

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ А. Ф. ИОФФЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ  
ЭНЕРГЕТИКИ

Сборник трудов  
российской конференции

11–14 ноября 2013 года  
Санкт-Петербург

Санкт-Петербург  
Издательство Политехнического университета  
2013

ББК 31.252  
Ф50

**Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики** : сборник трудов российской конференции. 11–14 ноября 2013 года. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 292 с.

Сборник представляет доклады российской конференции “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики” (Санкт-Петербург, 11–14 ноября 2013 года).

Материалы сборника могут быть полезны широкому кругу научных работников, преподавателей и специалистов, работающих над проблемами повышения эффективности устройств фотовольтаики, химических источников тока, а также могут быть интересны аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов и высших учебных заведений для ознакомления с современным состоянием исследований и разработок и для подготовки квалифицированных молодых кадров в области возобновляемых источников энергии.

ISBN 978-5-7422-4144-7

- © Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, РАН, 2013
- © Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2013

## ОРГАНИЗАТОРЫ

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российская ассоциация солнечной энергетики  
Национальная ассоциация водородной энергетики  
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

при организационной и технической поддержке  
ЗАО "Научно-техническое агентство "ИНТЕЛЛЕКТ"

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

### Сопредседатели:

Алдошин С.М.- акад. РАН, ИПХФ РАН, Черноголовка  
Забродский А.Г.- чл.-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
Цивадзе А.Ю.- акад. РАН, ИФХЭ РАН, Москва

### Секция. Электрохимические источники тока

Агафонов Д.В.- к.т.н., СПбТИ (ТУ), Санкт-Петербург  
Антипов Е.В.- чл.-корр. РАН, МГУ, Москва  
Бушкова О.В.- д.х.н., ИВТЭ РАН, Екатеринбург  
Вольфович Ю.М.- д.х.н., Институт электрохимии РАН, Москва  
Гусаров В.В. - чл.-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
Гутерман В.Е.- д.х.н., Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону  
Жданов В.В. - к.т.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Кедринский И.А. - д.х.н., Сибирский государственный технологический университет, Красноярск  
Колосницын В.С. - д.х.н., УНЦ РАН, Уфа  
Компан М.Е. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Мошников В.А. - д.ф.-м.н., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург  
Попович А.А. - чл.-корр. РАЕН, СПбГТУ, Санкт-Петербург  
Скундин А.М.- д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва  
Чуриков А.В. - д.х.н., Саратовский государственный университет, Саратов  
Ярославцев А.Б. - чл.-корр. РАН, ИОНХ РАН, Москва

### Секция. Топливные элементы

Аваков В.Б.- д.т.н., ФГУП "ЦНИИ СЭТ, Санкт-Петербург  
Байков Ю.М.- к.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Бредихин С.И.- д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка  
Гуревич С.А. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Добровольский Ю.А. -д.ф.-м.н., ИПХФ РАН, Черноголовка  
Иванчев С.С.- чл.корр. РАН, СПб филиал Института катализа СО РАН, Санкт-Петербург  
Сударев А.В. - д.т.н., НИЦ КТД им. А.М. Бойко, Санкт-Петербург  
Тарасевич М.Р.- д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва  
Фатеев В.Н. - д.х.н., НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва  
Хохлов А.Р. - акад. РАН, МГУ, Москва  
Шелищ П.Б. - Национальная ассоциация водородной энергетики

### **Секция. Фотовольтаика**

Андреев В.М.- д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Афанасьев В.П. - д.ф.-м.н., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург  
Ахмеров И.Р.- “Хевел“, Москва  
Бобыль А.В. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Елистратов В.В.- д.т.н., СПбГПУ, Санкт-Петербург  
Орехов Д.Л. - НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе  
Попель О.С. - д.т.н., ОИВТ РАН, Москва  
Румянцев В.Д. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Теруков Е.И. - д.т.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Юрко Г.И. - д.т.н., МПО «Сатурн», Краснодар

### **Локальный организационный комитет**

Председатель оргкомитета конференции  
Е.И.Теруков, проф., д.т.н. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург

Секретарь оргкомитета  
Трапезникова И.Н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург

Члены оргкомитета  
Журавлев А.Б., к.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург  
Константинова Н.Н., к.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург  
Николаев Ю.А., НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург

## **ТЕМАТИКА**

В программу конференции включены доклады, отобранные Программным комитетом на основании их оригинальности и значимости по следующим направлениям:

### **Секция. Электрохимические источники тока**

*Литийионные аккумуляторы (ЛИА)*

*Катодные материалы для ЛИА*

*Анодные материалы для ЛИА*

*Электролиты для ЛИА*

*Суперконденсаторы*

### **Секция. Топливные элементы**

*Методы получения водорода и материалы для хранения водорода*

*Твердополимерные электролиты и мембраны*

*Высокоэффективные катализаторы для топливных элементов*

*Суперионные проводники и электродные материалы*

### **Секция. Фотовольтаика**

*Кремниевые солнечные элементы*

*Тонкопленочные солнечные элементы*

*Концентраторные солнечные элементы*

*Новые материалы и принципы для солнечной энергетики*

*Прикладные аспекты, вопросы энергоэффективности солнечной энергетики*

Конференция “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики” проводится на основе IX российской конференции “Физические проблемы водородной энергетики”, организуемой ежегодно Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук. Актуальность и востребованность задач возобновляемой энергетики привела к необходимости расширения тематики за счет включения таких направлений как фотовольтаика и электрохимические источники тока.



# **ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ**



# УСПЕХИ И ПРОБЛЕМЫ В РАЗРАБОТКЕ, СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ И ВНЕДРЕНИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАНАХ

С.С. Иванчев

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

В хронологическом плане кратко анализируются наиболее значимые успехи по исследованию и разработке топливных элементов (ТЭ) и водородной энергетики с момента возникновения идеи прямого превращения энергии химической реакции в электрическую энергию до настоящего времени.

Сделана попытка сопоставить успехи, достигнутые в создании топливных элементов с результатами внедрения их в развитие водородной энергетики с учетом типов топливных элементов, их мощности, условий эксплуатации и географических особенностей регионов. Сопоставление сделано на основе отчетов ведущей фирмы в области топливных элементов «The Full Cell Industry Review» 2012 года и 2013 года недавно опубликованного.

Анализ полученных результатов показывает, что далеко не всегда прогнозы достижений по использованию ТЭ являются оправданными. Анализируются результаты развития водородной энергетики по географическим регионам, а также уровень внедрения ТЭ различного типа и предложено объяснение. Некоторые важные моменты комментируются дополнительно.

В последнее десятилетие на первый план, как в исследованиях, так и в индустриализации выдвигаются два типа ТЭ — ТЭ с использованием полимерных протонпроводящих мембран и высокотемпературные ТЭ на твердооксидных системах.

Вопросы внедрения и индустриализации ТЭ и водородной энергетики имеют огромное значение для народного хозяйства и сохранения экологии. При этом важен опыт ведущих фирм, успешно решающих проблемы внедрения и обративших внимание на необходимость стандартизации проблемы внедрения ТЭ. Нами оно рассмотрено на примере фирмы GM.

Как следует из названия доклада, особое внимание уделено анализу ситуации по ТЭ с использованием полимерных протонпроводящих мембран, и в первую очередь перфторированных протонпроводящих мембран (типа «Нафюн»). Обращено внимание на новые технологии получения этого типа мембран и новые успехи в этом направлении.

Рассмотрены особенности и состояние развития этого типа ТЭ в России.

# ВОДОРОДНОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел./ факс: (496) 522-1743, эл. почта: tarasov@icp.ac.ru

Для эффективного использования возобновляемой энергетики необходимы промежуточные средства аккумулирования энергии. Очевидно, наиболее перспективным вариантом резервирования энергии в малых количествах являются электрохимические перезаряжаемые источники тока. Для запасаания энергии в больших количествах, возможно, выгоднее использовать в качестве энергоносителя водород, который получается электролизом воды при наличии избыточной электроэнергии, обратимо хранится в виде металлгидридов и преобразуется с помощью топливного элемента в электроэнергию.

Принцип действия металлгидридных аккумуляторов водорода основан на обратимой реакции гидрирования различных металлов, интерметаллических соединений, сплавов и композиционных материалов на их основе [1, 2]. Достоинствами таких аккумуляторов являются высокое объемное содержание водорода, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность. Металлогидридные материалы можно использовать для создания термосорбционных компрессоров для заполнения водородом легких композиционных баллонов до высокого давления, которые также предполагается использовать для питания водородом топливных элементов. Термокомпрессоры имеют существенные преимущества перед механическими компрессорами из-за отсутствия движущихся частей и смазывающих материалов: проще конструкция, выше надежность и безопасность, меньше вероятность утечек водорода, отсутствие дополнительных примесей в сжатом водороде, низкий уровень шума и вибрации.

В лаборатории водород-аккумулирующих материалов ИПХФ РАН разработаны металлгидридные материалы для создания аккумуляторов водорода для питания низкотемпературных топливных элементов мощностью от 2 до 5000 Вт разных типов и компрессоров производительностью до 15 м<sup>3</sup>/ч, повышающих давление электролизного водорода от 2 до 150 атм.

Выбор водород-аккумулирующих материалов осуществлялся исходя из требований к системам обеспечения водородом низкотемпературных топливных элементов и термосорбционным компрессорам. На основе лантана, мишметалла, цезия и никеля приготовлены сплавы, водородсорбционные характеристики которых легко изменить путем варьирования состава.

Для обеспечения питанием портативного водород-воздушного топливного элемента мощностью 2 Вт изготовлен водородный картридж многократного действия. Для заправки водородного картриджа сконструирована металлгидридная система с давлением десорбируемого водорода 4 – 4,5 атм [3].

Для низкотемпературного топливного элемента мощностью 100 – 500 Вт разработаны металлгидридные аккумуляторы с давлением 3,5 и 4 – 5 атм, работающие без дополнительных систем нагрева и охлаждения.

Для топливных элементов мощностью 5 кВт изготовлены модульные системы очистки и хранения водорода, состоящие из 5 двухлитровых композиционных баллонов с водород-аккумулирующим материалом.

Компактные и безопасные в работе металлгидридные аккумуляторы водорода были испытаны в составе соответствующих топливных элементов и показали высокую эффективность.

Для повышения давления водорода до 200 атм разработаны металлгидридные материалы и научные подходы, на основе которых сконструированы термосорбционные компрессоры одно-, двух- и трехступенчатых типов.

Для реализации непрерывного компримирования электролизного водорода от давления 2 – 5 атм до 150 – 160 атм с использованием разработанных материалов в ОАО "СКТБЭ" спроектирована технологическая схема, предложены оригинальные системы теплообмена, разработаны оптимальные конструкционные решения и изготовлен металлгидридный компрессор производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч [4, 5].

В разработанном двухступенчатом термокомпрессоре электролизный водород поступает в охлаждаемый водой модуль I ступени со сплавом-I и гидрирует его при 10 – 15°C; затем модуль с гидридом нагревается до 150°C перегретым водяным паром, а выделяющийся при этом водород под давлением 30 – 40 атм поступает в охлаждаемый водой модуль II ступени со сплавом-II и гидрирует его; при последующем нагревании этого модуля водяным паром до 150°C давление десорбируемого водорода достигает 150 – 160 атм.

Созданный в ОАО "СКТБЭ" металлгидридный термосорбционный компрессор производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч, повышающий давление электролизного водорода от 3 – 5 до 150 – 160 атм, сертифицирован и внедрен в опытно-экспериментальную линию производства водорода.

### **Литература**

- [1] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий *Рос. хим. журн.* **L(6)** 5 (2006)
- [2] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь *Рос. хим. журн.* **L(6)** 34 (2006)
- [3] В.Р. Tarasov *Int. J. of Hydrogen Energy* **36** 1196 (2011)
- [4] М.С. Бочарников, Ю.Б. Яненко, Б.П. Тарасов *Альтер. энергетика и экология* **(12)** 18 (2012)
- [5] К.Б. Минко, В.И. Артемов, М.С. Бочарников, Б.П. Тарасов *Альтер. энергетика и экология* **(10)** 20 (2013)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ ВАКУУМНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧЕРНЕЙ ПЛАТИНЫ

С.И. Нефедкин<sup>1</sup>, О.В. Холичев<sup>1</sup>, В.И. Павлов<sup>1</sup>, А.С. Богомолова<sup>1</sup>, Е.В. Герасимова<sup>2</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

тел/факс: (495) 362-73 55, эл. почта: snefedkin@mail.ru

Низкотемпературные водород-воздушные топливные элементы с твердополимерным электролитом рассматриваются сегодня в качестве перспективных экологически чистых энергоустановок. Они имеют низкую рабочую температуру (до 85°C), быстро выходят на режим номинальной мощности, обладают высокими значениями плотности мощности, малым весом и высоким ресурсом [1–3]. Однако, для коммерчески обоснованного применения в стационарных энергоустановках и энергоустановках для бесперебойного питания на их основе содержание платины в электродах-катализаторах должно быть снижено до 0,2–0,4 мг/см<sup>2</sup>, а значение удельной мощности должно составлять не менее 0,4 Вт/см<sup>2</sup> [4]. Для применения источников питания на основе PEM FC в мобильных электронных устройствах требуется сокращение содержания платины до 0,1 мг/см<sup>2</sup> [5–7]. Перспективной технологией для формирования тонких каталитических слоев является метод магнетронного напыления в вакууме, адаптированный для получения тонких дисперсных каталитических структур. Целью настоящей работы являлось получение высокодисперсной платины для формирования каталитического слоя газодиффузионных электродов топливного элемента посредством технологии вакуумного магнетронного напыления.

Каталитические черни платины получали в вакууме с использованием магнетронной установки Краудион. Использовались различные подложки (титановая фольга, газодиффузионные электроды (ГДЭ) Freudenberg H2315-C2 или SIGRACET GDL 10BB). Выбор разных режимов напыления позволял получать два типа пленок каталитической черни с различной структурой — «толстые» и «тонкие».

Структура «толстых» пленок ( $m_{Pt} \geq 500$  мкг/см<sup>2</sup>) представляет собой совокупность волокон, длина и толщина которых увеличиваются с ростом удельного содержания платины. При максимальной загрузке 2010 мкг/см<sup>2</sup> их толщина составляет 10–14 нм, а длина 200–300 нм. По пикам десорбции водорода определена удельная активная поверхность катализаторов и рассчитан фактор шероховатости поверхности для образцов на титановой фольге с удельным содержанием платины от 590 мкг/см<sup>2</sup> до 2010 мкг/см<sup>2</sup>. Установлено, что активная электрохимическая поверхности «толстых» пленок мало зависит от ее удельного массового содержания платины и имеет значение около 25 м<sup>2</sup>/г. Исследование электрохимической активности газодиффузионных электродов с нанесенным каталитическим покрытием в полуэлементе в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали, что нанесение дополнительного тонкого слоя иономера повышает активность катализатора в анодной и катодной реакциях почти вдвое.

Исследование структуры образцов «тонких» пленок на углеродной бумаге с содержанием платины от 22 до 300 мкг/см<sup>2</sup> показало, что формирование зародышей дисперсной пленки платины и ее рост начинается и протекает непосред-

ственно на поверхности частиц сажи мелконористого слоя ГДЭ. При этом рост содержания платины приводит к увеличению диаметра частиц каталитической черни за счет осаждения дисперсной платины. Так для черни платины с удельным содержанием 115 мкг/см<sup>2</sup>, размер частиц сажи возрастал примерно вдвое за счет образования каталитической “шубы” платины. При этом форма частиц сажи практически не изменялась, лишь снижалось расстояние между ними. Для определения величины активной электрохимической поверхности были использованы образцы с содержанием платины от 14 до 93 мкг/см<sup>2</sup>. Исследования показали, что она уменьшается с увеличением содержания платины. Это связано с тем, что при большом содержании платины рост пленки приводит к экранированию нижележащих слоев, тогда как в «толстых» пленках за счет увеличения длины волокон платины значение удельной электрохимической активной поверхности остается почти постоянным. При этом максимальное значение активной поверхности составило около 45 м<sup>2</sup>/г. Результаты исследования активности «тонких» пленок в анодной и катодной реакциях в «полуэлементе» подтвердили вывод о том, что эффективность использования платины в таких пленках возрастает с уменьшением её удельного содержания. Кроме того, как и для «толстых» пленок, нанесение дополнительного слоя иономера Nafion на поверхность «тонких» слоев каталитической черни платины ведет к заметному увеличению его активности.

Электроды с высокой активностью на основе «тонких» пленок были протестированы в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) водород-воздушных топливных элементов. Для испытаний МЭБ использовалась тестовая ячейка FC-25-02 (Electrochem, Inc.) с активной площадью 25 см<sup>2</sup> и тестовая станция G60 (Hydrogenics Corp.). Для подачи водорода с чистотой 99.9999% в топливный элемент использовался генератор водорода HOGEN GC 600 (Proton Energy Systems, Inc). Были испытаны два топливных элемента. МЭБ с использованием вакуумной черни в составе катода (498 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion) и анода (202 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion). и при температуре саморазогрева топливного элемента 48°C и комнатной температуре реагентов, он развил максимальную удельную мощность 320 мВт/см<sup>2</sup>. МЭБ с катодом на основе катализатора E-ТЕК (400 мкгPt/см<sup>2</sup>) и анодом на основе вакуумной черни (113 мкгPt/см<sup>2</sup>+Nafion) при рабочей температуре 50°C достиг максимальной удельной мощности 370 мВт/см<sup>2</sup>.

Можно сделать вывод, что использование технологии магнетронного напыления позволяет получать пленки платины с высокой дисперсностью в виде черни. Они имеют высокую удельную каталитическую активность и их использование в сочетании с иономером позволяет достигать удельной мощности МЭБ топливного элемента 320 мВт/см<sup>2</sup> при удельном содержании платины 700 мкг/см<sup>2</sup>. Снижение закладки платины позволяет оптимизировать условия конкретного применения топливного элемента.

### **Литература**

- [1] P. Costamagna, S. Srinivasan *J. Power Sources* v. **102** p. 242 (2001)
- [2] A.F. Ghenciu *Curr. Opin. Solid St. M.* **6** p. 389 (2002)
- [3] V. Mehta, J.S. Cooper *J. Power Sources* v. **114** p. 32 (2003)
- [4] C. Jaffray, G. Hards in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.) *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications* (Wiley) p. 505 (2003)
- [5] R. O'Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz *J. Power Sources* **109** p. 483 (2002)
- [6] Z. Qi, A. Kaufman *J. Power Sources* **109** p. 227 (2002)
- [7] Z. Qi, A. Kaufman *J. Power Sources* v. **113** p. 37 (2003)

# TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OF NANO-MATERIALS PRODUCED BY COMBUSTION SYNTHESIS FOR ENERGY APPLICATIONS

Sergei Rouvimov<sup>1</sup>, Khachatur V. Manukyan<sup>2</sup>, and Alexander S. Mukasyan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Notre Dame Integrated Imaging Facility (NDIIF), University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 46556, USA

<sup>2</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 46556, USA

*e-mail: srouvimo@nd.edu*

The inexpensive nano-structures of high quality are of high interest for energy conversion applications. A combustion synthesis (CS) or self-propagating high temperature synthesis (SHS), which involves the heat generation due to an exothermic chemical reaction, has been shown to be an efficient method to produce a wide range of nano-materials. The method does not require external energy source, as it occurs in a self-sustained synergetic manner, and is flexible in terms of tuning the synthesis conditions, which provide materials with different microstructure and composition. It is also important that the low oxygen content in the reacting system allows synthesis of oxygen-free products.

Because physical properties of nano-materials significantly depend on their atomic structure and composition, nano- and especially atomic-scale analytical techniques such as transmission electron microscopy (TEM) is of high importance. Here we review TEM capabilities in application to several CS synthesized nano-structures. We developed combustion synthesis (CS) method for a number of high performance nano-materials including Graphene, MoS<sub>2</sub>, FeOx and others. For example, a novel exothermic *self-sustaining* reaction between a refractory silicon carbide (SiC) and polytetrafluoroethylene (PTFE) under the *inert atmosphere allows for synthesis of* hybrid structure of *graphene sheets* and *porous carbon nanoparticles* shown in Figure 1a. During this reaction, the tetrafluoroethylene (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) gas, released due to PTFE decomposition in the combustion wave, reduces SiC to tetrafluorosilane (SiF<sub>4</sub>) gas resulting in formation of disordered carbon particles with folded “native” graphene layers on their surfaces. The continuous supply of carbon, in the form of C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, enables further rapid growth of “free-standing” graphene flakes on the surface of those graphene-coated porous particles. TheHighResolutionTransmission

Electron Microscopy (HRTEM) images (Fig. 1, b-c) clearly show that flakes appear to be single layer or few layers of graphene. The formation of graphene is also confirmed by Raman spectroscopy (see insert in Fig. 1a). The hybrid structure of *graphene sheets* and *porous carbon nanoparticles* combine the merits of electrical properties of graphene and large specific surface areas for porous carbon, and is a desirable structure for applications including batteries, super-capacitors, and catalysis. HRTEM images of MoS<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeOx nano-structures are shown in Fig. 2.

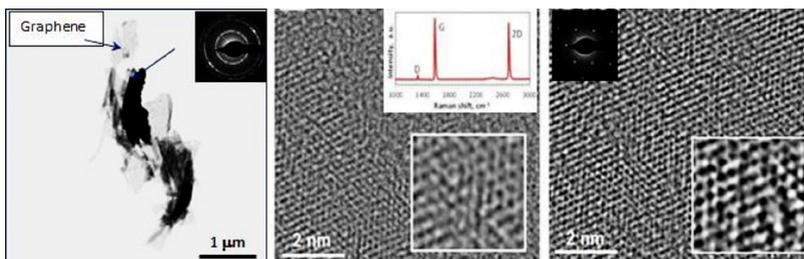


Figure 1 TEM images of graphene – porous carbon nano-structures (a), and graphene flakes (b,c). Inserted are diffraction patterns and Raman spectrum from graphene flake.

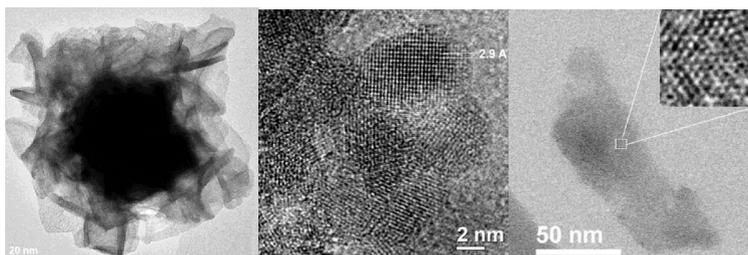


Figure 2 TEM images of W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), FeO<sub>x</sub>(b) and MoS<sub>2</sub> (c) nano-structures

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЛИТИЙ ИОННЫХ И ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В КОНТЕКСТЕ МОБИЛЬНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

В.С. Колосницын

Лаборатория электрохимии, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа  
тел./факс: (374) 235-58-00, эл. почта: kolos@anrb.ru

Роль электрохимической энергетики в мировой экономике неуклонно возрастает и будет возрастать, по крайней мере, в течение ближайших 10–15 лет. Это обусловлено развитием новых масштабных рынков аккумуляторных батарей, таких как рынки электрических транспортных средств и стационарных накопителей электрической энергии. Однако проникновение электрохимических аккумуляторов на эти рынки требует решения сложнейших научных, технических и экономических проблем. Для новых крупномасштабных применений важно:

- увеличить удельную энергию аккумуляторов;
- снизить стоимость аккумуляторных батарей;
- увеличить срок их службы;
- повысить безопасность.

Наиболее развиваемыми в настоящее время аккумуляторами являются литий ионные аккумуляторы (ЛИА), поскольку они обладают наибольшей удельной энергией по сравнению с удельной энергией аккумуляторов на основе других электрохимических систем. И именно совершенствование ЛИА будет основным направлением развития батарейных технологий в ближайшие пять, а может быть и 10 лет.

Удельная энергия современных литий ионных аккумуляторов, в зависимости от их мощности, лежит в диапазоне 150–250 Вт·ч/кг. Дальнейшее увеличение энергии литий ионных аккумуляторов может быть достигнуто за счет применения:

- высоковольтных активных материалов положительного электрода;
- двухэлектронных (двух ионных) активных материалов положительного электрода (материалов, в которых на ион переходного металла интеркалируется два иона лития, и валентность переходного металла меняется на две единицы);
- активных материалов отрицательного электрода с высокой удельной емкостью, например, металлического кремния.

Оценки показывают, что применение новых материалов может позволить увеличить удельную энергию литий ионных аккумуляторов до 300–400 Вт·ч/кг. Однако реализация этих подходов требует создания новых материалов и решения множества химических и физико-химических проблем.

Другим направлением развития аккумуляторов является разработка литиевых аккумуляторов на основе новых электрохимических систем, обладающих высокими значениями теоретической удельной энергии. В настоящее время наиболее активно ведутся работы по развитию литий-серных и литий-воздушных (кислородных) аккумуляторов. Некоторые характеристики перспективных электрохимических систем представлены в таблице.

### Сопоставительные характеристики литий ионных и литиевых аккумуляторов

Характеристика	Li-ion	Li-S	Li-O <sub>2</sub>
НРЦ, В	3,9	2,53	3,1
Рабочее напряжение, В	3,6	2,1	2,6–2,75
Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг	500–600	2600	3630 (Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Достигнутая практическая удельная энергия, Вт·ч/кг	180–240	250–400	400–500 (?)
Плотность энергии, Вт·ч/л	400–450	350–500	(?)
Циклируемость (100 % DoD)	500–1000	300–500	10–20

Обычно максимальное значение практической удельной энергии аккумуляторов достигает 25–30 % от теоретического значения. Если воспользоваться таким подходом, то нетрудно оценить возможную практическую энергию литий-серных и литий-воздушных аккумуляторов, которая может составить 650 Вт·ч/кг и более для системы Li-S и более 900 Вт·ч/кг для системы Li-O<sub>2</sub>. Также следует учитывать, что и сера и кислород являются доступными и дешевыми реагентами, экологически безопасными и легко утилизируемыми.

Научно-исследовательские и технологические работы по созданию литий-серных и литий-воздушных (кислородных) аккумуляторов еще далеки от завершения. Требуется решить множество материаловедческих проблем и достичь на практике теоретически ожидаемой энергетики. Также важно добиться длительного срока службы новых типов аккумуляторов. Немаловажной проблемой является и проблема снижения стоимости аккумуляторов, и хотя цены на серу и кислород невелики, высокая стоимость металлического лития, а также более сложная технология производства аккумуляторов нового типа существенно усложняют решение проблемы цены на литиевые аккумуляторы.

Рассмотрение проблем разработки энергоемких электрохимических аккумуляторов для крупномасштабных мобильных и стационарных применений показывает, что необходим комплексный подход, обеспечивающий решение как технических, так и экономических проблем. Необходимо искать такие научные и технические решения, которые бы позволили создать аккумуляторы не только с высокой удельной энергией, но и низкой ценой. Именно оптимальное сочетание этих параметров позволит сделать скачок в развитии возобновляемой энергетики, существенно повысить эффективность использования электрической энергии, решить экологические проблемы больших и малых городов.

# НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИА

Н.В. Косова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

тел.: (383) 2332410\*450, факс: (383) 3322847, эл. почта: kosova@solid.nsc.ru

Один из подходов для улучшения мощностных характеристик литий-ионных аккумуляторов состоит в использовании наноструктурированных электродных материалов. Перспективным методом их получения является механическая активация (МА) с применением высоконапряженных механоактиваторов. Данный метод открывает новые возможности для создания композиционных электродных материалов, состоящих из двух активных составляющих с целью использования преимуществ обеих и достижения синергетического эффекта. В данной работе обсуждаются различные пути синтеза новых нано/композиционных электродных материалов с использованием МА. Их структура, морфология и электрохимические свойства исследованы комплексом физико-химических методов.

Рассмотрено 3 возможных варианта синтеза композиционных материалов: 1) совместная МА двух катодных материалов ( $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ); 2) прямой механохимически стимулированный твердофазный синтез композиционного катодного материала из многокомпонентной смеси исходных реагентов ( $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) и 3) образование композита из однофазного наноразмерного материала путем частичного его разложения с выделением одного из продуктов в газовую фазу ( $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ).

Установлено, что дифрактограммы полученных механокомпозитов  $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  представляют собой суперпозицию рефлексов исходных фаз. На кривых  $dQ/dU$   $1^\circ$  цикла наблюдается три окислительно-восстановительных пика, соответствующие  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Однако при последующем циклировании пики  $\text{LiCoO}_2$  исчезают, что указывает на наличие электрохимического взаимодействия компонентов. Композиты характеризуются устойчивым циклированием с разрядной емкостью 100 мАч/г [1].

Композиты  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  синтезировали совместным карботермическим восстановлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в смеси с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . На дифрактограмме конечного продукта присутствуют рефлексы двух фаз:  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , а на кривых циклирования — 4 плато, соответствующие окислительно-восстановительным парам  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4,5+}$ . Композиты обладают улучшенной циклируемостью при высоких скоростях благодаря высокой ионной проводимости  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

$\text{LiVPO}_4\text{F}$  получали в результате взаимодействия  $\text{VPO}_4$  с  $\text{LiF}$ , а композиты  $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  - путем частичного разложения  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  при длительном нагревании или при повышении температуры с выделением  $\text{VF}_3$  в газовую фазу. Установлено, что зарядно-разрядные кривые композитов имеют наклонную форму при циклировании в области 3,0–4,5 и 1,3–2,5 В вместо плато, характерного для однофазного  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , и улучшенную циклируемость при высоких скоростях [2].

## Литература

[1] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, V.V. Kaichev, A.B. Slobodyuk *Solid State Ionics* **192** 284 (2011)

[2] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk, A.K. Gutakovskii *J. Solid State Electrochem.*, doi 10.1007/s10008-013-2213-1 (2013)

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{FePO}_4$ , СОДЕРЖАЩЕГО ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Т.Л. Кулова<sup>2</sup>, С.А. Новикова<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>1</sup>, А.М. Скундин<sup>2</sup>, И.А. Стенина<sup>1</sup>,  
С.А. Ярославцев<sup>3</sup>, А.Б. Ярославцев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина РАН, Москва

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

тел: (495) 952-2487, эл. почта: yaroslav@igic.ras.ru

Катодные материалы являются одним из главных составляющих литий-ионных аккумуляторов. Одной из главных задач является обеспечение высокой мощности, емкости и скорости заряда этих материалов. При этом их характеристики зависят от степени дисперсности, поскольку скорость заряда и разряда лимитируется диффузией перемещающегося в материале носителя заряда (иона лития или электрона). В качестве одного из перспективных катодных материалов рассматривается композиты на основе двойного фосфата лития-железа со структурой оливина в углеродной оболочке, обеспечивающие безопасность работы аккумулятора [1]. Однако скорость заряда и разряда в них сравнительно невелика и лимитируется литий-ионной проводимостью материала. В то же время ионную проводимость ряда соединений удастся заметно повысить за счет гетеровалентного допирования. Основной целью данной работы является исследование процессов электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции лития в композиционные материалы на основе углерода и двойного фосфата лития-железа допированного двухвалентными катионами.

Материалы  $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) являются однофазными и образованы орторомбической модификацией  $\text{LiFePO}_4$ . Углеродное покрытие аморфно. Средний размер частиц композита на основе  $\text{LiFePO}_4$  составляет около 50 нм, в то время как внедрение в него ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к увеличению размера частиц до 250 нм - 500 нм.

Растворимость  $\text{FePO}_4$  в  $\text{LiFePO}_4$  невелика и составляет 4%, что соответствует составу  $\text{Li}_{0.96}\text{FePO}_4$  [2]. В обратном процессе деинтеркаляции лития она еще ниже и составляет 2.5% (состав  $\text{Li}_{0.025}\text{FePO}_4$ ). Поэтому зарядные и разрядные потенциалы для данных систем различаются незначительно. Определенное из кривых циклирования перенапряжение в процессе зарядки и разрядки аккумулятора с электродом на основе фосфата лития железа составляет  $\approx 24$  и  $\approx 4$  мВ. С его использованием были рассчитаны величины удельного сопротивления фаз электрода на основе фосфата лития-железа, формирующихся в процессе зарядки и разрядки ячейки. Следует отметить более низкое удельное сопротивление электрода в заряженном состоянии ( $\text{Li}_{0.025}\text{FePO}_4 - (9.69 \pm 0.09) \cdot 10^{10}$  Ом см) по сравнению с разряженным ( $\text{Li}_{0.96}\text{FePO}_4 - (1.39 \pm 0.01) \cdot 10^{11}$  Ом см). Тот факт, что это проявляется на фоне меньшей нестехиометрии, свидетельствует о большей подвижности ионов лития по междоузельному механизму в этом материале [3].

Зарядная емкость образцов понижается с увеличением концентрации легирующих ионов, что связано с понижением концентрации ионов железа в материале, изменение валентности которых определяет протекание процессов заряда. Для магния наблюдается наибольшее падение емкости в связи с частичным замещением им позиций ионов лития. При внедрении в  $\text{LiFePO}_4$  ионов кобальта и никеля скорость заряда аккумулятора заметно возрастает, проходя через максимум при содержании допирующей добавки в несколько мольных процентов. Скорость за-

ряда аккумулятора с катодом на основе  $\text{LiFePO}_4$  определяется скоростью переноса ионов лития и размером частиц. Поэтому более корректной характеристикой процесса переноса в таких материалах следует считать величину удельного сопротивления материала, рассчитанную по данным вольтамперных характеристик заряда и разряда ячейки. Наибольшей скоростью заряда, наибольшим коэффициентом диффузии лития и, соответственно, наименьшим сопротивлением отличается образец состава  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$ , величина удельного сопротивления которого понижается более чем на порядок как при заряде (от  $(9.69 \pm 0.05) \cdot 10^{10}$  для  $\text{LiFePO}_4$  до  $(5.89 \pm 0.07) \cdot 10^9$  Ом·см для  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$ ), так и при разряде аккумулятора (от  $(1.39 \pm 0.01) \cdot 10^{11}$  для  $\text{LiFePO}_4$  до  $(9.55 \pm 0.04) \cdot 10^9$  Ом·см для  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$ ).

Допирование кобальтом не приводит к изменению мессбауэровского спектра  $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  по сравнению с  $\text{LiFePO}_4$ . Гораздо большие изменения наблюдаются для спектра  $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , который представляет собой суперпозицию двух парциальных спектров, первый из которых с относительной интенсивностью  $54.5 \pm 1.4\%$  полностью соответствует спектру недопированного  $\text{FePO}_4$ , а второй отличается от него параметрами расщепления. Наблюдаемое соотношение интенсивностей может наблюдаться только в случае упорядоченного распределения кобальта, который должен располагаться только в окружении ионов железа. Для образца состава  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$  в спектре образца доминирует компонент, соответствующий ионам железа, в окружении которых находится один ион кобальта, в то время как железа, окруженного двумя ионами кобальта не появляется [4].

Данные мессбауэровской спектроскопии однозначно свидетельствуют об упорядоченном распределении ионов кобальта в структуре. Это является неожиданным. Ввиду малой растворимости фаз  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  друг в друге можно было бы ожидать, что в процессе заряда ионы кобальта должны были бы концентрироваться в центре частиц катодного материала, где сохраняется фаза  $\text{LiFePO}_4$ . Однако реально этого не происходит, чему может способствовать низкая подвижность ионов кобальта и его упорядочение в образце.

### **Литература**

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188 (1997)
- [2] Д.В. Сафронов, И.Ю. Пинус, И.А. Профатилова, В.А. Тарнопольский, А.М. Скундин, А.Б. Ярославцев *Неорган. материалы* **47** 354 (2011)
- [3] Д.В. Сафронов, С.А. Новикова, А.М. Скундин, А.Б. Ярославцев *Неорган. материалы* **48** 63 (2012)
- [4] S.A. Novikova, S.A. Yaroslavtsev, V.S. Rusakov, T.L. Kulova, A.M. Skundin, A.V. Yaroslavtsev *Mendeleev Commun.* **23** 25 (2013)

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ АВИАЦИИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

В.А. Каргопольцев<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>, О.Д. Селиванов<sup>3</sup>, С.М. Алдошин<sup>2</sup>,  
М.А. Погосян<sup>1</sup>, В.И. Бабкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ОАК», Москва, Уланский пер., д.22, стр.1

<sup>2</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка, пр-т акад. Н.Н. Семенова, д.1

<sup>3</sup> ЦИАМ им. П.И. Баранова, Москва, ул. Авиамоторная, 2

*mail: fuelcell2013@issp.ac.ru*

Большие надежды на дальнейшее значительное улучшение как топливной экономичности летательных аппаратов, так и их экологических и эксплуатационных характеристик связывают с применением в качестве бортового источника энергии топливных элементов (ТЭ) – электрохимических генераторов электрической энергии (ЭХГ), непосредственно преобразующих химическую энергию топлива в электрическую, минуя стадию горения. Прогресс, достигнутый в последнее десятилетие в области ЭХГ, позволяет серьёзно рассматривать их в качестве бортовых источников энергии различного назначения на борту летательных аппаратов.

В докладе рассматриваются наиболее рациональные варианты применения ЭХГ: в ближайшей перспективе – в качестве маршевых энергоустановок для лёгких беспилотных ЛА, в среднесрочной – в бортовых вспомогательных силовых установках (ВСУ) и в более далёкой – в гибридных маршевых силовых установках пассажирских и транспортных самолётов.

Показаны результаты сравнительных исследований по формированию возможных обликов демонстратора гибридной ЭУ на топливных элементах различных типов: на основе твёрдополимерных перфторированных низкотемпературных мембран (LT-PEM), полибензимидазольных среднетемпературных мембран (HT-PEM) и, в перспективе, — на основе твёрдооксидных высокотемпературных топливных элементов (ТОТЭ - SOFC). Рассмотрены энергоустановки с различными типами конверторов авиационного топлива.

Проведённый анализ указанных альтернатив, показывает, что в обозримой перспективе (до 10...15 лет) могут быть реализованы с приемлемыми для авиационного применения характеристиками (удельная мощность 2...3 кВт/кг) варианты ЭУ на основе твёрдополимерных ТЭ, работающих на продуктах конверсии авиационного керосина.

Потенциально перспективной схемой представляется вариант ЭУ на базе ТОТЭ в комбинации с газотурбинным блоком, способный работать на смеси CO и H<sub>2</sub>, получаемых при конверсии углеводородного топлива в синтез-газ с минимальными потерями химической энергии исходного топлива. Однако для реализации такой концепции необходимо преодолеть ряд трудноразрешимых проблем технологического и эксплуатационного характера.

Проведён анализ существующих технологий конверсии углеводородного топлива (керосина) на основе значительного опыта отечественных организаций в создании генераторов синтез-газа и водорода, а также всего спектра необходимых при этом катализаторов, включая процесс сероочистки синтез-газа. Показано, что для летательных аппаратов наиболее перспективным может оказаться дегидрирование части реактивного топлива с последующей сероочисткой водородсодержащего газа.

Выявлены и предварительно исследованы главные проблемы, решение которых обеспечит возможность создания в близкой перспективе высокоэффективной ЭУ на ТЭ для ЛА различного назначения. К наиболее важным можно отнести следующие задачи:

- производства синтез-газа и водорода с требуемой для ТЭ чистотой на борту ЛА из авиационного керосина;
- очистки водорода на борту ЛА на основе мембранных каталитических систем;
- безопасного буферного хранения водорода для обеспечения бесперебойной работы батареи ТЭ, в том числе при пиковых нагрузках;
- производства высокоэффективных батарей водород-воздушных твёрдополимерных ТЭ, работающих на водороде из керосина;
- создания цифровой автоматической системы управления ЭУ на базе ТЭ, интегрированной с системой управления «электрического самолёта»;
- создания каталитической камеры сгорания, обеспечивающей дожигание продуктов разложения керосина с минимальной эмиссией вредных веществ;
- производства электрических исполнительных механизмов с высокими удельными характеристиками;
- создания демонстрационной стендовой энергетической установки малой мощности (10...20 кВт) на основе доступных на сегодняшний день технологий.

Секция А.

## **ВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**



# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия  
zvygincevaav@mail.ru

Дефекты структуры (границы зерен, выходы дислокаций на поверхность и другие) имеют, наиболее, высокий потенциал взаимодействия с водородом. Формирование дефектов структуры на катоде целесообразно при создании структур с высокой степенью аккумуляирования водорода. В данной работе представляло интерес сопоставить структурное изменение материала со способностью поглощать водород. Эта способность оценивается с возможностью изменения дефектности структуры металла. При переходе от чистого монокристалла к аморфной структуре увеличивается степень дефектности структуры и повышается вероятность к поглощению водорода. Для гипотетического металла такую взаимосвязь можно представить графической зависимостью (кр.1), приведенной на рисунке [1]. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов) отражена на рисунке (кр.2). Данная зависимость показана на основе изучения системы никель-бор-водород, для других электрохимических металлических структур эта зависимость может иметь отклонения, поскольку распределение по размеру отдельных кристаллографических образований не имеет четкой определенности для металлов и сплавов, полученных из водных растворов электролитов.



Dependence of the degree of hydrogen absorption of metal structure:  
1 — hypothetical metal; 2 — electrochemical system (Ni-B-H)

При введении определенной концентрации бора (6-10 атом % бора) наблюдается увеличение экстрагируемого водорода из образца, определяемое методом вакуумной экстракции. С другой стороны, введение бора способствует формированию неявно выраженной кристаллической структуры с переходом к аморфной. Наблюдаемое относительное уменьшение определяемого водорода в таких структурах, очевидно, связано с образованием водородных ловушек (закрытых коллекторов, извлечение водорода из которых методом вакуумной экстракции невозможно) в аморфных структурах. Для точного определения водорода в аморфных структурах, имеющих развитую межзеренную поверхность, необходимо применять другие методы определения водорода. Кроме этого, следует иметь в виду, что при повышении концентрации бора свыше 15 атом. % в сплаве Ni-B может привести к его деструкции и снизить температуру диффузии до пределов сопоставимых с комнатными температурами. Это в свою очередь может привести к свободному течению водорода из структуры системы Ni-B-H.

Совместное осаждение с никелем уже небольших количеств бора (6 ат. %) из растворов декагидроборатов натрия приводит к изменению характера возникновения и роста частиц, а также плотности их распределения. С одной стороны это свидетельствует о возможности формирования структур с наибольшим числом дефектов в единицу объема металла за счет наличия в них структурных и примесных ловушек. С другой стороны, введение бора способствует формированию неявно выраженной кристаллической структуры с переходом к аморфным структурам. Как известно металлы, находящиеся в аморфном состоянии аккумулируют ~ на 40 % водорода больше, чем кристаллические структуры [1].

При электрокристаллизации никеля в присутствии бора формируются различные структурные дефекты, которые изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. Возможности электрохимических систем на основе никеля по обратимой сорбции водорода рассматривались с учетом полей напряжения, создаваемых структурными дефектами. Основными типами структурных дефектов являются краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновидные дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. При описании диффузионных процессов при наличии примесных атомов выбрана модельная система - цилиндрические оболочки (полые цилиндры) и рассмотрена диффузия атомов водорода через цилиндрическую оболочку с примесными и структурными ловушками в работе [2]. Кинетика сегрегации атомов водорода на структурных дефектах от времени определяется способностью различных дефектов захватывать атомы водорода из твердого раствора. Для описания кинетики сегрегации водорода около структурного дефекта, если определяющий вклад в кинетику процесса дает градиент поля напряжений соответствующие зависимости, будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} N_1(\tau) &= B_1 \tau^{2/3} && \text{(краевая дислокация)} \\ N_2(\tau) &= B_2 \tau^{4/5} && \text{(вершина микротрещины)} \\ N_3(\tau) &= B_3 \tau && \text{(клиновидная дисклинация)} \end{aligned}$$

где  $\tau = \frac{Dt}{r_0^2}$  — безразмерное время,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$  - постоянные, зависящие от свойств материала,  $r_0$  — характерный размер области для исключения сингулярностей в потенциалах взаимодействия,  $N(\tau)$  — зависимость числа захваченных атомов водорода от времени.

Клиновидная дисклинация осуществляет этот процесс по линейному закону. Кинетика водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно. Таким образом, в заключение можно отметить, что для аккумуляции водорода в структуре электрохимической системы необходимо формировать структуры с оптимальным числом дефектов в единицу объема металла.

## Литература

- [1] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы* Под ред. Ц. Масумото. [Пер. с японского Е.И. Поляка Под ред. И.Б. Кекало]. М: Металлургия, 1987 г. 328 с.
- [2] Власов Н.М. *Математическое моделирование водородной проницаемости металлов: монография* Н.М. Власов, А.В. Звягинцева. Воронеж: ФГБОУ ВПО «ВГТУ» 2012. 248 с.

## ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ БЕСПИЛОТНЫХ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Ю.А. Добровольский<sup>1</sup>, А.В. Валиев<sup>2</sup>, Д.В. Кантемиров<sup>2</sup>, А.В. Левченко<sup>1</sup>,  
О.Д. Селиванов<sup>3</sup>, В.И. Павлов<sup>1</sup>, А.В. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>ООО «АФМ-Серверс» Москва

<sup>3</sup>ЦИАМ им. П.И. Баранова

тел: (496-52) 2-58-69, факс: (496-52) 2-16-57, E-mail: lyuq@icp.ac.ru

Во всем мире ожидают, что топливные элементы в ближайшее время произведут революцию в качестве источников энергии. Топливные элементы наиболее ожидаемы в силовых структурах, так как рассматриваются как один из основных источников энергии для малозаметных беспилотных летательных аппаратов, причем это относится ко всем размерностям БЛА, особенно малоразмерным. Это связано с тем, что беспилотные аппараты на электрической тяге обладают рядом преимуществ:

- Малощумность. Для привода БЛА используется электродвигатель.
- Отсутствие теплового следа.
- Заправка топливом производится быстрее, чем зарядка аккумуляторов.
- Длительность работы и стабильная вольт-амперная характеристика.

Поддавляющее количество беспилотных аппаратов с временем работы более двух часов работают на ДВС. Ограниченное время работы электролетов на аккумуляторах серьезно ограничивают применимость и радиус действия БЛА малой размерности.

Теоретический расчет параметров топливных элементов в условиях работы в составе энергоустановки БЛА малой размерности показывает, что отношение запасенной энергии к массе источника энергии в топливных элементах при любых способах хранения энергии превышает характеристики литий-ионных аккумуляторов начиная с двух часов времени использования. Современные образцы энергоустановок на основе топливных элементов способны увеличить время полета БЛА с электрической тягой более чем в 4 раза при сохранении массогабаритных показателей.

Текущее состояние беспилотных летательных аппаратов, топливных элементов и методов хранения водорода дошли до такого состояния, которое позволяет решить концептуальные, методические и реальные задачи по опытному использованию топливных элементов на беспилотных летательных аппаратах и подготовке их к серийному применению. Что дает возможность объединения достоинств бензиновых и электрических БЛА.

Первые экспериментальные исследования батарей ТЭ в составе энергоустановок для БЛА показали адекватность теоретических расчетов и эффективность работы батарей ТЭ. Разработанные батареи топливных элементов имеют высокую эффективность при работе в составе энергоустановок для БЛА малой размерности, в том числе в Российских климатических условиях.

Экономические расчеты показали, что, при текущем состоянии технологий, БЛА с энергоустановкой на основе топливных элементов сравнимы по эффективности с БЛА на литиевых аккумуляторах.

# МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИПОЛЯРНЫЕ ПЛАСТИНЫ И ИХ КОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В.Б. Аваков<sup>1</sup>, М.О. Агафонкина<sup>2</sup>, Н.П. Андреева<sup>2</sup>, Б.А. Иваницкий<sup>1</sup>,  
А.В. Капустин<sup>1</sup>, Л.П. Казанский<sup>2</sup>, О.В. Корчагин<sup>2</sup>, Ю.А. Кузенков<sup>2</sup>,  
Ю.И. Кузнецов<sup>2</sup>, И.К. Ландграф<sup>1</sup>, С.В. Олейник<sup>2</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>2</sup>, О.В. Трипачев<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр»

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН

*e-mail: osvpkzifh@mail.ru*

В настоящее время изучению возможности использования различных материалов в качестве биполярных пластин (БП) топливных элементов (ТЭ) в мировой литературе уделяется большое внимание. Наибольшее число работ посвящено изучению возможности повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали (НЖС) в  $0.05 \div 0.5$  М  $H_2SO_4$ , поскольку эти растворы рассматриваются как модельные по отношению к БП ТЭ. Наиболее изученными являются стали 304 и 316 L, коррозионная стойкость которых при циклических испытаниях приближается к требованиям US DOE 2015. Однако при повышении температуры испытаний до 70-80°C их контактное сопротивление значительно превышает требования US DOE 2015. Это обусловлено накоплением продуктов коррозии сталей на их поверхности (преимущественно железа), которые снижают проводимость поверхностных слоев и способствуют появлению в среде перекисных соединений, в свою очередь негативно влияющих на протон-проводящие мембраны ТЭ. В связи с этим БП из этих сплавов, как правило, модифицируют карбидами или нитридами различных металлов. Однако процессы нанесения таких покрытий технологически сложны и дороги. Вместе с тем, известно, что коррозионную стойкость НЖС в кислых средах можно существенно повысить путем формирования защитных конверсионных покрытий (КП). В связи с этим, изучена коррозионная стойкость стали SS316L с защитными КП, сформированными в кислых растворах с окислителем и ингибиторами коррозии. Такая обработка НЖС обеспечивает снижение токов растворения стали в 0.5 М  $H_2SO_4$  при 55 и 70°C в воздушной, инертной и кислородной атмосферах в 2-6 раз. На основании результатов исследования поверхности стали методами РФЭС и эллипсометрии установлено, что повышение коррозионной стойкости стали обусловлено формированием наноразмерных защитных КП, сопротивление которых удовлетворяет требованиям DOE.

Другой задачей настоящей работы являлось создание экспериментальных методов ускоренной диагностики коррозии БП на основе стали 316L при работе МЭБ ТЭ водород-воздух. Первым приближением к условиям ТЭ являлось проведение электрохимического тестирования при прямом контакте сталь/мембрана (Nafion 212). Были проведены эксперименты в потенциостатических условиях, имитирующих режимы работы катода и анода ТЭ. Установлено, что образцы исходной стали демонстрируют более высокие токи растворения по сравнению с защищенными образцами. Следующий этап работы заключался в проведении ускоренных коррозионных испытаний при контакте БП с ГДС, который имеет место в случае реального ТЭ. Испытания проводили двумя методами: циклирование потенциала электрода, находящегося в контакте с БП в диапазоне 0.3–1.0 В, а также путем циклического изменения атмосферы (водород/кислород) в соответствующем пространстве ячейки ТЭ. Для обеспечения доступа газов к поверхности

ГДС использовали образцы БП с перфорацией. На разных этапах испытаний проводили измерение контактного сопротивления на границе углеродный материал (ГДС)/сталь и/или измерение общего высокочастотного сопротивления сборки ТЭ с БП методом импеданса. Полученные данные показывают, что разработанные методы защиты стали 316L позволяют получить покрытие с сопротивлением не выше  $20 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ , что не превышает контактного сопротивления исходного образца. Установлена достаточно хорошая его устойчивость в атмосфере кислорода ( $E \sim 1 \text{ В}$ ) на катоде. Однако на аноде в атмосфере водорода ( $E \sim 0 \text{ В}$ ) наблюдается изменение свойств покрытия и рост сопротивления на границе БП/ГДС. Это требует проведения дальнейшей работы по повышению устойчивости покрытия в условиях работы анода.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МФ-4СК И NAFION ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.Б.Аваков<sup>1</sup>, Л.А.Бекетаева<sup>2</sup>, В.А.Богдановская, Е.В.Бурковский<sup>2</sup>, Б.А.Иваникий<sup>1</sup>,  
А.В. Капустин<sup>1</sup>, О.В. Корчагин<sup>2</sup>, А.В. Кузов<sup>2</sup>, И.К. Ландграф<sup>1</sup>, М.Р.Тарасевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

*e-mail: oleg-kor83@mail.ru*

Наряду с физико-химическими свойствами катализаторов электропроводность и химическая стойкость полимерного электролита являются основными параметрами, определяющими вольтамперные характеристики и ресурс топливного элемента (ТЭ). В настоящей работе исследованы свойства мембран поливного типа и иономеров МФ-4СК («Пластполимер») и Nafion и сопоставлены характеристики и стабильность мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТЭ H<sub>2</sub>-воздух на их основе.

Протонная проводимость ( $\sigma$ ) мембран Nafion 212 и МФ-4СК измерена четырехэлектродным методом в атмосфере водорода. Установлено увеличение проводимости с ростом температуры и относительной влажности, при этом характеристики мембраны МФ-4СК превосходят данные для Nafion на 15-20%. При 60°C в условиях полного увлажнения величины  $\sigma$  составили 122 и 100 мСм/см для МФ-4СК и Nafion 212, соответственно. С помощью метода водородного насоса определена эффективная проводимость ( $\sigma_{эф}$ ) псевдокаталитических слоев, сформированных на основе суспензий исследуемых иономеров и сажи ХС-72. Установлено снижение  $\sigma_{эф}$  при уменьшении влагосодержания. При температуре 80°C и относительной влажности 100% значение  $\sigma_{эф}$  для иономера МФ-4СК соответствует аналогичной величине для иономера Nafion (~12 мСм/см).

При плотности тока 0.5 А/см<sup>2</sup> начальные величины напряжения в условиях ТЭ H<sub>2</sub>-воздух близки для исследованных МЭБ и составляют 710-740 мВ при использовании в качестве катодных катализаторов PtCoCr/C (50 мас.% Pt) и 60% Pt/C (HiSPEC 9000). Стабильность МЭБ оценена с помощью методов ускоренного стресс-тестирования (УСТ). Один из методов УСТ заключался в циклировании потенциала катода. Установлено, что скорости снижения характеристик МЭБ в процессе циклирования примерно одинаковы, однако при использовании мембраны МФ-4СК наблюдаются большие величины омического сопротивления по сравнению с данными для Nafion 212. Другим методом УСТ являлось испытание в соответствии с международным протоколом тестирования мембран в составе МЭБ (DOE [1]), который основан на выдерживании МЭБ при разомкнутой цепи в режиме работы ТЭ H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> в условиях высокой температуры (до 90°C) и пониженной относительной влажности газов (30%). Испытания МЭБ в составе ТЭ H<sub>2</sub>-воздух до и после УСТ при разомкнутой цепи показали более выраженную деградацию свойств в случае МЭБ с МФ-4СК. Эти результаты могут быть связаны с отсутствием в составе мембраны МФ-4СК специальных ловушек, предназначенных для дезактивации радикалов, образующихся в МЭБ при разложении пероксида водорода.

На основании проведенных исследований сделан вывод о необходимости повышения химической стойкости МФ-4СК.

## **Литература**

[1]

[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/component\\_durability\\_may\\_2010.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/component_durability_may_2010.pdf)

# ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ $\text{LaScO}_3$ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ И КЕРАМИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

А.В. Кузьмин, А.Ю. Строева, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Екатеринбург

тел: (343) 362-32-40, факс (343) 374-59-92, эл. почта: a.kuzmin@ihte.uran.ru

Активное исследование альтернативных источников энергии и разработка твердооксидных топливных элементов, работающих на водороде, обуславливают поиск электролитов, которые должны обладать достаточно высокой протонной проводимостью при относительно низких температурах. Применение тонкопленочных протонных электролитов может стать наиболее эффективным решением данной проблемы.

Задачей настоящей работы было изучение свойств тонкопленочных материалов электролита  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$  (далее LSS10) в сравнении с результатами, полученными на объемных кристаллических образцах.

Синтез керамических образцов вели в два этапа: основу  $\text{La}_{0,9}\text{ScO}_3$  получали методом соосаждения гидроксидов, в которую затем вводили добавку стронция в виде карбоната с последующим механическим смешением в ступке со спиртом. Образцы спекали на воздухе при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , 3ч, затем отжигали при  $900^\circ\text{C}$  в течение суток.

Пленки LSS10 формировали на катодных субстратах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  (LSM) из спиртовых растворов нитратов скандия, лантана и стронция ( $0,02\pm 0,08$  г/мл) методом центрифугирования с последующей конечной термообработкой при  $1000^\circ\text{C}$  2 часа. Толщина пленок варьировалась повторением операций нанесения. На рисунке 1 представлены рентгенограммы образца манганита лантана стронция с пленкой электролита  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ , в сравнении с рентгенограммами каждого компонента в отдельности. РФА тонких пленок вели методом «скользящего пучка», основанном на регистрации отраженного рентгеновского излучения при угловом сканировании детектора и фиксированном значении угла падения луча —  $15^\circ$ .

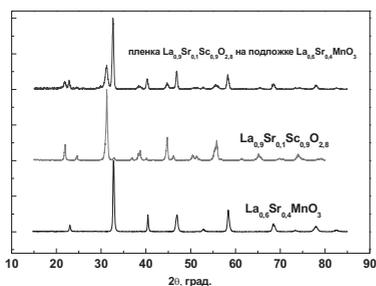


Рис. 1. Рентгенограммы образцов LSM (1), образцов LSS (2) и образца пленки LSS на подложке LSM в сравнении

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым автоматизированным методом (значения сопротивлений исследуемых образцов при каждой температуре рассчитывались по тангенсу угла наклона вольтамперной зависимости, состоящей из пяти точек) и методом импеданса с использованием электрохимического комплекса PARSTAT 2273. Частотный диапазон измерений – 0,1–800 кГц при амплитуде переменного напряжения 10–30 мВ. Пленочные электролиты измеряли методом импеданса.

Найдено (рис. 2), что уровень и характер проводимости пленки LSS существенно отличается от проводимости керамического образца. Эффективная энергия активации проводимости тонкопленочного электролита существенно ниже,

энергии активации объемной электропроводности (0.14 и 0.62 эВ, соответственно).

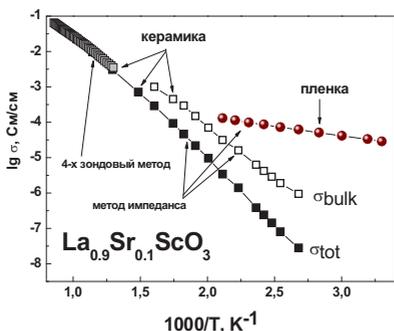


Рис. 2. Температурные зависимости образцов LSS10 в тонкопленочном и керамическом виде

для пленочных электролитов LSS при 200°C и комнатной температуре зависимость от влажности меньше: тангенсы угла наклона 0,14 и 0,05, соответственно. Возможно, это обусловлено влиянием поверхностной проводимости.

Чтобы выявить влияние влажности воздуха на электропроводность были проведены измерения четырехзондовым и импедансным (рис. 3) методами в широком диапазоне рН<sub>2</sub>O (0.04–2.35 кПа) в интервале температур 900–550°C. Оказалось, что влажность воздуха слабо влияет на общую электропроводность керамических образцов LSS. Это связано с тем, что парциальные проводимости по-разному отклоняются на увеличение влажности. При более низких температурах влияние влажности воздуха на общую электропроводность было изучено методом импеданса. При температуре 350°C тангенс угла наклона для LSS10 увеличивается уже до 0.240. Но

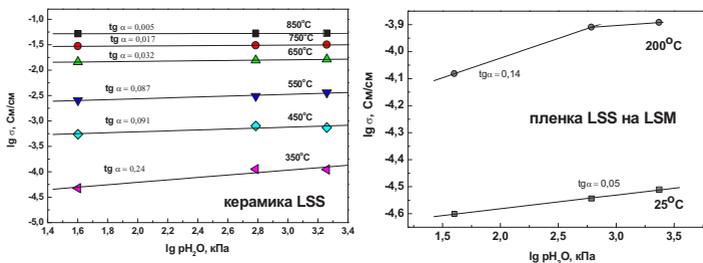


Рис. 3. Зависимость электропроводности LSS10 от рН<sub>2</sub>O на воздухе: а) керамические образцы при температуре от 850 до 350°C; б) тонкопленочные образцы при температуре 200°C и 25°C.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-4462.2013.3, а также при частичной поддержке РФФИ, грант №12-08-31168 и проекта №12-С-3-1016 Президиума УРО РАН «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов».

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ

И.Н. Трофимец<sup>1</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

эл. почта: shalimov\_un@mail.ru

При создании экологически чистых энергоустановок водород имеет неоспоримые преимущества в сравнении с другими элементами.

При использовании водорода в качестве топлива необходимо иметь в виду, что в реальных системах стоимость получаемого водорода должна быть сопоставима с экономическими затратами в существующих технологиях производства энергии. В частности, на ведущих предприятиях оборонных отраслей промышленности приняты системы получения водорода методом пиролиза из природного газа. Механизм протекания процессов может быть представлен на приведенной схеме:  $2\text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ . Далее водород окисляется кислородом воздуха по схеме:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Ацетилен при разделении с водородом может быть использован для коммерческих целей в качестве основного компонента топлива при газосварочных процессах. В этом случае стоимость получаемого водорода значительно ниже получаемого электролитическим способом. Тогда реальная схема энергетической установки может быть представлена на рис. 1.

## ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА В ЭНЕРГЕТИКЕ

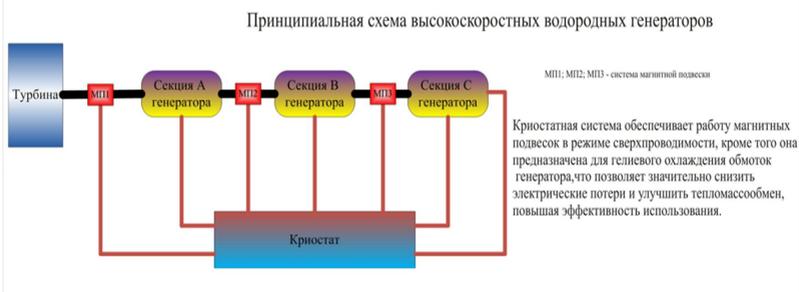


Рис. 1. Принципиальная схема высокоскоростных водородных генераторов

Система, образуемая в этом случае, исключает наличие котла необходимого в классическом варианте энергоустановки. На выходе из кислородно-водородной газотурбинной установки (ГТУ) образуется водяной пар при реальных температурах 600 – 700 °С и избыточных давлениях 70 – 90 атм. Такое рабочее тело может быть использовано для вращения тепловой классической паровой турбины, работающей в качестве привода электрогенератора с номинальным числом оборотов  $N = 3000$  обор./мин. Таким образом, исключаются выбросы в атмосферу продуктов окисления углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и кроме того отсутствуют токсичные продукты окисления - азота и серы. Избыток тепла утилизируется в теплоприемниках, питающихся от устройств отбора тепловой мощности турбинной установки. Особенностью предлагаемой системы является наличие высокоскоростной газотурбинной установки, работающей в контуре первой ступени, число оборотов которой составляет порядка 22000 обор./мин. Использование классической схемы расположения вал-подшипник конструкционно не оправдано поскольку на таких вы-

соких оборотах система смазки работает не эффективно. Поэтому наиболее предпочтительным является вариант механической системы представленной на рис. 2. В этом случае расположение системы вал-подшипник перпендикулярна оси вращения



Рис. 2. Электростанция

классического варианта. Тогда для удержания системы равновесия можно использовать так называемую магнитную подвеску. Практическое выполнение такого варианта было осуществлено в системах энергоустановок и используемых на стратегических ракетах железнодорожного базирования. Поскольку в системе водородно-кислородной установки используется криогенные системы, то питание систем стабилизации положения можно осуществлять в режимах сверхпроводимости. [1,2,3] Таким образом, решается проблема системы смазки вал-подшипник, работающая на сверхвысоких оборотах. Для обеспечения нормальной безаварийной работы кислородно-водородной ГТУ необходимо иметь высокоэффективное аккумулирующее устройство топлива (водорода). Как было установлено ранее, для этой цели можно использовать легкие конструкционные материалы на основе алюминия и его сплавов (рис. 3).

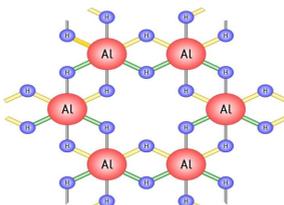


Рис. 3. Структура гидрида алюминия

### Литература

- [1] М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер *Структурная неорганическая химия*. М.: Мир, 1968
- [2] Г.Б. Бокйй *Кристаллохимия*. М.: Наука, 1971
- [3] В.С. Постников *Физика и химия твердого состояния*. М.: Металлургия, 1978

# ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ГАЗООБРАЗНОГО И ЖИДКОГО ВОДОРОДА

А.Л. Дмитриев

ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург

тел: (812) 322-18-89, эл. почта: [alldmitriev@yandex.ru](mailto:alldmitriev@yandex.ru)

Пожаровзрывобезопасность является наиболее сложной проблемой при эксплуатации хранилищ с газообразным и, в особенности, с жидким водородом. Основные причины пожаров и взрывов на установках и хранилищах, использующих водород, могут быть связаны с утечками водорода в атмосферу и в полужамкнутые отсеки установок и с последующим неконтролируемым воспламенением горючей смеси.

Водород является наиболее пожаровзрывоопасным горючим из применяемых в технике в силу широких концентрационных пределов воспламенения с воздухом (от 4,5 до 75%об.), чрезвычайно малых энергий искрового зажигания смеси (0,018мДж), высокой нормальной скоростью распространения пламени (318см/с) и др.

Величина повышения давления при сгорании смеси в замкнутом объеме определяется из выражения:

$$P_{\text{макс.}} = P_0 + \Delta P_v \quad [1], \quad \text{где } P_0 \text{ — начальное давление смеси;}$$

$$\Delta P_v = \eta P_r v / T_0 \text{ — избыточное давление взрыва, кПа;}$$

$T_0$  и  $T_v$  — начальная температура смеси и температура продуктов горения, К;

$\eta = p_v / p_0$  — относительное изменение числа молей в ходе горения смеси.

При воспламенении водородно-воздушных смесей в замкнутых объемах может возникнуть ударная волна в несколько раз превышающая начальное давление смеси. Особенно опасно воспламенение смесей паров жидкого водорода с воздухом, например, при проливах больших объемов жидкого водорода или разрушении хранилищ. При этом, в связи с увеличением плотности заряда, может возникнуть детонация с появлением воздушной ударной волны, величина которой может быть определена из выражения [2]:

$$\Delta P = 106/R + 430/R^2 + 1400/R^3 \quad R = r/C_{\text{экв.}}^{1/3},$$

где  $r$  — расстояние до объекта, м;  $C_{\text{экв.}}$  — тротиловый эквивалент взрыва.

Для стехиометрической водородно-воздушной смеси тротиловый эквивалент определяется по формуле:

$$C_{\text{экв.}} = 10,4 \cdot G_{\text{H}_2}, \quad \text{где } G_{\text{H}_2} \text{ - масса жидкого водорода.}$$

Однако применение водорода на транспорте может оказаться менее пожароопасным по сравнению с применением углеводородных топлив. Связано это с сильной летучестью водорода (малой вероятностью накопления его в салоне), значительно меньшим (в 4 раза) лучистым тепловым потоком пламени водорода и локальным характером истечения из поврежденных поверхностей, т.е. отсутствием возможности накопления на поверхности земли или салона автотранспорта.

## Литература

[1] А.И. Розловский *Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами* (М.:Химия)368с. (1972)

[2]М.А. Садовский *Физика взрыва* М.: АН СССР 1 с.20-111 (1952)

## КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕФОРМИНГА ЭТАНОЛА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

В.В.Гринько, Н.В.Лапин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
РАН, Черноголовка, Россия

тел: (496) 524-40-15, факс: (496) 524-42-25, эл. почта: grinko@iptm.ru

Микроканальные реакторы (МКР) имеют существенные преимущества перед обычными реакторами для проведения быстрых реакций с большими тепловыми эффектами. Они имеют низкое гидродинамическое сопротивление и, вследствие малых времен контакта, высокую удельную производительность. При этом в микроканалах реализуется ламинарный поток с параболическим профилем скоростей по сечению. Это приводит к выравниванию концентрации реагентов по сечению трубки, т.е. к увеличению эффективности массопереноса между центральной областью канала и слоем катализатора на стенке. Высокая скорость тепло-массопереноса позволяет обеспечивать изотермичность процесса во всем реакторе.

В данной работе исследован каталитический реформинг смеси спирт–вода с целью получения водорода в микроканальном реакторе с участием никелевого катализатора при различных температурах, составах смеси, режимах подачи смеси (перистальтический насос).

Микроканальные пластины изготовлены из нержавеющей стали, размером 30x30 мм с 28 каналами (шириной 0,5 мм, глубиной 0,5 мм). В качестве катализатора использовали порошок NiO/ZnO. Эти оксиды диспергировали с помощью ультразвуковой ванны в 8 г воды и 0,12 г полиэтиленгликоля (4000). Полученную пасту помещали в каналы и выдерживали 3 часа при комнатной температуре. Затем прокачивали в печи на воздухе в течение 5 часов при температуре 400 С. Подготовленные таким образом микроканальные пластины помещали в МКР, герметизировали и проводили восстановление катализатора (до состояния Ni/ZnO) в токе водорода (10 мл/мин) при температуре 400 С в течение 1 часа.

Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500».

Поток исходной смеси спирт–вода (1:5) равнялся 0,029 г/мин, потоки выделяющихся газов — 1,6–20 см<sup>3</sup>/мин (в интервале температур 200–450 °С). Показано, что основными продуктами реформинга являются водород, двуокись углерода и метан, причем если двуокись углерода до температуры 300<sup>0</sup>С практически не наблюдается, затем отмечается резкий рост ее концентрации до 20 об. % при температуре 400–450<sup>0</sup>С, то метан равномерно повышается до концентрации 20 об. % при этих температурах. С ростом температуры наблюдается уменьшение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии) и уже при температуре 300<sup>0</sup>С наблюдается практически полная его конверсии. В газовой фазе наблюдается также присутствие ацетальдегида (как промежуточного продукта) с максимумом в интервале температур 250–300<sup>0</sup>С, что указывает на то, что, возможно, первой стадией процесса конверсии этанола является реакция дегидрогенизации этанола. Этилен в продуктах процесса не обнаружен, что указывает на отсутствие стадии дегидратации этанола. При этом содержание монооксида углерода проходит через максимум (18 об. %) при температуре 300<sup>0</sup>С и резко снижается при дальнейшем повышении температуры, что позволяет считать данный катализатор и (МКР) перспективными для получения водорода и использования в портативных топливных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

# ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФЕКТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

А.В. Звягинцева

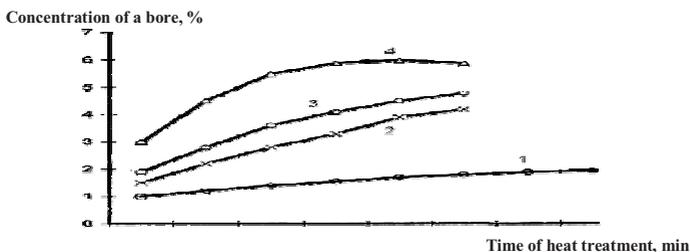
Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия  
zvygincevaav@mail.ru

При эксплуатации изделий различного функционального назначения происходит изменение структуры материала. Такие изменения чаще всего присущи повышенным температурам, когда наиболее интенсивно протекают диффузионные процессы. Отличительной особенностью электрохимических систем по сравнению с компактными металлами является их специфика поведения при термической обработке. При рассмотрении электрохимических систем в качестве потенциально возможных накопителей водорода представляет интерес рассмотреть их структурную устойчивость и изменение свойств при термическом воздействии. Необратимые структурные изменения материала начинаются, как правило, в окрестности структурных несовершенств: дислокаций, дисклинаций, границ зерен различной угловой разориентации. Целью работы явилось изучение влияния термической обработки на структурно-фазовые изменения в системах Ni-B-H, и прежде всего изменение распределения бора и водорода в объеме исследуемой системы.

Первоначально в электрохимических системах Ni-B-H наблюдается неравномерное распределение водорода и бора в объеме, обусловленное кинетикой формирования сплава. По нашему мнению при взаимодействии с атомами водорода примеси бора образуют комплексы, где атомы водорода находятся определенное время (атомы бора являются примесными ловушками атомов водорода). В процессе термической обработки часть поглощенного водорода диффундирует из покрытия, кроме этого происходит перераспределение бора по толщине слоя системы. Неоднозначное поведение системы Ni-B при изменении температуры отжига можно объяснить тем, что при повышении температуры до 300–400°C наблюдается низкотемпературная стабилизация структуры. На рисунке представлено изменение концентрации бора на поверхности системы Ni-B от времени отжига при различных температурах [1].

Анализ поверхностного слоя Ni-B (толщиной 300 Å) методом Оже-спектроскопии показал, что при термообработке, начиная с 300°C, наблюдается диффузия атомов бора из глубинных слоев к поверхности образца, выход их на поверхность и окисление. Содержание бора в поверхностных слоях увеличивается. Например, при  $t_{\text{отж.}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{отж.}} = 30$  мин, концентрация бора в поверхностном слое составляет 5,5 % (рисунки). Зависимость содержания бора от времени термообработки является более сложной. Сначала при 400–500°C происходит пропорциональное увеличение его концентрации (до 30 мин), затем этот процесс замедляется, и после термообработки при 500°C в течение 45–60 мин намечается постепенное насыщение поверхности бором. На основании проведенных исследований можно заключить что в поверхностном слое покрытия сначала окисляется бор с образованием  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а затем никель с образованием NiO,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , вследствие этого повышается термостойкость никелевого покрытия, легированного бором около 5–6 атом. %. Система Ni-B (2–6 атом. % бора) не окисляется при термообработке до 800°C в течение 30 минут в отличие от Ni.

На основании данных Оже-спектроскопии и рентгенографии можно высказать следующее предположение о механизме влияния бора на структуру системы Ni-B-H при термической обработке.



Change of concentration of a bore on surface Ni-B of coverings from time of heat treatment at various temperatures: 1 —  $t = 300$  °C; 2 —  $t = 400$  °C; 3 —  $t = 450$  °C; 4 —  $t = 500$  °C. Mode electrolysis:  $i_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>; pH = 4,0;  $t_{el-dis} = 40$  °C; the contents of a bore in cover 1 %.

При термообработке до 300 °C диффузия атомов бора из глубинных слоев к поверхности образца приводит к неравновесным диффузионным скоплениям легирующего компонента, главным образом, в местах выхода дефектов решетки на поверхность. За счёт явления внутренней адсорбции, бор блокирует границы зёрен никеля (в основном вакансии) и препятствует перераспределению дефектов. При дальнейшем повышении  $t_{отж}$  свыше 400 °C на рентгенограммах наблюдается расщепление интерференционного максимума на два пика. Линий, соответствующих образованию фаз боридов никеля после термической обработки не обнаружено, зарегистрированы только линии никеля и бора. Это обусловлено выделением H<sub>2</sub> из решетки Ni и его рекристаллизацией, сопровождающейся миграцией избыточных вакансий к свободной поверхности и границам зёрен, перераспределением дислокаций и их частичной аннигиляцией. В результате действие атомов бора ослабляется и происходит окончательное перераспределение бора — диффузия из объёма кристалла к границам раздела между зёрнами с образованием в системе областей, обогащённых бором, и областей чистого никеля.

Таким образом, одной из особенностей сплавов такого типа является возможность регулирования температуры, при которой начинается процесс извлечения водорода из накопителя. Очевидно, элемент бор образует соединения с водородом (боргидриды) различного химического состава. В наших исследованиях было установлено, что при «старении» образцов при комнатной температуре наблюдается экстракция (свободное течение) водорода из структуры образца. А часть водорода остается в структурных и примесных ловушках и может быть извлечена только при температуре. Результаты эксперимента показывают, что системы Ni–B–H устойчивы к термоциклированию (по данным исследования влияния термического отжига на физико-механические свойства), что является одним из главных свойств эффективности водородного аккумулятора. Следует отметить, что при выборе химического состава системы накопителя необходимо учитывать не только физико-механические свойства материала, но и его химическую устойчивость к окислительным средам, и термостойкость [1]. Очевидно, создавая многокомпонентные системы, такие как, например Ni–B–H, видимо, можно получать водородные контейнеры с регулируемым при изменении температуры выходом водорода.

### Литература

[1.] Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники *Гальванотехника и обработка поверхности XV*, №1. с. 16–22 (2007)

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИАПАЗОНЫ ДЕСОРБЦИИ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ Ni–In КОМПОЗИТОВ

А.В. Звягинцева<sup>1</sup>, А.Н. Морозов<sup>2</sup>

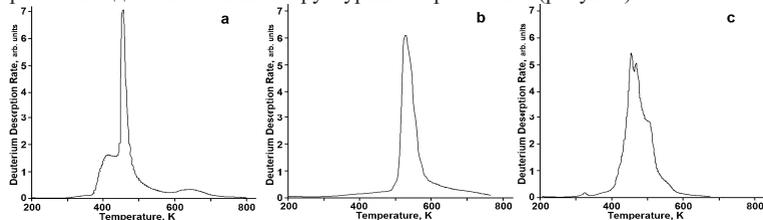
<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

*zvygincevaav@mail.ru, morozov@kipt.kharkov.ua*

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов электрохимической системы Ni–In в зависимости от соотношения компонент и дозы имплантированного дейтерия. Электрохимические системы In–Ni получены методом электролитического осаждения [1]. Показано, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. При насыщении композита Ni<sub>70</sub>In<sub>30</sub> дейтерием с помощью ионной имплантации при T~100 К предельно достижимая концентрация дейтерия ~2 ат.Д/ат.Мет, т.е. достигается концентрация, соответствующая значению стехиометрического соотношения в гидриде Мет.Д<sub>2</sub>.

При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре присутствует один пик с температурой максимума ~530 К. Такой вид спектра сохраняется вплоть до дозы 3×10<sup>17</sup> ат.Д/см<sup>2</sup>. Повышение дозы приводит к появлению нового низкотемпературного пика с температурой максимума ~420 К. Наличие пика при низких имплантационных дозах обусловлено образованием фазового состояния твердого раствора дейтерия в композите Ni<sub>70</sub>In<sub>30</sub>, температура распада которого ~530 К. Низкотемпературная область десорбции, по-видимому, свидетельствует об образовании гидрида, распад которого начинается при комнатной температуре (начало десорбции дейтерия) [2]. Рост концентрации дейтерия приводит к образованию как твердого раствора дейтерия в композите Ni<sub>70</sub>In<sub>30</sub> температура распада которого в вакууме ~530 К, так и гидрида температура распада которого ~350 К. Изменение содержания компонент в системе Ni–In привело к существенному изменению вида спектра термодесорбции дейтерия, проявляющееся в появлении дополнительных температурных областей десорбции (пиков), что свидетельствует об образовании дополнительных структурных образований (рисунок).



Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы дозой 3×10<sup>17</sup> D/см<sup>2</sup> в зависимости от состава композита системы Ni–In: (a) — Ni<sub>70+x</sub>In<sub>30-x</sub>; (b) — Ni<sub>70</sub>In<sub>30</sub>; (c) — Ni<sub>68</sub>In<sub>32</sub>

## Литература

[1.] Звягинцева А.В. *Электроосаждение покрытий никель–индий из сульфатно-хлоридного электролита* А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева. *Гальванотехника и обработка поверхности*. М., 1994. т. 3 - №5 - 6. с. 47–51

[2.] V.F. Rybalko, A.N. Morozov, I.M. Neklyudov, V.G. Kulish, *Phys. Lett.* **287A**, 175 (2001)

# ЭФФЕКТИВНЫЕ И ДОСТУПНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков, К.В. Лихницкий, А.С. Каташинский

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, Украина

тел: (+38067) 646-2294, факс: ((+38044) 284- 8266, эл. почта: v.khomenko@i.ua

Целью данной работы являлось изучение физико-химических механизмов электро-восстановления кислорода на поверхности различных доступных органических и неорганических катализаторов и разработка на этой основе эффективных композитных катализаторов для топливных элементов и воздушно-металлических батарей.

## **Теоретические исследования**

В предшествующих работах [1, 2] нами была обнаружена определенная каталитическая активность проводящих полимеров (полианилина (PANI), полипиррола (PPy), политиофена и др.) по отношению к реакции восстановления кислорода и дано объяснение этому явлению на основе квантово-химического анализа. В частности, расчет адсорбционных комплексов проводящих полимеров (ПП) с растворенным в электролите кислородом показывает [1, 2], что хемосорбция молекулы кислорода на поверхности ПП в среднем на треть уменьшает порядок связи между кислородными атомами, на 20% увеличивает расстояние между ними и, таким образом, способствует значительной активации молекулы O<sub>2</sub>. После такой активации восстановление кислорода в водной среде протекает по 2-электронному механизму и обычно приводит к образованию пероксида водорода.

В настоящей работе такой анализ дополнен *ab initio* квантово-химическими расчетами молекулярных комплексов кислорода с оксидами никеля и кобальта. Расчеты показывают, что восстановление кислорода на поверхности оксидов переходных металлов может проходить с определенной вероятностью как по 2-электронному, так и по 4-электронному механизму (до воды).

## **Экспериментальная часть**

Композиты ПП с различными углеродными материалами (С) готовились путем химического окисления соответствующих мономеров. Порошок углеродного материала первоначально вводился в раствор мономера и тщательно перемешивался с применением ультразвука. Затем в раствор по каплям вводился окислитель при постоянном перемешивании. Реакционная смесь перемешивалась в течении часа и фильтровалась. Композит ПП/С высушивался под вакуумом при нагревании до 60°C.

Композиты оксидов переходных металлов с углеродными материалами готовились либо термическим разложением на поверхности С соответствующих нитратов при 300–500°C, либо золь-гель методом с различными прекурсорами, например, уксусной и пропионовой кислотами.

Проводящие полимеры вводились в композит механо-химическим методом.

Для экспериментального исследования кинетики электро-восстановления кислорода использовался метод вращающегося дискового электрода (на установке ВЭД-06 производства Санкт-Петербург, Россия), метод снятия поляризационных кривых и ряд других электрохимических методов.

Электрохимические измерения выполнялись с использованием автоматического 8-канального потенциостата-гальваностата VMP3 (производства Princeton Ar-

plied Research, Великобритания) и 32-канального потенциостата MSTAT (производства Arbin Instruments, USA).

## Результаты

Метод вращающегося дискового электрода дает возможность, в частности, рассчитать эффективное среднее число электронов  $n$ , характерное для разных катализаторов. Результаты расчетов кинетических параметров различных композитных катализаторов по отношению к РВК приведены в таблице.

Таблица. Кинетические параметры РВК для разных катализаторов

Материал катализатора	Эффективное число электронов „n”	Тафелевский наклон, В
C	2-2,3	-0,059
PANI/C ; PPу/C	2	-
CoOx/C	2,8	-0,079
NiOx/C	3,3	-0,066
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	3,7	-0,089
PPу/NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	3,8	-
Pt/C [3]	4	-0,081

## Выводы

Как следует из приведенной Таблицы, на проводящих полимерах, как и на углеродных материалах, реакция восстановления кислорода протекает по 2-электронному механизму и поэтому недостаточно эффективна.

Оксиды никеля и кобальта в среднем обеспечивают показатель  $n$  около 3. Это означает что протекание реакций по 2-х и 4-х электронным механизмам на таких катализаторах примерно равновероятно.

Значительно более эффективным катализатором является смешанный оксид никеля и кобальта ( $n=3,7$ ), повышенная активность которого может быть объяснена дополнительной неоднородностью поверхности за счет присутствия на ней разнородных атомов Ni, Co.

Еще большую эффективность демонстрируют такие шпинельные катализаторы, смешанные с проводящим полимером ( $n=3,8$ ).

Последние две группы композитных катализаторов по эффективному числу электронов приближаются к идеальному значению 4, характерному для платиновых катализаторов [3], и могут быть рекомендованы для частичной замены платиновых катализаторов, по крайней мере - в щелочных средах.

## Благодарность

Авторы благодарны Министерству образования и науки Украины за финансовую поддержку данных исследований в рамках Госбюджетной темы 16.02.26 ДБ.

## Литература

- [1] V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii, *Electrochim. Acta*, **50**, 1675 (2005)
- [2] V.G. Khomenko, K.V. Lykhnytskyyi, V.Z. Barsukov, *Electrochim. Acta*, **104**, 391 (2013)
- [3] J. Vondrák et al., *J. New Materials for Electrochemical Systems*, **8**, 209 (2005)

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ НАФИОНА И АЭРОСИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКИМИ СУЛЬФОГРУППАМИ

Н.А. Мельникова, В.Н. Постнов, Д.В. Постнов, О.С. Свистунова, И.В. Мурин  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
тел: (812) 428-4105, эл. почта: melnikova-n@yandex.ru

Протонпроводящие полимерные электролиты, появившись сравнительно недавно, уже являются основой для создания новых электрохимических устройств (низкотемпературных топливных элементов, сенсоров влажности и т.п.). Мембраны типа Нафлон (“Du Pont” США) и их российские аналоги МФ-4СК, основанные на перфторированных полимерах с химически связанными сульфокислотными группами, широко используются на практике. Они обладают довольно высокой протонной проводимостью, химической устойчивостью, механической прочностью. Тем не менее, использование Нафлона имеет ряд недостатков – существенное уменьшение протонной проводимости при низком содержании воды, недостаточная термическая устойчивость и др. Одним из способов оптимизации свойств мембран Нафлон, расширяющих область их практического применения является создание наноструктурированных композитов с гидрофильными допантами. Этот подход к улучшению эксплуатационных характеристик мембран связан с необходимостью повышения влагоудерживающей способности мембран и предотвращения их дегидратации за счет гидрофильности допанта и его способности к химическому или координационному связыванию воды.

В данной работе в качестве допанта для мембран типа Нафлон был использован аэросил с ароматическими сульфогруппами ( $=\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ ), обладающими высокой кислотностью. Для его синтеза использовался прецизионный метод химической сборки. На поверхности аэросила была проведена хемосорбция 2-фенилэтилтрихлорсилана, а затем сульфирование фенилэтилсилильных групп хлорсульфоновой кислотой. Содержание сульфогрупп в синтезированном материале, определенное методом кислотно-основного титрования, составило  $\text{C}=0,47\pm 0,13$  ммоль/г  $\text{SiO}_2$ . Была разработана методика получения нанокompозитов на основе Нафлона и синтезированного допанта на диэлектрических подложках для изучения протонной проводимости материалов. Аэросил перед введением в Нафлон диспергировали на ультразвуковом диспергаторе УЗГ 13-0,1/22. Затем 15 вес.% раствор Нафлона (Ion Power, Inc.) смешивали с определенным количеством 1,25%-ого коллоидного раствора допанта, перемешивали и наносили капельным методом на подложку. Таким образом, были получены композиционные пленки Нафлона, содержащие 1, 2; 4 и 8 масс.% сульфированного аэросила.

Исследование протонной проводимости было выполнено методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1МГц-100Гц (потенциостат/гальваностат Autolab PGSTAT302) при относительной влажности воздуха (RH) 12-97%. Введение в Нафлон аэросила с ароматическими сульфогруппами приводит к повышению протонной проводимости композитов по сравнению с чистым Нафлионом в интервале относительной влажности 12–59%. Лучшие значения электропроводности имеет композит, содержащий 1,2% сульфированного аэросила. Для этого материала наблюдалось увеличение протонной проводимости в ~150 раз при RH=12% и в ~5 раз при RH=59%.

Работа выполнена при поддержке программы «Проведение фундаментальных исследований по приоритетным направлениям Программы развития СПбГУ» и РФФИ, грант № 11-03-00327-а.

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ХИТ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ИМИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.С. Дмитриев, А.А. Сатаров, М.А. Микрюкова, Д.В. Агафонов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

*e-mail: phti@lti-gti.ru, elchemorg@gmail.com*

На основании теплоты смачивания, как важной энергетической характеристики межфазной границы, можно судить о свойствах систем «твердое тело–жидкость», например, в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах (СК). Твердым телом при этом могут выступать различные углеродные материалы, имеющие перспективу в использовании, а в качестве жидкостей — различные органические растворители.

Суть работы сводилась к измерению в условиях близких к адиабатическим теплоты смачивания активированного угля Norit DLC Supra 30 рядом органических растворителей, используемых в электролитах для суперконденсаторов и литий-ионных ХИТ: ацетонитрилом, диметилацетамидом, диметоксизтаном, диметилкарбонатом, пропиленкарбонатом и другими.

Изучение поведения углеродных материалов в неводных электролитах, в частности влияния сольватирующей способности, теплот смачиваемости электродов, представляется целесообразным для улучшения выходных параметров СК.

Уголь Supra 30 относится к линейке активированных углей, разработанных специально для суперконденсаторов. Смачивание осуществляли в сосуде Дьюара, с терморезистором, резистором для нагрева и шариком из тонкого стекла, наполненного растворителем. Для измерения и записи данных использовался иономер «Эксперт-001», подключенный к ПК. Обработка данных проводилась в среде Mathcad.

Измерение включало следующую последовательность операций: термостатирование системы «уголь-мембрана-растворитель», пробой стеклянной мембраны, фиксацию изменения температуры. Теплоемкость системы определялась путем принудительного нагрева.

На основе полученных и обработанных данных рассчитаны численные значения теплот смачивания для пары «уголь–растворитель», проанализированы на наличие корреляции с различными физическими параметрами, например, диэлектрической проницаемостью и вязкостью.

Наибольшее значение удельной теплоты смачивания получено для диметилацетамида (442 Дж/г), остальные лежат в интервале от 280 до 350 Дж/г. Полученные данные аномально отличаются от приведенных в литературе и, вероятно, могут объясняться большой рабочей поверхностью угля Norit DLC Supra 30 ( $S = 1900 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

# СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ СТАБИЛЬНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В.Б. Аваков<sup>2</sup>, Л.А. Бекетаева<sup>1</sup>, В.А. Богдановская<sup>1</sup>, Н.М. Загудаева<sup>1</sup>, Б.А. Иваницкий<sup>2</sup>, А.В. Капустин<sup>2</sup>, А.В. Кузов<sup>1</sup>, И.К. Ландграф<sup>2</sup>, А.Д. Модестов<sup>1</sup>, М.В. Радиная<sup>1</sup>, М.М. Станкевич<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

<sup>2</sup>Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр»  
тел: (495)9524929, факс: (495)9520846, эл. почта: bogd@elchem.ac.ru

Все материалы, входящие в состав топливного элемента (ТЭ) с протонпроводящим полимерным электролитом (ППЭ), подвергаются деградации, что приводит к снижению электрических характеристик. Процессы деградации компонентов мембранно-электродных блоков (МЭБ) взаимосвязаны, имеют многофакторный характер, в значительной степени определяются архитектурой МЭБ и условиями применения ТЭ. Выяснение механизма деградационных процессов на основе комплексного анализа электрохимических и структурных характеристик компонентов ТЭ и их изменения во времени позволяет выбрать оптимальные условия эксплуатации для увеличения срока службы. Поскольку скорость окисления водорода и его диффузии значительно превышают скорость реакции восстановления кислорода и его диффузии (особенно в составе воздуха), то потери напряжения ТЭ под нагрузкой и кинетика деградационных явлений обусловлены, как правило, замедленностью протекания физико-химических процессов на катоде. К ним относится не только скорость электрокаталитического восстановления кислорода, массовая активность катализатора и величина его удельной поверхности, но также транспортные характеристики активного слоя (АС) катода, которые определяются его архитектурой. При оценке распределения деградационных потерь по компонентам МЭБ следует учитывать изменение свойств мембраны и иономера активного слоя вследствие их возможного разрушения, а также растворение платины в случае моноплатиновых катализаторов и других составляющих многокомпонентных каталитических систем с переходом в мембрану.

С целью наиболее широкого охвата деградационных явлений различного типа в МЭБ ТЭ с ППЭ, функционирующих в среде водород-кислород и водород-воздух, исследования проводили как в условиях ресурсных испытаний в течение нескольких тысяч часов, так и методами ускоренного стресс-тестирования (УСТ). В последнем случае варьировали архитектуру АС катода и МЭБ, включая тип катализатора и его количество, отношение нафийон/углеродный носитель, состав реагентов и протокол проведения УСТ.

Комплексный анализ электрохимических и структурных характеристик на различных этапах ресурсных и УСТ испытаний позволил выяснить механизм наиболее опасных деградационных явлений и условия их возникновения и получить ряд результатов, способствующих повышению стабильности функционирования ТЭ с ППЭ.

Показано, что не контролируемое включение/выключение ТЭ приводит к значительному снижению характеристик в ходе ресурсных испытаний вследствие деградации всех компонентов МЭБ: катализатора, углеродного носителя и иономера. Устранение этой причины и оптимизация условий испытаний позволили

получить приемлемое значение скорости снижения напряжения во времени (12–15 мкВ/ч), что обеспечивает срок службы ТЭ до 8000–10000 часов. При этом снижение характеристик обусловлено в основном уменьшением поверхности платины вследствие укрупнения ее частиц и частичного растворения с переходом в мембрану.

Проведение тестирования МЭБ различной архитектуры с Pt/C и PtCoCr/C каталитическими системами в широком интервале парциальных давлений кислорода позволило установить связь между архитектурой и транспортным сопротивлением АС катода и сформулировать основные положения о его природе.

Сравнение результатов испытаний моноплатинового коммерческого (HiSPEC 13100 с 70мас. %Pt) и триметаллического (PtCoCr/C с 50мас. %Pt) катализаторов в составе МЭБ методами УСТ показали большую устойчивость последней системы при амплитуде циклирования 0,6–1,1 и 0,6–1,0 В в течение 10000 циклов. Стабильность электрохимических характеристик находится в хорошем соответствии с сохранением основных структурных параметров компонентов МЭБ.

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$

Н.А. Ломанова<sup>1</sup>, В.В. Гусаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

тел: (812) 292-53-24, эл. почта: natus@hotbox.ru

Наноструктурированные материалы на основе ферритов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  представляют интерес благодаря комплексу магнитных, электрических, оптических и фотокаталитических свойств. Ферриты висмута —  $\text{BiFeO}_3$  (со структурой перовскита), являющийся известным мультиферроиком,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (со структурой муллита) и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (со структурой силленита) — в последние годы рассматривают как перспективные фотокатализаторы для расщепления воды и деградации органических загрязняющих веществ [1–3]. Обладая шириной запрещенной зоны порядка 2.2 эВ ( $\text{BiFeO}_3$ ), 2.1 эВ ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) и 1.8 эВ ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) эти соединения проявляют более высокую фотоактивность в видимой части спектра, чем фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ . Для улучшения физических свойств соединений системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ , в том числе фотокаталитической активности, активно развиваются методики их синтеза, позволяющие получить частицы различной размерности и морфологии.

Вместе с тем, синтез этих материалов, прежде всего как макро- так и наноразмерного  $\text{BiFeO}_3$ , сталкивается с рядом проблем, связанных в основном со сложностью его получения без примесей других соединений системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ . Отсутствие однозначной трактовки причин многофазности системы при синтезе  $\text{BiFeO}_3$  показал необходимость установления основных факторов, определяющих скорость процессов образования и роста кристаллов соединений, формирующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ .

Синтез образцов проводили методом мягкой химии — путем поступенчатой термообработки смеси гидроксидов в диапазоне 480–600°C, полученных обратным соосаждением нитратов висмута и железа (III) в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Элементный состав соосажденных гидроксидов показал, что соотношение Fe:Bi соответствует стехиометрии  $\text{BiFeO}_3$ . Количественные соотношения по содержанию кристаллических фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  определяли методом количественного РФА с использованием дифрактометра XRD-7000 Shimadzu с высокотемпературной приставкой НТК–1200N (Anton Paar). Долю рентгеноаморфного оксида висмута рассчитывали из баланса масс в реакционной системе. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера на основании данных об уширении линий рентгеновской дифракции.

Анализ влияния температуры обжига соосажденных гидроксидов висмута и железа на формирование наночастиц в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  показал решающую роль плавления неавтономных фаз (перехода поверхности частиц в жидкоподобное состояние) в образовании и росте нанокристаллов [4, 5]. На основании этого можно сделать вывод, что оптимальной температурной областью формирования наночастиц  $\text{BiFeO}_3$  из соосажденных гидроксидов, будет интервал 460–520(±40)°C. Соответствующие фазовые преобразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 1.

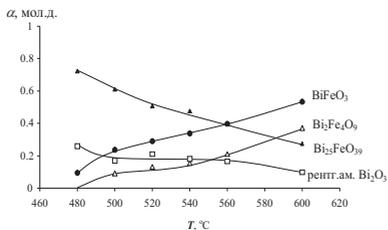


Рис.1. Зависимость мол. доли фаз (1 —  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2 — рентгеноаморфный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{BiFeO}_3$  и 4-  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) от температуры изотермической выдержки.

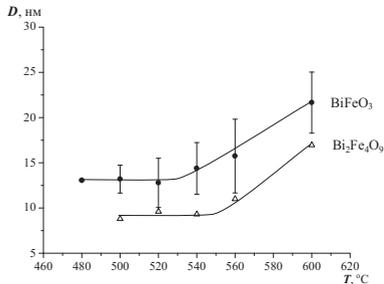


Рис. 2. Зависимость размеров кристаллитов  $D$  (1 -  $\text{BiFeO}_3$ , 2 -  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) от температуры изотермической выдержки.

Уменьшение температуры синтеза наночастиц  $\text{BiFeO}_3$  возможно только при формировании исходной композиции с существенно большей степенью пространственного контакта компонентов. При увеличении температуры синтеза выше указанного верхнего значения необходимо значительно уменьшить продолжительность термообработки, чтобы сохранить размер образующихся кристаллов  $\text{BiFeO}_3$  в нанометровом диапазоне. Оптимальным диапазоном температур для получения нанокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  при разложении соосажденных гидроксидов будет  $\sim 500\text{--}550(\pm 50)^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах (выше температуры плавления неавтономной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) активируется рост зерен вследствие увеличения скорости массопереноса по границам зерен (рис. 1, 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-08-31453 мол\_а).

### Литература

- [1] Zhuoxuan Li, Yang Shen, Cheng Yang, Yuechuan Lei, Yuhan Guan, Yuanhu Lin, Dabo Liu, Ce-Wen Nana *J. Mater. Chem. A* **1** 823 (2013)
- [2] Shishun Qi, Ruzhong Zuo, Yu Wang, Helen Wong Lai-Wa Chan *J. Mater. Sci.* **48**, 4143 (2013)
- [3] Aiwu Sun, Huan Chen, Chunyan Song, Fang Jiang, Xin Wang, Yongsheng Fu *RSC Adv.* **3** 4332 (2013)
- [4] Н.А.Ломанова, В.В.Гусаров *ЖОХ* **83** (2013)
- [5] N.A.Lomanova, V.V. Gusarov *Nanosystems: phys., chem., math.* **4** 5 (2013)

# ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. В. Неизвестная, А.Ю. Постнов, Ю.Н. Нагурянская

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

тел: (906) 265-6250, эл. почта: neisvetlana@yandex.ru

Биодизельное топливо является наиболее привлекательной альтернативой минерального дизельного топлива. Такое топливо получают путем каталитической переэтерификации и этерификации растительного масла с низшими спиртами (метанолом или этанолом).

В настоящее время биодизельное топливо получают в основном путем гомогенного катализа с использованием катализаторов и кислотного и щелочного типа. Недостатком данной технологии являются сложности, возникающие при нейтрализации и отмывке гомогенного катализатора, использование гетерогенных катализаторов позволяет исключить эти стадии вовсе, в связи с чем их применение и является перспективным.

Из источника [1] известно, что мезопористые материалы семейства M41S являются одними из наиболее эффективных гетерогенных катализаторов процесса получения биодизельного топлива. В нашей работе катализаторами служили материалы-аналоги, полученные самостоятельно.

В качестве параметров определяющих степень полноты протекания реакции переэтерификации рассматривались: массовый расход гетерогенного катализатора; массовое содержание Al в катализаторе, мольное отношение масло : метанол; температура процесса переэтерификации и время экспозиции смеси.

Из рис. 1 видно, наивысший выход метиловых эфиров достигается при мольном соотношении спирт : масло , равном 8:1.

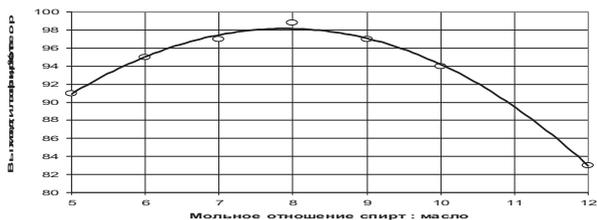


Рис. 1. Влияние мольного отношения метанол : масло на выход метиловых эфиров рапсового масла

При увеличении массовой доли Al в катализаторе до 8,4% масс. происходит симбатное изменение выхода метиловых эфиров рапсового масла вплоть до максимального значения равного 98,8%. (Рис. 2).

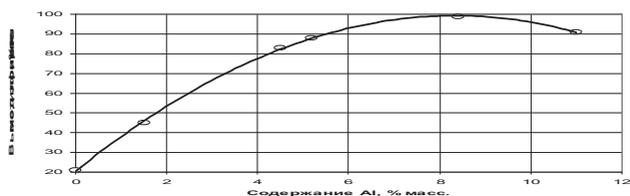


Рис. 2. Влияние содержания Al в гетерогенном катализаторе на выход метиловых эфиров рапсового масла

С увеличением температуры проведения процесса выход биотоплива возрастает, достигая максимального значения в точке 75°C. Температуру свыше 80°C при неизменных термодинамических условиях проведения синтеза достичь практически невозможно (из-за физико-химических свойств применяемого метилового спирта).

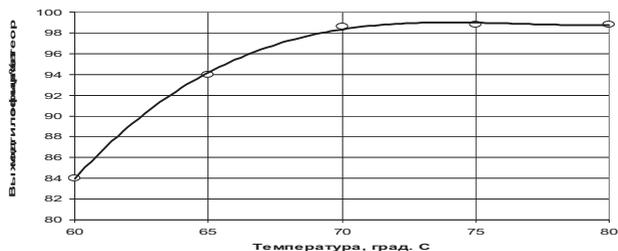


Рис. 3. Влияние температуры процесса перэтерификации на выход метиловых эфиров рапсового масла

Кинетику образования метиловых эфиров иллюстрирует рис. 4.

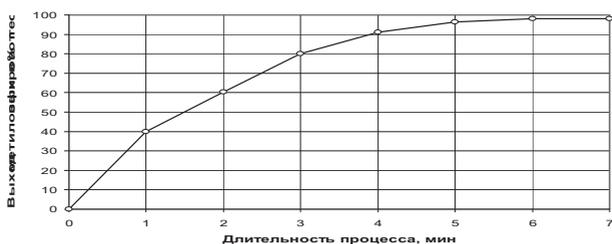


Рис. 4. Кинетическая кривая образования метиловых эфиров при температуре 75°C, мольном отношении масло : спирт = 1:8.

Полученные экспериментальные зависимости позволили найти следующие оптимальные технологические режимы получения биодизельного топлива в присутствии гетерофазных катализаторов: мольное соотношение метанол:масло = 8:1; время экспозиции 6 минут; температура 75 °C; При данных параметрах степень перэтерификации растительного масла составляет не менее 98%. Отсутствует необходимость стадий нейтрализации и отмывки катализатора, технология реализуема в условиях простого аппаратного оформления и не требует высоких температур и давления, используемое сырье является дешевым и доступным. Таким образом, получение биодизельного топлива предлагаемым способом представляется перспективным.

### Литература

[1] Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst / F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang, Z. Su // *Advanced Synthesis & Catalysis*. **349** p. 1057–1065 (2007)

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУКАРБИДА МОЛИБДЕНА И ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

С.А. Кузнецов, В.С. Долматов, А.Р. Дубровский

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева Кольского Научного центра Российской Академии наук

тел: (815)5579-730, факс: (815)5561-658, эл. почта: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа образуется водород, который содержит 8–12 % об. СО. Реакция паровой конверсии монооксида углерода (РПК) используется для снижения концентрации СО до 0.1 % б., поскольку монооксид углерода является ядом для платиновых электродов топливного элемента.

Катализатор для РПК, применяемый в топливном процессоре, должен демонстрировать достаточную активность в необходимом диапазоне температур, иметь стабильность не менее 5000 часов, не быть пирофорным (в отличие от коммерческого Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора), и не требовать длинной процедуры предварительного восстановления.

В настоящее время основным методом синтеза карбида молибдена на подложке из молибдена является окисление молибденовых пластин в потоке сухого воздуха 50 мл мин<sup>-1</sup> при температуре 673 К в течение 16 часов. Свыше 623 К, в присутствии кислорода, молибден окисляется до термодинамически стабильного оксида, орторомбического МоО<sub>3</sub>, который восстанавливается до гексагонального Мо<sub>2</sub>С в потоке СН<sub>4</sub> (20 об. %)/Н<sub>2</sub>, при непрерывном нагреве с 300 К до 973 К с выдержкой 30 мин в верхней точке.

Электрохимический синтез карбидов молибдена из расплавленных солей имеет ряд преимуществ перед другими методами. Так, например, электрохимические методы с применением импульсного и реверсивного токов обеспечивают возможность легко регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру электролитических покрытий, размер зерен (вплоть до наноразмеров).

Электрохимический синтез покрытий полукарбида молибдена производился гальваностатическим электролизом в эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащей 0.92 мас. % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 5 мас. % Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при стехиометрическом соотношении Мо:С – 2:1.

В данной работе использовались различные подложки из молибдена: а) плоские пластины длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 100 мкм; б) гофрированные пластины тех же размеров с высотой гофрирования 1.4 мм; в) проволока диаметром 250 мкм. Синтез Мо<sub>2</sub>С на молибденовых пластинах и проволоке проводился при температуре 1123 К в течение 7 ч при катодной плотности тока 5 мА см<sup>-2</sup>. В качестве анода использовалась ампула из стеклоуглерода (СУ-2000).

Толщина покрытий Мо<sub>2</sub>С, полученных на пластинах, составляла порядка 50 мкм и 30 мкм для проволоки. Морфология, шероховатость и удельная поверхность карбидов молибдена были определены для образцов, полученных на подложках различной формы.

Установлено, что каталитическая активность композиций  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$  оставалась постоянной в течение 5000 часов испытаний и была на три порядка выше, чем для объемной фазы  $\text{Mo}_2\text{C}$  и промышленного  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора. Реакция метанирования не наблюдалась во всем диапазоне температур, в котором испытывались композиции  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ . Они оставались стабильными в течение циклических температурных испытаний, в то время как активность промышленных катализаторов значительно уменьшалась.

На базе высокоактивной каталитической системы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$  был сконструирован микроструктурированный реактор-теплообменник для РПК монооксида углерода.

Представляет интерес создание каталитических систем на основе полукарбида молибдена, промотированного никелем и кобальтом.

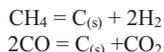
Разработан новый двухстадийный метод синтеза в солевых расплавах двойных карбидов молибдена и никеля (кобальта), а также высокоактивных и стабильных каталитических покрытий карбидов молибдена, промотированных никелем (кобальтом).

Первая стадия синтеза — получение сплавов молибден-никель (молибден-кобальт) в хлоридных расплавах. Установлено, что состав сплавов зависит от плотности тока, температуры и времени процесса.

Вторая стадия включает в себя карбидизирование полученных сплавов в хлоридно-карбонатном расплаве с использованием различных условий синтеза (варьировались такие параметры как температура и время процесса).

Каталитические системы, промотированные никелем (кобальтом), были исследованы на стабильность и наличие каталитической активности в обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода. После измерения каталитической активности фазовый состав этих покрытий не менялся, изменений в морфологии также не наблюдалось. Были определены наиболее каталитически активные композиции. Установлено, что обратная РПК сопровождалась образованием метана. Селективность каталитической системы по  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  не менялась и составляла в среднем 0.35 и 0.65 (1:2).

Известно, что металлический никель может катализировать образование углерода за счет разложения метана и реакции диспропорционирования  $\text{CO}$  (реакция Boudouard). Оба этих процесса приводят к деактивации катализаторов:



Однако в нашем случае образования углерода в обратной реакции паровой конверсии не наблюдалось.

Установлено, что в зависимости от условий синтеза двойных карбидов молибдена и никеля были получены продукты следующего состава:  $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{NiC}$ ,  $\beta\text{-NiMoO}_4$ . Продуктами карбидизации сплавов молибдена и кобальта в зависимости от условий синтеза были карбиды:  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ ,  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ , а также  $\text{Mo}_2\text{C}$ , промотированный кобальтом.

## КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕФОРМИНГА ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ni/ZnO И Ni-Cu/ZnO

В.С. Бежок, Н.В. Лапин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН  
тел: (496) 524-40-15, факс: (496) 524-42-25, эл. почта: bezhok@iptm.ru

Одним из возможных путей получения водорода может быть генерация водорода из углеводов, например спиртов (метанол или этанол) в процессе водно-паровой каталитической конверсии. Одной из проблем низкотемпературной водно-паровой конверсии этанола при использовании многих катализаторов является присутствие в продуктах конверсии монооксида углерода в значительных количествах, не позволяющей использовать полученную смесь для питания топливных элементов на протонопроводящих мембранах. В настоящей работе представлены результаты поиска селективного катализатора, обеспечивающего конверсию этанола без образования значительных количеств монооксида углерода: Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO.

Исследования реформинга этанола проводились в проточном цилиндрическом микрореакторе с внутренним диаметром 6 мм и длиной 70 мм. Анализ осуществлялся газохроматографическим методом, детектор-катарометр. Катализатор приготавливали пропиткой промышленных образцов оксида цинка нитратами никеля и меди с последующим разложением их до оксидов. Оксиды восстанавливали в токе водорода. Результаты исследования реформинга смеси этанол-вода на выбранных катализаторах в области температур 200–400<sup>0</sup>С показывают, что оба катализатора довольно эффективны при конверсии этанола при относительно низких температурах. Основными компонентами газовой фазы являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода, этанол и не прореагировавшая вода. С ростом температуры наблюдается резкое падение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии) и уже при температуре 350<sup>0</sup>С наблюдается практически полная его конверсия (более 90%). При температуре 400<sup>0</sup>С конверсировано более 99% этанола. В газовой фазе наблюдается также присутствие ацетальдегида, максимальное количество его наблюдается в интервале температур 250–300<sup>0</sup>С. Основными продуктами реформинга являются водород и двуокись углерода, в незначительном количестве присутствует метан. Наличие ацетальдегида в качестве промежуточного продукта указывает на то, что, возможно, первой стадией процесса конверсии этанола является реакция дегидрогенизации этанола. Отсутствие этилена в продуктах процесса указывает на отсутствие стадии дегидратации этанола. Наличие двуокиси углерода практически не наблюдается вплоть до температуры 300<sup>0</sup>С, затем отмечается резкий рост его концентрации до 20 об. % при температуре 400<sup>0</sup>С. Содержание монооксида углерода проходит через максимум (16 об. %) при температуре 300<sup>0</sup>С и резко снижается при дальнейшем повышении температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

## ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

А.Н. Мешерских, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

тел: (343)3623240, эл. почта: man@ihte.uran.ru

Высокотемпературные твердые электролиты нашли широкое применение в современной энергетике, в том числе в качестве химических сенсоров. Твердые электролитные сенсоры широко используются для контроля выхлопных газов автомобильных двигателей и стационарных топливосжигающих установок с целью снижения вредных выбросов и повышения энергетической эффективности, контроля состава газовых сред в процессах термохимической обработки материалов и т.д. [1]. В большинстве подобных устройств используются твердые электролиты на основе диоксида циркония. Высокие химическая стойкость и прочность этих электролитов в сочетании с довольно высокой электропроводностью обеспечивают им лидерство в практическом применении. Структурные аналоги этих электролитов на основе диоксида гафния обладают еще более высокой химической и термической стойкостью, включая стойкость к сильно восстановительным атмосферам без появления электронной проводимости. В то же время низкая проводимость электролитов на основе  $\text{HfO}_2$  и более высокая стоимость серьезно ограничивали возможности практических приложений этих материалов [2,3].

Исследования материалов на основе диоксида гафния с добавками оксидов редкоземельных элементов, таких как Y, Yb, Sc, Lu, Ho, Tm, Er, показали, что наибольшей проводимостью среди твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$  при высоких температурах обладают материалы, допированные  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

В настоящей работе исследованы фазовый состав, термическое расширение, электропроводность оксидных материалов системы  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  в широком интервале допирования (8–22 мол. %). Показано, что для исследуемых материалов характерны затруднения в образовании однофазных твердых растворов, а упорядоченная фаза  $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$  имеет ромбоэдрически искаженную структуру типа флюорита, вследствие чего при нагреве/охлаждении материалы испытывают структурные превращения в области рабочих температур. Структурные изменения сопровождаются резкими изменениями проводимости и объема, что создает проблемы для применения электролитов в электрохимических устройствах. В то же время введение небольших добавок иттрия приводит к стабилизации трехкомпонентных составов на основе  $\text{HfO}_2$ , открывая этим материалам перспективы для практических приложений (патент регистр. № 2012108272 от 05.03.2012) [4].

### Литература

- [1] Р.В. Каттралл *Химические сенсоры* (М. Научный мир) 144 с. (2000)
- [2] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich *Journal of Solid State Electrochemistry* 4 p. 243–266 (2000)
- [3] В.Б. Глушкова, М.В.Кравчинская, А.К. Кузнецов *Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов* (Л. : Наука) 174 с. (1984)
- [4] А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, А.Ю. Строева, А.Н. Мешерских *Твердый электролит на основе оксида гафния* Патент РФ N 2479076 от 05.03.2012

# ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ И ИМПЕДАНС СПЕКТРОСКОПИИ

В.В. Сальников, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

тел: (343) 362-3189, эл. почта: V.Salnikov@ihte.uran.ru

Материалы на основе допированной  $\text{CeO}_2$  рассматриваются как перспективные твердые электролиты для SOFC.  $\text{CeO}_2$ , допированная катионами  $\text{La}^{3+}$  состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  рассматривается как один из таких электролитов, который может работать в области температур 500-700°C. Представляло интерес оценить влияние на электропроводность микроструктуры электролита: влияние вклада в общую электропроводность проводимости объема зерен и границ зерен.

Синтез электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  осуществляли по стандартной керамической технологии в атмосфере воздуха в две стадии. Конечная температура синтеза составила 1600° С. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы электролита однофазны и имеют структуру флюорита (пр. группа Fm3m). Рамановские спектры были получены путем измерений спектрометром Renishaw 1000 (лазер  $\lambda=5145 \text{ \AA}$ , область частот 100-1200  $\text{см}^{-1}$ ). Измерения импеданса проводили на симметричной ячейке по двух электродной схеме. В качестве электродов использовали мелкодисперсное серебро. Импеданс  $\text{Ag}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ag}$  измеряли анализатором спектров IM-6 Zahner Electric в области частот  $8 \cdot 10^5$ –0.1 Гц в атмосфере воздуха и области температур 200°–700° С. Анализ спектров импеданса, и выбор эквивалентных схем проводили в рамках модели “BLM” (Brick Layer Model) [1]. Представление данных в координатах Никвиста - ( $Z''$ - $Z'$ ) позволило выделить три вклада в импеданс системы: проводимость объема зерен  $\sigma_{\text{bulk}}$ , проводимость границ зерен,  $\sigma_{\text{gb}}$  и  $\sigma_{\text{el}}$ -импеданс электрода. В данной работе мы рассматриваем вклады в общую электропроводность электролита от объема зерен и границ зерен.

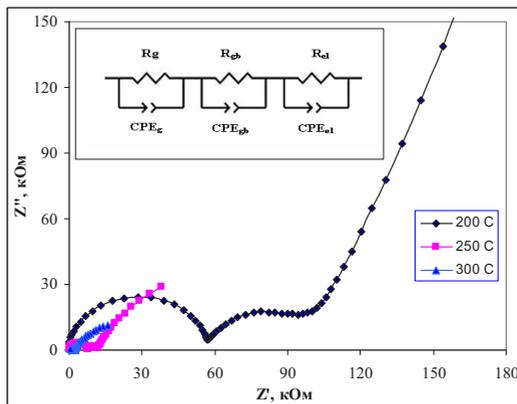


Рис. 1. Спектр импеданса  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , атмосфера воздух,  $T=200^\circ, 250^\circ, 300^\circ\text{C}$ .

На рис. 1. показаны спектры импеданса при  $T=200^\circ, 250^\circ$  и  $300^\circ\text{C}$ . На вставке рис. 1. показана эквивалентная схема электрической цепи для фитинга спектров. Схе-

ма представляет параллельные (R, CPE) элементы, описывающие частотную зависимость проводимости объема зерен, частотную зависимость проводимости границ зерен, и частотную зависимость проводимости границы электрод-электролит. В области температур 200°–300°С вклад в общую электропроводность дают проводимость объема зерен  $\sigma_{\text{bulk}}$ , и проводимость границ зерен,  $\sigma_{\text{gb}}$ . Увеличение температуры выше 400°С приводит к тому, что в области температур 400°–700°С в спектре импеданса наблюдаются только дуги полукруглости, описывающие релаксацию границ зерен и границы электрод/электролит.

Оптические свойства  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  изучали методом рамановской спектроскопии. На рис. 2. показан рамановский спектр электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . На рис. 2. при  $456,399\text{ см}^{-1}$  наблюдается резкий пик, а при  $549,063\text{ см}^{-1}$  наблюдается пик меньшей интенсивности. Известно, что чистая  $\text{CeO}_2$  показывает

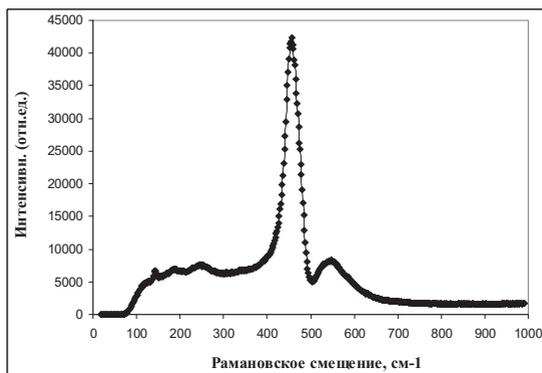


Рис. 2. Рамановский спектр  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ .

только один резкий пик, расположенный при  $\sim 465\text{ см}^{-1}$ , приписываемый  $F_{2g}$  моде, обусловленной симметричным растяжением Се–О единичных колебаний в восьмикратной координации [2]. Допирование катионом  $\text{La}^{3+}$ , приводит к тому, что трансляционная симметрия кристалла нарушается, вследствие образования вакансий кислорода, тем самым фононы начинают давать вклад в оптический спектр. Кислородные вакансии активно влияют на изменение параметра решетки

$\Delta a$ . Наблюдаемое рамановское смещение обусловлено расширением решетки описывается уравнением Грюнайзена:  $\Delta(\omega_0) = -3\gamma \omega_0 \Delta a/a_0$ . Здесь  $\omega_0$  – частота  $F_{2g}$  пика, величина  $a_0$  – постоянная решетки чистого  $\text{CeO}_2$ . Положение основного пика мы также наблюдали в спектрах  $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $462.147\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $467.436\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $424.409\text{ см}^{-1}$ ). Существование моды в области  $549,063\text{ см}^{-1}$ , по нашему мнению, принадлежит  $\text{O}^{2-}$  вакансиям кислорода в решетке  $\text{CeO}_2$  при замещении  $\text{Ce}^{4+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$ .

### Литература

- [1] S.M.Haile, D.L.West, J.Campbell *J. of Materials Research* **13** 1576 (1998)
- [2]. A.Nakajima, A.Yoshihara, M.Ishigame, *Phys.Rev. B* **50** 13297 (1994)

**СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ НА  
ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН МФ-4СК СЛОЕВ  
НАНОКОМПОЗИТОВ  $ZrO_{2-x}H_4SiW_{12}O_{40}$   
И  $CeO_{2-x}H_4SiW_{12}O_{40}$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Л.И. Кукло, В.П. Толстой, И.В. Мурин

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург

*тел: (812) 428-57-12, факс: (812) 428-57-12, эл. почта: vptol@yandex.ru*

Тематика улучшения свойств перфторсульфоновых мембран типа Нафийон и топливных ячеек на их основе, как известно [1] продолжает привлекать повышенное внимание. Одним из направлений таких исследований является изучение практической эффективности применения послойного (Layer-by-Layer) синтеза на наружной поверхности мембран мультислов различных соединений. Так, например, в работе [2], посвященной послойному синтезу мультислов APES- SPES было показано, что сопротивление мембраны после нанесения слоя остается в диапазоне пригодном для использования их в топливных ячейках, а проницаемость по метиловому спирту уменьшается более чем на 70 процентов.

Целью настоящей работы являлось изучение условий синтеза методом ионного наплавления [3] на поверхности протон-проводящих мембран МФ-4СК нанослоев гибридных соединений гидратированных оксидов циркония или церия и кремне-вольфрамовой кислоты. Данный метод синтеза, как известно, основан на многократной и попеременной обработке поверхности подложки растворами катион- и анион-содержащих реагентов, которые при взаимодействии дают на поверхности слой труднорастворимого соединения и является одним из методов послойного синтеза наноматериалов.

Изучение синтезированных слоев проводили методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии пропускания в УФ, видимой и ИК областях спектра, термогравиметрии и импедансной спектроскопии.

Выполненные исследования, о которых сообщается в докладе, позволили построить модели протекающих на каждой стадии синтеза процессов и сделать выводы о возможном практическом применении полученных модифицированных мембран.

### **Литература**

- [1] А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов *УХ* **81** 191 (2012)
- [2] Junglim Ok, Dong Wook Kim, Changjin Lee, Won Choon Choi, Sungmin Cho, and Yongku Kang *Bull. Korean Chem. Soc.* **29** 842 (2008)
- [3] В.П. Толстой *УХ* **75** 183 (2006)

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$

В.К. Гильдерман, Б. Д. Антонов

ИВТЭХ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 г. Екатеринбург, 620990

тел(343)362-3547, факс: (343)374-5992, e-mail: V.Gilderman@ihte.uran.ru

В настоящее время, ведутся исследования на материалах со смешанной проводимостью  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  и  $\text{Pr}$ ). [1-3], которые могут быть использованы в среднетемпературных устройствах в качестве катодов

В данной работе приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$  ( $X=0,0-0,4$ ;  $Y=0,0-0,5$ ) в температурном интервале 293–1273 К на воздухе.

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PrO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  квалификации — «ч.»,  $\text{NiO}$  и  $\text{SrCO}_3$  — «осч.».

Смесь оксидов и углекислого стронция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 67 МПа и проводили обжиг на воздухе в интервале температуре 1250–1130°C в течение 1,5–9 ч.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы имеют фазу  $\text{A}_2\text{BO}_4$ . Образцы  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{Pr}_{1,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_4$  кроме фазы  $\text{A}_2\text{BO}_4$  имели дополнительные фазы  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{PrNiO}_3$ , соответственно.

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) образцов исследовали кварцевым dilatометром. Скорость нагрева образцов составляла 300°C в час. