродами, которые были получены прессованием при давлении  $400$  бар. Измерения проводимости осуществлялись на переменном токе в диапазоне частот  $30$  Гц –  $1$  МГц с помощью прецизионного измерителя LCR Meter HP-4284A (CEYUAN, Китай) в вакууме  $5 \cdot 10^{-2}$  торр при температурах  $25$ – $170^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термические свойства

Ранее было показано, что гетерогенное допирование бинарной системы  $0.82[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $0.18\text{LiClO}_4$  высокодисперсным оксидом алюминия ( $S_{\text{уд}} \sim 200$  м<sup>2</sup>/г) приводит к росту проводимости и при этом при содержании  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  больше 50% об. тепловые эффекты, связанные с плавлением, отсутствуют. Возможной причиной этого является аморфизация ионной соли на поверхности оксида [8]. Это предположение также было подтверждено методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены кривые, полученные методом ДСК для композитов  $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержа-

нием перхлората лития. Видно, что независимо от концентрации перхлората лития тепловых эффектов, связанных со структурными изменениями и плавлением, не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в исследуемых композитах бинарная система  $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $x\text{LiClO}_4$  находится в аморфном состоянии и термически стабильна в диапазоне температур  $40$ – $190^\circ\text{C}$ .

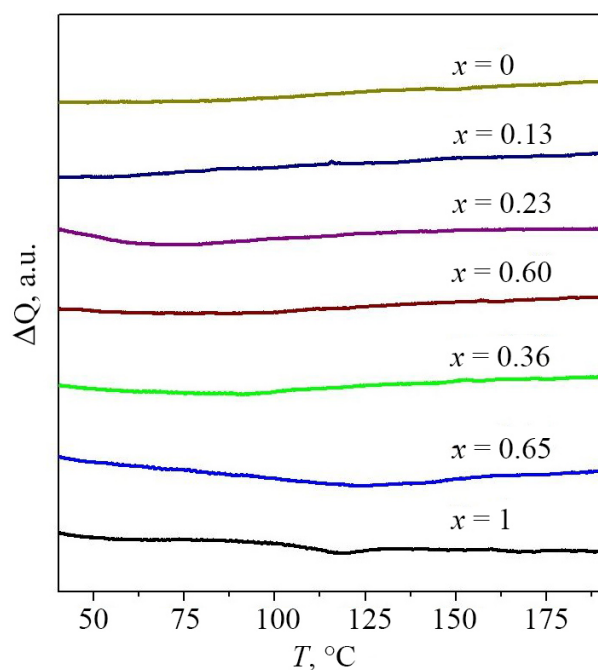


Рис. 1. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для композитов  $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (цвет онлайн)

Fig. 1. The differential scanning calorimetry curves for  $0.5 \{(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $x\text{LiClO}_4\}$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  composites (color online)

### Транспортные свойства

На рис. 2 представлена зависимость удельной проводимости композитов от температуры в аррениусовских координатах. Видно, что при низких концентрациях перхлората лития кривые проводимости нелинейны во всей области температур. Это обусловлено тем, что вся система  $(1-x)[\text{N}_{13}\text{pip}]\text{ClO}_4$ – $x\text{LiClO}_4$  находится в аморфном состоянии. При высоком содержании добавки температурные зависимости имеют линейный вид.

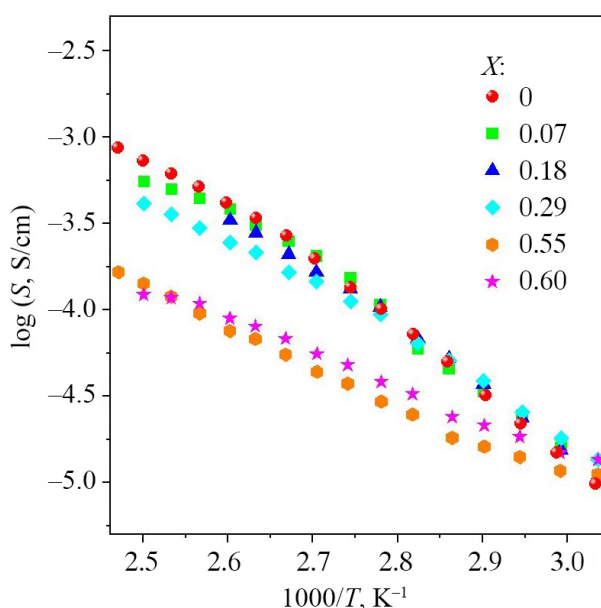


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости композитов  $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$  с различной концентрацией  $LiClO_4$  от температуры в аррениусовских координатах (цвет онлайн)

Fig. 2. The temperature dependences of conductivity of composites  $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$  composites (color online)

На рис. 3 представлена зависимость удельной проводимости от мольной доли  $LiClO_4$ . Видно, что с увеличением концентрации  $LiClO_4$  вплоть до  $x \geq 0.5$  изменение проводимости при  $T = 110^\circ C$  незначительно, при этом наблюдается тенденция к уменьшению. Это связано с тем, что при  $110^\circ C$  органическая пластическая ионная соль представляет собой ионную жидкость и внесение твёрдых добавок значительно снижает подвижность ионов соли. Однако при низкой температуре ( $T = 40^\circ C$ ) с ростом концентрации до  $x \sim 0.55$  наблюдается рост проводимости. Это связано с тем, что с ростом концентрации перхлората лития проводимость реализуется как за счет  $[N_{13}pip]ClO_4$ , так и за счет  $LiClO_4$ , который локализуется преимущественно на поверхности  $Al_2O_3$ . При высоких концентрациях добавки происходит формирование многофазного композита, состоящего из перхлората лития, оксида алюминия и системы  $[N_{13}pip]ClO_4-LiClO_4$ , что приводит к тому, что проводимость реализу-

ется в основном за счет  $LiClO_4$  находящегося на поверхности гетерогенной добавки.

