

**АННОТАЦИЯ РАБОТ,
ВЫПОЛНЕННЫХ НА ЭТАПЕ № 3**

«Изготовление и исследование свойств слоистых композиций катод-
электролит»

Государственный контракт №: 14.740.12.1358 от «12» октября 2011 г.

Тема: «Новые катодные материалы для твердооксидного топливного элемента»

Исполнитель: Химический факультет Московского Государственного университета имени М.В.Ломоносова

Ключевые слова: Твердооксидный топливный элемент, перовскитоподобные оксиды, водородная энергетика, катодные материалы, кислород-ионная проводимость

1. Цель проекта

1. Основной целью проекта на третьем этапе являлась подготовка и начало работ по изготовлению и испытанию модельных ТОТЭ с новыми катодными материалами, синтезированными и охарактеризованными на двух предыдущих этапах.
2. Основными задачами проекта на третьем этапе являлись: а) продолжение работ по разработке методов синтеза порошков новых катодных материалов; б) изучение химического взаимодействия между катодными материалами и различными электролитами ТОТЭ; в) оптимизация условий нанесения катодных слоев на электролит и начало работ по изготовлению и испытанию модельных ТОТЭ с новыми катодными материалами.

2. Основные результаты этапа

1. С использованием подходов “мягкой” химии разработаны методы синтеза катодных материалов SYCM с применением полиакриламидного геля и Pr_2CuO_4 с использованием криохимического метода синтеза.

2. Анализ результатов экспериментов по химическому взаимодействию между различными предложенными нами катодными материалами на сложной основе оксидов переходных металлов и материалами электролитов показал:

а) материал SYCM взаимодействует как с YSZ, 10Sc1YSZ, LCO так и с LSGM электролитами, однако, инертен по отношению к GDC. Поэтому при его нанесении на электролиты на основе YSZ и 10Sc1YSZ необходимо использовать защитный (барьерный) слой на основе GDC. При использовании электролита на основе LSGM защитный слой GDC использовать нельзя в силу взаимодействия между GDC и LSGM. Поэтому при нанесении катодного материала SYCM на LSGM необходимо

использовать два защитных слоя – LCO, непосредственно нанесенный на LSGM, а затем GDC, соприкасающийся с SYCM.

б) Сложные оксиды $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$, $x=0.25, 0.4$ и 0.65 взаимодействуют с YSZ и GDC уже при 900°C . При этом состав с большим содержанием стронция ($x=0.65$) реагирует в меньшей степени с GDC, чем остальные составы.

в) Pr_2CuO_4 реагирует с материалами электролитов YSZ, 10Sc1YSZ, а также LSGM, однако инертен по отношению к LCO и GDC. Причем взаимодействие с последним отсутствует даже при отжиге более 100 часов при 900°C . Поэтому формирование катодного слоя Pr_2CuO_4 на электролитах YSZ и 10Sc1YSZ нужно проводить при наличии защитного слоя GDC или непосредственно использовать газоплотный электролит на основе GDC. В случае использования LSGM электролита, Pr_2CuO_4 следует наносить с применением защитного слоя LCO.

3. Изготовлены модельные ТОТЭ электролит-несущей конструкции следующего состава NiO-10Sc1CeSZ (анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – SYCM (катод) с катодом на основе нового материала SYCM. Исследования вольтамперных и мощностных характеристик этих модельных ТОТЭ при $750\text{-}900^\circ\text{C}$ показали их преимущество перед ТОТЭ со стандартным $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катодом.

4. Синтезирован и передан партнеру проекта Исследовательскому центру г. Юлих, Германия катодный материал SYCM в количестве 64.92 г. для последующего нанесения на электролит модельной ячейки анод-поддерживающей конструкции.

3. Назначение и область применения результатов этапа проекта

Полученные в ходе выполнения работы результаты в настоящий момент имеют фундаментальный характер и закладывают основу для успешного решения основной цели проекта - создание новых катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ для применения в энергоустановках различного класса мощности. Такие энергоустановки могут найти широкое применение в различных областях народного хозяйства, где требуется наличие автономных источников электропитания. В частности, это могут быть потребители линейной части магистральных газопроводов, объекты ЖКХ (индивидуальные коттеджи, поселки, расположенные вне зоны централизованного энергоснабжения).

4. Достижения молодых исследователей – участников этапа проекта

В выполнении работ 3 этапа проекта Государственного контракта принимал участие молодой исследователь, старший научный сотрудник Института проблем физики РАН, кандидат химических наук Лысков Н.В.

При его непосредственном участии удалось провести исследования

симметричной ячейки SYCM/GDC/SYCM при помощи метода импеданс-спектроскопии. Полученные им результаты, а также их глубокий теоретический анализ, несомненно отвечающий мировому уровню, помогли определить величину поляризационного сопротивления границы катод/электролит, а также существенно продвинуться в понимании механизма восстановления кислорода на оксидном материале SYCM. Эти результаты в дальнейшем помогут провести оптимизацию условий нанесения катодного материала на электролит с целью получения оптимальных характеристик модельного ТОТЭ. По результатам проведенной работы по тематике 3 этапа Государственного контракта Лысков Н.В. представил 4 доклада на международных конференциях, явился соавтором статьи "Electrochemical characterization of Pr₂CuO₄ cathode for IT-SOFC", опубликованной в высокорейтинговом журнале International Journal of Hydrogen Energy (импакт фактор - 4,05).

Следует отметить активное участие в проекте молодых ученых Жариковой Э.В. (к.х.н., м.н.с.) и Дрожжина О.А. (к.х.н., н.с.), которые осуществляли разработку метода синтеза катодного материала SYCM. Они помогли усовершенствовать методику синтеза SYCM, что позволило в кратчайшие сроки синтезировать значимое, с лабораторной точки зрения, количество этого материала и в заданные сроки передать его партнеру проекта Исследовательскому центру г. Юлих, Германия.

Аспирантом Федотовым Ю.С. с использованием вторично-ионной масс-спектрометрии были получены не имеющие мировых аналогов результаты по диффузии кислорода в материале Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄. Это позволило сделать важный вывод о необходимости присутствия блока со структурой каменной соли в слоистых оксидах для того, чтобы они обладали высокой кислород-ионной проводимостью. Кроме того был сделан обоснованный вывод о перспективности этого соединения в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ.

Студентке-дипломнице Каракулиной О.М. в результате кропотливого подбора экспериментальных условий удалось синтезировать ранее неизвестные соединения (Pr,Sr)₂(Ni,Co)O₄ и провести количественный анализ продуктов их взаимодействия с материалами электролитов ТОТЭ.

5. Опыт закрепления молодых исследователей – участников Проекта(этапа проекта) в области науки, образования и высоких технологий

В течении срока действия Государственного контракта исполнитель проекта, дипломник Тябликов Олег Александрович, закончивший химический факультет МГУ с отличием, успешно поступил в аспирантуру Химического факультета МГУ. Направление его будущей кандидатской диссертации отвечает тематике проекта - поиску новых катодных материалов для ТОТЭ, а именно среди кобальт-содержащих сложных оксидов.

Для выполнения работ по синтезу новых катодных материалов, а именно SYCM на ставку младшего научного сотрудника была зачислена кандидат химических наук Жарикова Э.В. Несмотря на то, что квалификация Жариковой Э.В. соответствует должности научного сотрудника, в связи с отсутствием свободных ставок на химическом факультете МГУ мы были вынуждены принять ее на работу на должность младшего научного сотрудника.

Закончившая аспирантуру химического факультета МГУ Стафеева В.С. была зачислена на 0,25 ставки инженера 1 категории. Вынужденность зачисления на инженерную, а не на научную ставку также связана с отсутствием свободных единиц в научных штатах факультета.

В целом, трудности с привлечением молодых ученых-исследователей достаточной квалификации на работу на химический факультет МГУ связана не столько с отсутствием свободных научных ставок, сколько с явно низкими окладами, неконкурентноспособными по отношению к бизнес-структурам и предложениями от зарубежных научно-исследовательских центров.

6. Перспективы развития исследований

Данный проект проводится в сотрудничестве с Исследовательским центром г. Юлих, Германия. Этот научный европейский центр является всемирно признанным лидером в области исследования высокотемпературных твердооксидных топливных элементов. Учеными Центра созданы предсерийные образцы батарей ТОТЭ планарной конструкции, которые показывают рекордную временную стабильность электрохимических характеристик. Их опыт и знания в создании и испытаниях модельных ТОТЭ используются в настоящем проекте. В ходе выполнения третьего этапа проекта представителям центра был передан образец нового катодного материала SYCM, который в настоящий момент проходит испытания. Основные результаты испытаний будут представлены на четвертом этапе проекта в 2013 году.

1. Сведения в табличном формате:

<i>Сведения о публикациях, выпущенных в ходе исполнения Государственного контракта(этапа проекта)</i>	<i>Приложение 1 к аннотации</i>
<i>Сведения о диссертациях, подготовленных в ходе исполнения Государственного контракта(этапа проекта)</i>	<i>Приложение 2 к аннотации</i>
<i>Сведения о выступлениях на конференциях, проведенных в ходе исполнения Государственного контракта (этапа проекта)</i>	<i>Приложение 3 к аннотации</i>

<i>Сведения о внедрении результатов проекта в образовательный процесс, полученных в ходе исполнения Государственного контракта (этапа проекта)</i>	<i>Приложение 4 к аннотации</i>
<i>Сведения об исполнителях Государственного контракта (этапа проекта)</i>	<i>Приложение 5 к аннотации</i>

Руководитель работ по проекту

*Заведующий кафедрой электрохимии химического факультета МГУ,
член-корреспондент РАН*

_____ *Е.В.Антипов*

Руководитель организации-исполнителя:

*Декан химического факультета МГУ,
академик РАН, профессор*

_____ *В.В.Лунин*

_____ 20__ г.

М.П.