При низких температурах введение добавки литиевой соли приводит к тому, что появляется вклад литий-ионной проводимости в общую, возрастающий с увеличением концентрации  $LiClO_4$  вплоть до  $x \sim 0.55$ . При  $x < 0.2$  и температуре  $40^\circ C$  наблюдается плато, которое может свидетельствовать о распределении перхлората лития по поверхности оксида алюминия. Однако при большей концентрации  $LiClO_4$  поверхность оксида алюминия не может его вместить, и  $LiClO_4$  распределяется по объему композита, формируя смесь  $LiClO_4-Al_2O_3$ ,  $[N_{13}pip]ClO_4 \times LiClO_4$  и  $[N_{13}pip]ClO_4$ . При  $x > 0.55$  вся система представляет собой смесь, состоящую из композита  $LiClO_4-Al_2O_3$ ,  $[N_{13}pip]ClO_4 \times LiClO_4$  и  $LiClO_4$ , проводимость которой меньше, так как отсутствует свободная органическая соль, способствующая ионному переносу. Аналогичная ситуация наблюдается и при высокой температуре (при  $T = 110^\circ C$  проводимость монотонно спадает до  $x = 0.50$ , затем стремительно

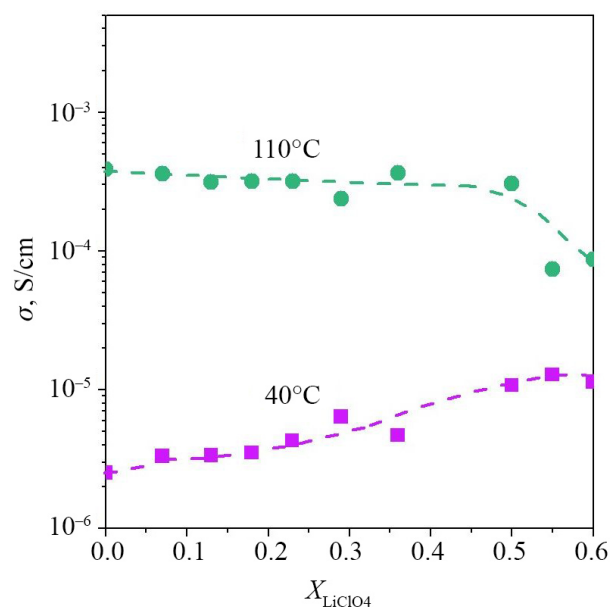


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости композитов  $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$  от мольной доли  $LiClO_4$  (цвет онлайн)

Fig. 3. The concentration dependences of conductivity of  $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$  composites (color online)

снижается более чем на порядок: с  $3.1 \times 10^{-4}$  См/см при  $x = 0$  до  $1.7 \cdot 10^{-5}$  См/см при  $x = 0.55$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы композиты состава  $0.5 \{(1-x)[N_{13}pip]ClO_4-xLiClO_4\}-0.5Al_2O_3$ , где  $x$  – мольная доля. Исследованы их термические и транспортные свойства. При низкой температуре ( $T = 40^\circ C$ ) максимум удельной проводимости достигается при  $x = 0.55$  мольных долей  $LiClO_4$  и составляет  $\sim 10^{-5}$  См/см. Выяснено, что при концентрации перхлората лития  $x \geq 0.2$  происходит

увеличение вклада литиевой проводимости, что приводит к росту общей проводимости. При  $x \geq 0.55$  основной вклад в проводимость обусловлен перхлоратом лития, находящимся на поверхности оксида алюминия. При высокой температуре ( $T = 110^\circ C$ ) с ростом концентрации  $LiClO_4$  до  $x \geq 0.5$  проводимость изменяется незначительно и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  См/см, однако при  $x > 0.5$  наблюдается резкое снижение, что также связано с тем, что основной вклад в проводимость обусловлен перхлоратом лития, находящимся на поверхности оксида алюминия и отсутствием жидкой фазы  $[N_{13}pip]ClO_4$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, no. 9, pp. 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
2. Qiu J., Liu X., Chen R., Li Q., Wang Y., Chen P., Gan L., Lee S., Nordlund D., Liu Y., Yu X., Bai X., Li H., Chen L. Enabling Stable Cycling of 4.2 V High-Voltage All-Solid-State Batteries with PEO-Based Solid Electrolyte. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 22, article no. 1909392. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909392>
3. Howlett P. C., Sunarso J., Shekibi Y., Wasser E., Jin L., MacFarlane D. R., Forsyth M. On the use of organic ionic plastic crystals in all solid-state lithium metal batteries. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 204–205, pp. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.012>
4. Basile A., Hilder M., Makhlooghiazad F., Pozo-Gonzalo C., MacFarlane D. R., Howlett P. C., Forsyth M. Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies. *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, no. 17, article no. 1703491. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703491>
5. Mateyshina Y., Stebnitskii I., Shvitsov D., Ilyina E., Ulihin A., Bukhtiyarov A., Uvarov N. Hybrid Nanocomposite Solid Electrolytes  $(n-C_4H_9)_4NBF_4-MgO$ . *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, no. 13, article no. 10949. <https://doi.org/10.3390/ijms241310949>
6. Ulihin A. S., Uvarov N. F., Rabadanov K. Sh., Gafurov M. M., Gerasimov K. B. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes  $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ . *Solid State Ionics*, 2022, vol. 378, article no. 115889. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115889>
7. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Effect of the Nature of a Heterogeneous Dopant on the Transport and Thermodynamic Properties of Composites Based on n-Methyl-n-Butylpiperidinium Tetrafluoroborate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 67–72. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>
8. Kyzlasova D., Ulihin A., Uvarov N. Electrolytes for solid state lithium batteries in the  $[N_{13}pip]ClO_4-LiClO_4-Al_2O_3$  system for solid state lithium batteries. *Chimica Techno Acta*, 2024, vol. 11, no. 3, article no. 202411304. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.3.04>
9. Kyzlasova D., Ulihin A., Uvarov N. Phase behavior and electrochemical properties of lithium-doped N-methyl-N-propyl-piperidinium perchlorate. *Ionics*, 2024, 18 October. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 08.11.2024  
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 08.11.2024; accepted for publication 08.11.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 221–226

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 221–226

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

Научная статья

УДК 004.356.2

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕСУЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ, МЕТОДОМ ГИБРИДНОЙ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

И. А. Мальбахова, А. С. Багисhev, А. М. Воробьев, Т. А. Борисенко, А. С. Улихин, А. И. Титков<sup>✉</sup>

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Мальбахова Инна Александровна**, младший научный сотрудник, [malbakhova.inna@yandex.ru](mailto:malbakhova.inna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4193-3571>

**Багисhev Артем Сергеевич**, младший научный сотрудник, [bagishev.ar@yandex.ru](mailto:bagishev.ar@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2634-3653>

**Воробьев Александр Михайлович**, младший научный сотрудник, [vorallexmih@mail.ru](mailto:vorallexmih@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4896-3821>

**Борисенко Татьяна Андреевна**, младший научный сотрудник, [tanya.borisenko.97@mail.ru](mailto:tanya.borisenko.97@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0341-8755>

**Улихин Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [ulikhin@solid.nsc.ru](mailto:ulikhin@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Титков Александр Игоревич**, кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, [a.titkov@solid.nsc.ru](mailto:a.titkov@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

**Аннотация.** Несущие электролиты для твердооксидных топливных элементов были изготовлены с использованием струйной 3D-печати и послойной лазерной обработки печатных композиций на основе оксида церия, допированного самарием  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  с последующим термическим спеканием. Образцы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Проведены измерения микротвердости по Виккерсу и статические испытания на трехточечный изгиб. Разработанный подход позволяет прецизионно регулировать толщину и микроструктуру слоев, значительно облегчить масштабирование производства твердооксидных топливных элементов и сократить потери дорогостоящих керамических материалов.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, твердооксидные топливные элементы, 3D-печать, электролит

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8) и при финансовой поддержке гранта Фонда НТИ – развитие центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

**Для цитирования:** Мальбахова И. А., Багисhev А. С., Воробьев А. М., Борисенко Т. А., Улихин А. С., Титков А. И. Получение несущих электролитов на основе оксида церия, допированного самарием, методом гибридной струйной печати // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 221–226. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing

I. A. Malbakhova, A. S. Bagishev, A. M. Vorobyev, T. A. Borisenko, A. S. Ulihin, A. I. Titkov<sup>✉</sup>

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch*

*of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Inna A. Malbakhova**, [malbakhova.inna@yandex.ru](mailto:malbakhova.inna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4193-3571>

**Artem S. Bagishev**, [bagishev.ar@yandex.ru](mailto:bagishev.ar@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2634-3653>

**Alexander M. Vorobyev**, [vorallexmih@mail.ru](mailto:vorallexmih@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4896-3821>

**Tatyana A. Borisenko**, tanya.borisenko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0341-8755>

**Artem S. Ulihin**, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Alexander I. Titkov**, a.titkov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

**Abstract.** In this work, the supporting electrolytes for solid oxide fuel cells based on samarium doped cerium oxide  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  were fabricated using 3D inkjet printing and layer-by-layer laser treatment followed by thermal sintering. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and impedance spectroscopy. The Vickers hardness test and three-point bending flexural test were carried out. The developed approach allows for precise control of the layer thickness and microstructure, significantly facilitating the scaling of solid oxide fuel cells production, and reducing the loss of expensive ceramic materials.

**Keywords:** additive manufacturing, solid oxide fuel cells, 3D printing, electrolyte

**Acknowledgments.** The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (Project No. 122032900069-8) and by the NTI Foundation – the development of the NTI Center “Hydrogen as the basis of a low-carbon economy”.

**For citation:** Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Ulihin A. S., Titkov A. I. Fabrication of supporting electrolytes based on samarium doped cerium oxide by hybrid inkjet printing. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 221–226 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-221-226>, EDN: ZGRFMN

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими устройствами, способными преобразовывать химическую энергию топлива, включая водород, непосредственно в электричество и тепло [1]. Аддитивные технологии (АТ) все чаще применяются при изготовлении твердооксидных топливных элементов [2]. Использование АТ дает возможность существенно снизить себестоимость конечного продукта, а также изготавливать элементы со сложной геометрией изделий [3].

На сегодняшний день самыми популярными методами аддитивного производства являются стереолитография и цифровая обработка светом. Однако данные методы сложно реализовать на практике из-за низкой скорости печати, трудностей в обращении с жидкой смолой из-за ее чувствительности к воздействию обширного диапазона УФ-излучения и относительно высокой стоимости печати [4]. Цель настоящей работы состояла в разработке нового уникального подхода к изготовлению несущего электролита, сочетающего в себе струйную печать с последующей послойной селективной лазерной обработкой [5].

Высокая степень автоматизации процессов струйной печати и лазерной постобработки позволяют с высокой точностью воспроизводить сложную микроструктуру твердооксидных топливных элементов. Впервые изучено влияние послойной лазерной обработки в процессе 3D-печати на электрохимические свойства, микроструктуру и прочностные характеристики несущих электролитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения оксидного электролитного материала порошок оксида церия, допированного самарием ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ ), измельчали в лабораторной погружной шаровой мельнице (VMA-Getzmann, Германия) с использованием шаров из оксида циркония YSZ8 ( $d_{\text{шаров}} = 1.2$  мм) в течение 1 ч при соотношении  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  : этиловый спирт : шары 1 : 1.5 : 2. Органическое связующее готовили согласно методике, описанной в работе [5]. Непосредственно электролитную пасту готовили в планетарной шаровой мельнице. Гомогенизация проходила 5 раз в течение десяти минут с 10-минутными интервалами с получением гомогенного

продукта. Соотношение органическое связующее : порошок составляло 1 : 1.5.

Эксперименты по 3D-печати печати планарного несущего электролита ТОТЭ проводили с использованием пневматического микродозировочного клапана Liquidyn P-Jet (Nordson Corporation, Германия – США), оснащенного соплом диаметром 0.25 мм. Послойное формирование образца методом гибридной струйной печати происходило следующим образом. При помощи дозирующего клапана осуществляли цикл печати монослоя объекта на полимерную подложку. После высыхания с использованием 3D-принтера монослой обрабатывали волоконным лазером, работающим на длине волны 1.064 мкм в импульсно-периодическом режиме. Полученные в ходе печати образцы спекали в высокотемпературной печи в течение 1 ч при 1400 °С.

Морфологию образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400N (Hitachi, Токио, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Карлсруэ, Германия). Анализ микротвердости по Виккерсу проводился с помощью твердомера DuraScan (EMCO-TEST, Австрия). Измерение прочности на изгиб электролитов ТОТЭ проводили с помощью механической испытательной системы INSTRON 5944 (Instron Engineering

Corporation, США). Удельную проводимость планарных электролитов ТОТЭ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прецизионного измерителя HP 4284 A (Hewlett-Packard, США). Диапазон измеряемых температур при проведении импедансной спектроскопии составлял 100–600 °С, диапазон измеряемых частот менялся от 30 Гц до 1 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения шлифов поперечных сечений электролита на основе оксида церия, допированного самарием (SDC), после печати и послойного спекания образцов при различных значениях экспозиции лазера. Видно, что в отсутствие послойной лазерной обработки полученный электролит представляет собой монолитную малопористую структуру. Также видно, что лазерная обработка приводит к образованию пор в образцах, а с увеличением экспозиции лазера межслоевая пористость увеличивается в результате частичного удаления органического связующего в процессе лазерной обработки. Тестирование образцов на проницаемость показало, что наличие микропор не оказывает влияние на газоплотность электролитов SDC, изготовленных 3D-печатью. Поскольку одним из важных требований к электролитам твердооксидных топливных элементов яв-

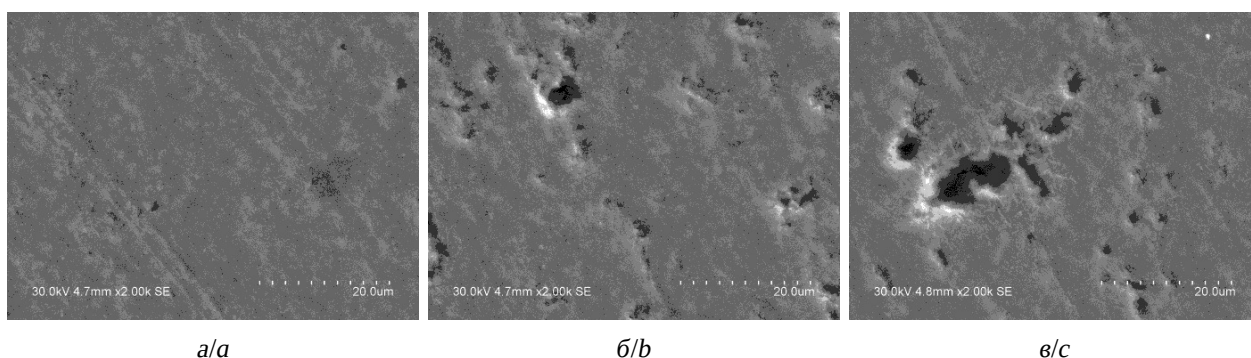


Рис. 1. Микроснимки шлифов электролитов SDC в зависимости от мощности лазера: без лазерной постобработки (а), при мощности лазера 0.11 (б) и 0.70 (в) Вт

Fig. 1. The SEM images of cross sections of the SDC electrolytes depending on the laser power: without laser post treatment (a), with the laser power of 0.11 (b) and 0.7 (c) W

ляется их газоплотная структура, обеспечивающая селективную проницаемость ионов кислорода со стороны катода, можно заключить, что формирование электролита SDC методом струйной 3D-печати необходимо проводить без лазерной обработки напечатанных слоев в отличие от композитных анодов, где требуется высокая пористость [6].

Методом РФА исследовано влияние лазерной обработки на структуру полученных образцов. На рис. 2 представлены рентгенограммы электролитов на основе SDC в зависимости от экспозиции лазера. Видно, что с увеличением экспозиции лазера интенсивности всех дифракционных пиков увеличиваются, а единственной фазой в каждом из образцов электролита является  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , согласно данным картотеки ICDD PDF № 000-75-0158.

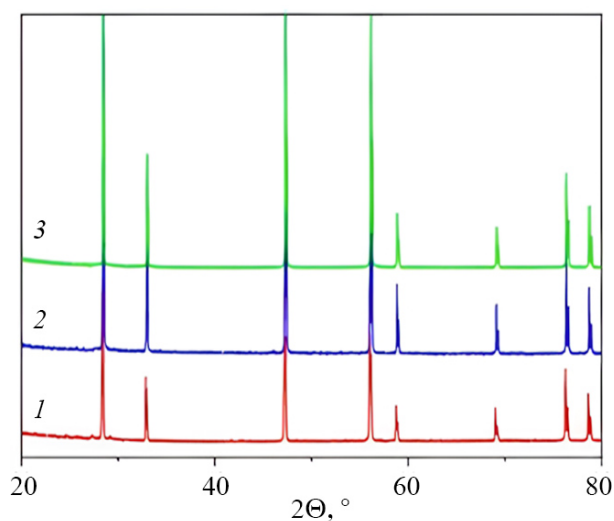


Рис. 2. Рентгенограммы электролитов SDC в зависимости от мощности лазера: без лазерной постобработки (1), при мощности лазера 0.11 (2) и 0.70 (3) Вт  
Fig. 2. The X-ray patterns of the SDC electrolytes depending on the laser power. Without laser post treatment (1) and with the laser power of 0.11 (2) and 0.70 (3) W

Исследована прочность электролитов, приготовленных при экспозициях лазера, на изгиб. Полученные значения приведены в таблице. Как видно из таблицы, электролиты, изготовленные без лазерной постобработки, наименее чувствительны к дефор-

мациям изгиба. Данные результаты хорошо согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 1, б, в). Так, большое количество полостей, образующихся в результате лазерной постобработки, снижает прочность готового изделия.

Напряжение изгиба при разрушении и деформация при изгибе для электролитов, изготовленных гибридной струйной 3D-печатью, при разной мощности лазера

Bending stress at fracture and bending strain for the electrolytes fabricated by hybrid inkjet 3D printing at different laser power

Мощность лазера, Вт	Напряжение изгиба при разрушении, МПа	Деформация при изгибе, %
0.70	40.21	0.09
0.11	50.32	0.12
0	61.93	0.19

Методом Виккерса исследована микротвёрдость электролитов SDC, изготовленных при различной мощности лазера. Показано, что твердость образца, полученного без лазерной обработки, составила 677 HV0.1, а после обработки образцов лазером мощностью 0.11 и 0.70 Вт она составила 637 и 577 HV0.1 соответственно. Таким образом, увеличение экспозиции лазера приводит к уменьшению твердости напечатанных электролитов, что согласуется с данными испытаний на прочностные свойства образцов методом трехточечного изгиба. Кроме того, стоит отметить, что у образцов электролитов не обнаружена анизотропия твердости, т. е. значения ее одинаковы как в продольном, так и в поперечном сечениях. В результате проведенных исследований для электрохимического тестирования методом импедансной спектроскопии был выбран образец, полученный 3D-печатью без лазерной постобработки.

Зависимость удельной величины действительной части проводимости  $\sigma'$  SDC электролита от температуры, построенная в аррениусовых координатах, показывает (рис. 3), что для исследуемых об-



разцов характерно наличие вклада в общее сопротивление двух различных составляющих: вклад объемного сопротивления электролита, связанный с общей поляризацией электролита, и границ зёрен, связанный с микроструктурой электролита. Рассчитанные при 500°C значения объемной и общей проводимости, равные  $3.4 \cdot 10^{-3}$  и  $5.2 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно, что сравнимо с литературными данными для электролитов, изготовленных другими метода-

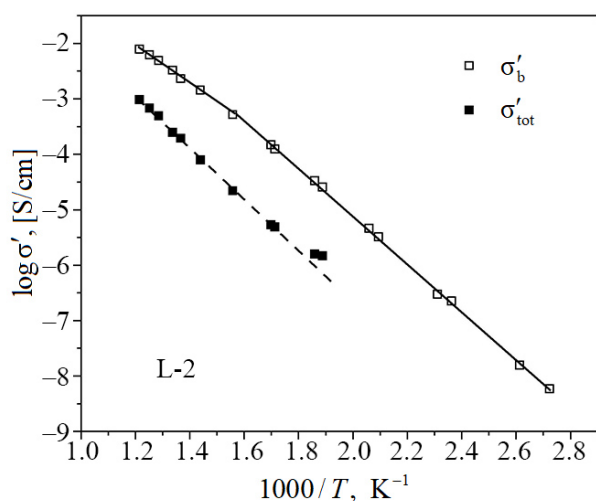


Рис. 3. Аррениусовские зависимости для электролита SDC, полученного гибридной струйной 3D-печатью без лазерной постобработки: □ – объемная проводимость  $\sigma'_b$ , ■ – общая проводимость  $\sigma'_{tot}$

Fig. 3. Arrhenius plot of the conductivities as a function of temperature for the SDC electrolyte fabricated by hybrid inkjet 3D printing without laser post treatment: □ is the volume conductivity  $\sigma'_b$ , ■ is the total conductivity  $\sigma'_{tot}$

ми [7], свидетельствуют о том, что полученные методом струйной гибридной 3D-печати электролиты могут быть использованы для изготовления несущих электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гибридной струйной 3D-печати получены электролиты на основе SDC. Показано, что, так как плотность и малая пористость электролита являются ключевыми морфологическими характеристиками, формирование электролита должно проходить без использования лазерной постобработки. Выведена зависимость, согласно которой напряжение деформации при изгибе линейно падает с увеличением мощности лазерной постобработки для электролитов SDC. Наибольшей прочностью обладают электролиты, изготовленные без лазерной постобработки, напряжение деформации при изгибе для данного электролита равно 61.93 МПа. Анализ аррениусовской зависимости для электролита SDC показал, что вклад в его сопротивление оказывают две составляющие: объемные свойства материала, связанные с общей поляризацией электролита, и границы зёрен, связанные с микроструктурой электролита. Рассчитанное значение общей проводимости для электролита SDC, полученного без лазерной постобработки, составляет  $5.2 \cdot 10^{-4}$  при 500°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Filippov S. P., Yaroslavtsev A. B. Hydrogen energy: Development prospects and materials. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, pp. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. Minary-Jolandan M. Formidable Challenges in Additive Manufacturing of Solid Oxide Electrolyzers (SOECs) and Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for Electrolytic Hydrogen Economy toward Global Decarbonization. *Ceramics*, 2022, vol. 5, pp. 761–779. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040055>
3. Han G. D., Bae K., Kang E. H., Choi H. J., Shim J. H. Inkjet printing for manufacturing solid oxide fuel cells. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, iss. 5, pp. 1586–1592. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00721>
4. Li W., Wang M., Ma H., Chapa-Villarreal F. A., Lobo A. O., Zhang Y. S. Stereolithography apparatus and digital light processing-based 3D bioprinting for tissue fabrication. *iScience*, 2023, vol. 26, iss. 2, article no. 106039. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106039>
5. Malbakhova I., Bagishev A., Vorobyev A., Borisenko T., Logutenko O., Lapushkina E., Titkov A. An Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Half-Cell Fabricated by Hybrid 3D Inkjet Printing and Laser Treatment. *Ceramics*, 2023,

vol. 6, iss. 3, pp. 1384–1396. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030085>

6. Malbakhova I. A., Bagishev A. S., Vorobyev A. M., Borisenko T. A., Titkov A. I. The Effect of the Pore Former Nature on the Microstructure of Solid-Oxide-Fuel-Cell NiO- and 10YSZ-Based Anodes Formed by Hybrid 3D-Printing. *Russ.*

*J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, iss. 3, pp. 191–199. <https://doi.org/10.1134/s102319352403008x>

7. Ruifeng G., Zongqiang M. Sintering of  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ . *Journal of Rare Earths*, 2007, vol. 25, iss. 3, pp. 364–367. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60437-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60437-2)

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 24.11.2024; принята к публикации 24.11.2024  
The article was submitted 16.10.2024; approved after reviewing 24.11.2024; accepted for publication 24.11.2024

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 227–231

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 227–231

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42:544.6.018.47

## ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Ю. Е. Кунгурцев, В. Г. Пономарева<sup>✉</sup>

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН  
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Кунгурцев Юрий Евгеньевич**, аспирант, младший научный сотрудник, [kungurcev@solid.nsc.ru](mailto:kungurcev@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0009-0005-3944-480X>

**Пономарева Валентина Георгиевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, [ponomareva@solid.nsc.ru](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8661-5799>

**Аннотация.** Получены сравнительные данные по изучению влияния гетерогенной добавки наноалмаза на протон-проводящие свойства полимерных трёхфазных систем CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер/наноалмаз. В качестве фтор-полимеров использованы ультрадисперсный политетрафторэтилен и фторопласт Ф-42. Показано, что введение малых добавок наноалмаза ( $f_v = 0.6$  об.%) в состав полимерных электролитов приводит к повышению суперионной проводимости гибридных систем вследствие диспергирования соли, частичной аморфизации и более равномерного распределения.

**Ключевые слова:** дигидрофосфат цезия, наноалмаз, полимерные композиционные электролиты, протонная проводимость

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00619. Авторы благодарят кандидата химических наук О. В. Елькина (Вятский государственный университет), кандидата химических наук А. В. Кузьмина (Вятский государственный университет) за предоставленные образцы полимеров.

**Для цитирования:** Кунгурцев Ю. Е., Пономарева В. Г. Протонная проводимость модифицированных полимерных мембран на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 227–231. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Proton conductivity of modified polymeric membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Yu. E. Kungurtsev, V. G. Ponomareva<sup>✉</sup>

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Yurii E. Kungurtsev**, [kungurcev@solid.nsc.ru](mailto:kungurcev@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0009-0005-3944-480X>

**Valentina G. Ponomareva**, [ponomareva@solid.nsc.ru](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8661-5799>

**Abstract.** Comparative data on the effect of the heterogeneous nanodiamond additive on the proton-conducting properties of polymer three-phase systems (CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/fluoropolymer/nanodiamond) were obtained. Ultradispersed polytetrafluoroethylene and fluoroplast-42 (F-42) were used as fluoropolymers. It was shown that the introduction of small nanodiamond additives ( $f_v = 0.6$  vol.%) into the polymer electrolytes led to an increase in the superionic conductivity of hybrid systems due to the dispersion of salt, its partial amorphization and the more uniform distribution.

**Keywords:** cesium dihydrogen phosphate, nanodiamond, nanocomposite electrolytes, proton conductivity

**Acknowledgments.** The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00619. The authors are grateful to Cand. Sci. (Chem.) Oleg V. Elkin (Vyatka State University) and Cand. Sci. (Chem.) Anton V. Kuzmin (Vyatka State University) for the providing the polymer samples.

**For citation:** Kungurtsev Yu. E., Ponomareva V. G. Proton conductivity of modified polymeric membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 227–231 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-227-231>, EDN: ZVLIGL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Перспективным электролитом для среднетемпературных топливных элементов (ТЭ) является дигидрофосфат цезия, обладающий высокой проводимостью  $\sigma = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температурах выше 230°C [1–3]. Несмотря на высокие значения протонной проводимости, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> имеет ряд недостатков, таких как наличие фазового перехода, растворимость в воде и др. Создание протонных мембран при введении полимеров, таких как ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), фторопласт-42 (Ф-42) с высокой термической стабильностью, позволяет устранить некоторые недостатки, создать высокопроводящие полимерные электролиты [4–6]. Введение гетерогенных добавок – один из способов улучшения распределения частиц соли. Перспективным представляется получение трёхфазных систем на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер/наноалмаз (НА) и изучение влияния гетерогенных добавок на протон-проводящие свойства мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены и исследованы композиционные электролиты (1 – x) CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>–x фтор-полимер (x = 0.156 для композита с Ф-42 и x = 0.145 УПТФЭ, где x – объёмные доли) и тройные системы, в которых доля НА составляла 0.6 об.% (при характеристике количества вещества полимеров применялась молярная масса его молекулярного звена). Для полимерных композитных систем типа (1 – x) CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>–x УПТФЭ изучение проводилось в широком диапазоне составов. Использовались наноалмазы

с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, полученные детонационным методом производства (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, Россия). Удельную поверхность НА определяли по изотерме адсорбции азота методом БЭТ на газсорбционном анализаторе Quantochrome Autosorb iQ (Quantochrome, США) при 77 К. Смесь CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, полимера и НА тщательно, многократно перемешивалась и измельчалась в керамической ступке. Используя одноосное прессование (300 МПа), удалось получить образцы в виде таблеток с толщиной 0.5–1 мм; в качестве электродов использовалось мелкодисперсное серебро.

Протонная проводимость мембран CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/фтор-полимер/НА измерялась в ячейке проточного типа, в которую подавался аргон, проходящий через барботер с водой, нагретой до 70°C (p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.3 атм, расход газа 50 мл/мин) для предотвращения разложения CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Расход аргона регулировался с помощью устройства формирования потоков газовых смесей УФПГС-4 автоматизированной системы подачи газа («Современное лабораторное оборудование», Новосибирск, Россия). Проводимость измерялась в режиме «охлаждение» в диапазоне температур 100–250°C со скоростью 1°C/мин. Измерения сопротивления электролитов были выполнены на анализаторе импеданса Р-5Х (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот 0.1 Гц – 500 кГц. Значения электропроводности мембран рассчитаны по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{l}{Z \cdot S},$$

где  $Z$  – значения сопротивления для образца, Ом;  $l$  – толщина, см;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протонные мембраны на основе дигидрофосфата цезия и фтор-полимеров характеризуются более низкими электротранспортными свойствами, чем исходная соль, вследствие перколяционного эффекта «проводник-изолятор», но достаточно высокими значениями проводимости ( $5 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см) для использования в среднетемпературных ТЭ [4, 5].

Для того чтобы сделать распределение частиц кислой соли в полимерной матрице более равномерным, а частицы мелкодисперсными и однородными по размеру, предложено использовать наноалмаз (НА). Ранее было показано, что НА, полученные детонационным методом, являются эффективной неоксидной добавкой для получения нанокомпозиционных систем [7, 8]. НА имеют трехслойную структуру и состоят из кристаллического алмазного ядра размером 4–6 нм, покрытого графеноподобной углеродной оболочкой толщиной ~1.0 нм, и поверхностного слоя, имеющего функциональные кислородсодержащие группы. В работе [8] были детально исследованы электротранспортные, структурные, морфологические характеристики, проведен анализ механических свойств нанокомпозиционных систем  $(1-x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– $x$  НА в широкой области составов ( $x$  – мольная доля,  $x = 0$ –0.99).

В зависимости от состава нанокомпозиции распределение соли по поверхности матрицы НА изменялось в широких пределах – от крупных агломератов частиц вплоть до монослоя частиц – и достигало предела перколяции «проводник-изолятор» при определенном соотношении компонентов для системы  $(1-x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– $x$  НА (50 об.% НА). При этом низкотемпературная протонная проводимость композитов значительно возрастала (на 3.5 по-

рядка величины), в то время как суперионная оставалась неизменной вплоть до высоких содержаний добавки ( $x = 0.7$ ) (рис. 1). CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> сохраняет кристаллическую структуру P2<sub>1</sub>/m в широком диапазоне составов, а степень ее аморфизации усиливалась с увеличением мольной доли НА. Влияние добавки наноалмаза существенно сказывалось на росте механических свойств композитов. Показано, что введение малых количеств НА приводило к значимому снижению размера частиц соли и их стабилизации в нанокомпозитах. Если индивидуальная соль характеризовалась широким распределением частиц по размерам в пределах 1–10 мкм достаточно крупных частиц (рис. 2, а), то при ( $f_{vНА} = 0.6$ –1%) средний размер частиц CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в композитах существенно уменьшался и составлял  $\sim 300 \pm 20$  нм (рис. 2, б и рис. 3).

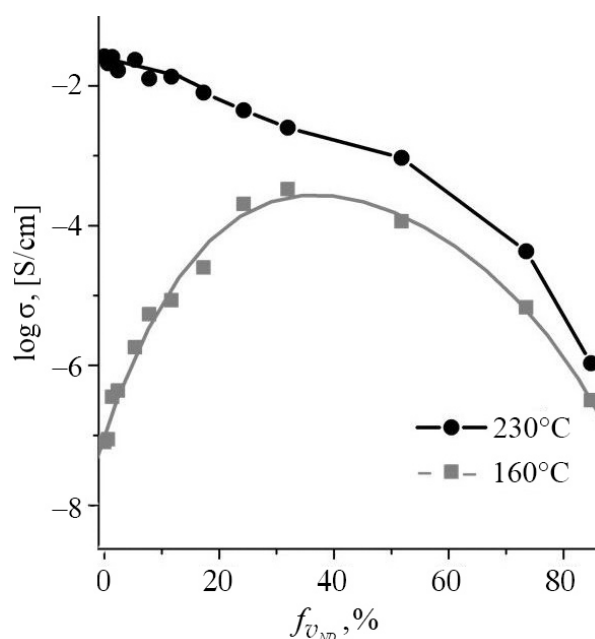
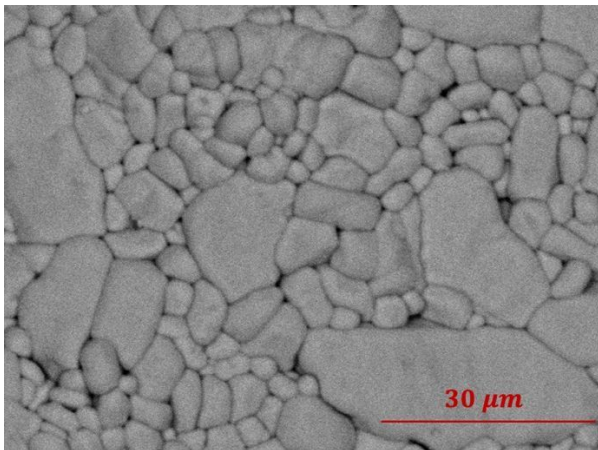


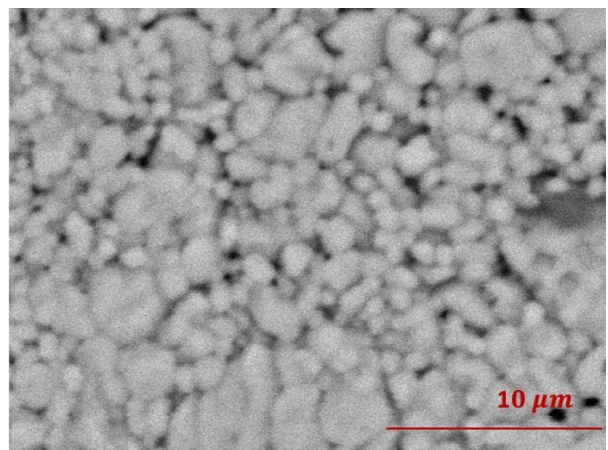
Рис. 1. Изотермы протонной проводимости CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА в зависимости от объемной доли наноалмаза

Fig. 1. The proton conductivity isotherms of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND depending on the volume fraction of nanodiamond

Значимое снижение размера частиц соли важно как для протонных мембран, так и введения ультрадисперсных частиц в элек-



a/a



б/б

Рис. 2. Микрофотографии CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (а), CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА (0.6 об.%) (б)

Fig. 2. The SEM photos of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (a), CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND (0.6 vol%) (b)

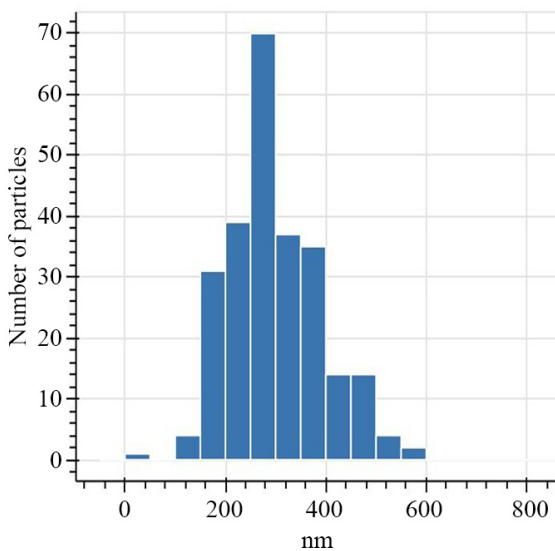


Рис. 3. Распределение частиц CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> по размерам в CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/НА

Fig. 3. The particle size distribution of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ND

тродные композиции для ТЭ. Рассмотрим композиционные электролиты на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с ультрадисперсным УПТФЭ марки «Форум» с гидрофобизированными свойствами. В композитах CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ/НА различных составов при введении ультрадисперсного наноалмаза (0.6 об.%) наблюдается улучшение электропроводности в суперионной области в сравнении с CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ. С увеличением

объемной доли УПТФЭ в композите эффект влияния добавки НА проявляется более значительно (рис. 4). Значения проводимости увеличиваются до двух раз, что говорит о положительном влиянии введенного НА на электротранспортные характеристики гибридных мембран. Показано, что структура соли CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в гибридных полимерных композитах сохраняется при значительной доле диспергирования и аморфизации соли [8].

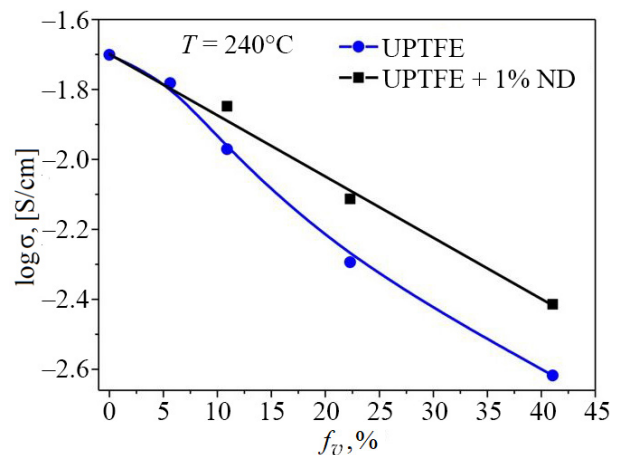


Рис. 4. Зависимость протонной проводимости высокотемпературной фазы CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ/НА от объемной доли полимерной добавки в композите при 240°C

Fig. 4. The dependence of the proton conductivity of the high-temperature phase of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/UPTFE and CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/UPTFE/ND on the volume concentration of the polymer additive in the composite at 240°C

Значения протонной проводимости композитов ( $2 \cdot 10^{-2}$  См/см) сохраняются неизменными при длительной изотермической выдержке образцов при 240°C.

При введении в другие полимерные композитные мембраны  $(1-x)$  CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- $x$  Ф-42 0.6% НА наблюдается увеличение значений протонной проводимости в низкотемпературной фазе и высокотемпературной области в 2 раза (с 3.5 до 7 мСм/см) (рис. 5). Изменение проводимости, по-видимому, связано с уменьшением размеров частиц кислой соли вследствие добавления мелкодисперсной добавки, более равномерным ее распределением и увеличением площади контактов между кристаллитами дигидрофосфата цезия в CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42/НА.

Таким образом, допирование композитов на основе дигидрофосфата цезия, Ф-42 и УПТФЭ нанодiamondом улучшает электротранспортные свойства протон-проводящей мембраны в суперпротонной области. Эффект роста суперпротонной проводимости, наблюдаемый

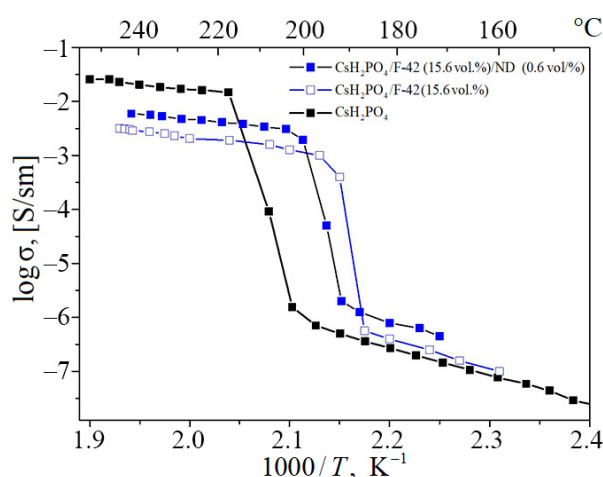


Рис. 5. Температурные зависимости протонной проводимости для CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42 и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42/НА  
Fig. 5. The temperature dependences of the proton conductivity for CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/F-42 and CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/F-42/ND

для полимерных композитных систем CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/УПТФЭ, CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Ф-42 при введении НА, является оригинальным и важным с точки зрения снижения затрат на омические потери при использовании мембраны в электрохимических устройствах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Haile S. M., Chisholm I C. R., Sasaki K., Boyse-nand D. A., Uda T. Solid acid proton conductors: From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes. *Faraday Discussions*, 2007, vol. 134, pp. 17–39. <https://doi.org/10.1039/b604311a>
- Boysen D. A., Uda T., Chisholm C. R. I., Haile S. M. High-performance solid Acid fuel cells through humidity stabilization. *Science*, 2004, vol. 303, pp. 68–70. <https://doi.org/10.1126/science.1090920>
- Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M. Properties and applications of metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*, 2022, vol. 15, iss. 4, article no. 1292. <https://doi.org/10.3390/ma15041292>
- Bagryantseva I. N., Ponomareva V. G., Lazareva N. P. Proton-conductive membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and ultra-dispersed Polytetrafluoroethylene. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 329, pp. 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.010>
- Bagryantseva I., Ponomareva V., Kungurtsev Y. High-Conductive CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Membranes with

PVDF-Based Polymers Additives. *Membranes*, 2023, vol. 13, no. 7, article no. 617. <https://doi.org/10.3390/membranes13070617>

6. Qing G., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S. T. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Epoxy Composite Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 169, pp. 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.089>

7. Mateyshina Y., Alekseev D., Uvarov N. The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide. *Materials Today Proceedings*, 2019, vol. 25, pp. 373–376. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.094>

8. Ponomareva V., Bagryantseva I., Shutova E. Novel nanocomposite systems based on cesium dihydrogen phosphate: Electrotransport structural, morphological and mechanical characteristics. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, vol. 162, article no. 112256. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112256>

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 11.11.2024  
The article was submitted 16.10.2024; approved after reviewing 11.11.2024; accepted for publication 11.11.2024

### ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ ЗАЙКОВ

(к семидесятипятилетию со дня рождения)



В этом году Юрий Павлович Зайков, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, Почетный профессор Кабардино-Балкарского государственного университета отметил 75-летие. Юрий Павлович – учёный, педагог, руководитель, известный специалист в области электрохимии и физической химии расплавленных солей, разработчик уникальных электрохимических технологий, научный руководитель Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН).

Юрий Павлович Зайков родился в 10 октября в г. Первоуральске Свердловской области. В 1973 г. защитил диплом физико-технического факультета Уральского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С. М. Кирова (ныне – УрФУ) и начал свою научную карьеру в Институте электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне – ИВТЭ УрО РАН), где проходил обучение в аспирантуре. В 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию, посвященную исследованию взаимодействия галогенов с расплавленными галогенидами щелочных металлов, в 1993 г. ему была присуждена степень доктора химических наук.

Начиная с 1994 г. в течение полутора десятилетий Юрий Павлович успешно возглавлял лабораторию электролиза расплавленных солей, в период 2006–2016 гг. занимал пост директора ИВТЭ УрО РАН, а в настоящее время является научным руководителем Института.

Научная деятельность Ю. П. Зайкова связана с исследованием электродных процессов. По словам самого Юрия Павловича, область электрохимических исследований безгранична, необходимо только правильно выстроить стратегию, организовать процесс исследований, конечной целью которых должен стать существенный вклад в развитие страны через взаимодействие науки и предприятий реального сектора экономики.

Одной из основополагающих разработок Ю. П. Зайкова является технология электролитического получения кальция, которая реализована на производстве в г. Электросталь в 90-х годах прошлого века. Разработанные им основы технологии электрохимической переработки свинецсодержащего вторичного сырья и нового низкотемпературного процесса получения алюминия и его сплавов стали фундаментом для современных технологий, которые проходят промышленные испытания на предприятиях индустриальных партнеров ИВТЭ УрО РАН (таких, например, как Уральская горно-металлургическая компания, ОК РУСАЛ и др.). В настоящее время под руководством Ю. П. Зайкова в рамках проектного направления «Прорыв»



---

---

(ГК «Росатом») разрабатывается пирохимическая технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), которая позволит существенно сократить радиоактивные отходы, предназначенные для захоронения. К текущему моменту на базе ИВТЭ УрО РАН уже завершено создание уникальной схемы пирохимической переработки ОЯТ и проведена пооперационная сквозная проверка технологии с использованием модельного ядерного топлива, когда конечный продукт одной операции становится исходным компонентом для следующей. В разработке такого крупномасштабного проекта Юрий Павлович выступает не только как ученый и исследователь, определяющий пути совершенствования технологии переработки ОЯТ, но и как руководитель и организатор, привлекающий партнеров из промышленного, образовательного и академического секторов.

Профессор Ю. П. Зайков – основатель и руководитель научной школы «Электрохимическое материаловедение», в рамках которой под его руководством подготовлено более 230 специалистов-электрохимиков, 30 кандидатов и 3 доктора наук. С 2001 г. по настоящее время Юрий Павлович возглавляет кафедру «Технологии электрохимических производств» Химико-технологического института УрФУ, является председателем Государственной аттестационной комиссии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова (г. Нальчик) и диссертационного совета ИВТЭ УрО РАН. Юрий Павлович – автор более 1000 научных публикаций в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях, в том числе 5 монографий, 5 учебных пособий, 110 патентов и авторских свидетельств. Он входит в состав редколлегии отечественных журналов «Известия вузов. Цветная металлургия», «Расплавы», «Электрохимия», «Электрохимическая энергетика», «Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология».

Юрий Павлович Зайков – лауреат многочисленных премий для выдающихся ученых, обладатель медали ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени за вклад в развитие науки, знака отличия Министерства промышленности и науки Свердловской области «Почетный наставник», памятной медали «300 лет со дня основания города Екатеринбурга» за значительный вклад в развитие муниципального образования «Город Екатеринбург» и юбилейной медали «300 лет Российской академии наук».

Коллектив редколлегии журнала сердечно поздравляет Юрия Павловича с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

*Редколлегия журнала*

Редактор *И. Ю. Бучко*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Технический редактор *И. Ю. Бучко*  
Корректор *И. Ю. Бучко*

---

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 19.12.2024. Подписано в свет 25.12.2024. Выход в свет 25.12.2024.  
Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 6.53 (7.0). Тираж 100. Заказ 152-Т.

---

Издательство Саратовского университета (редакция).  
410012, Саратов, Астраханская, 83.  
Типография Саратовского университета.  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



24004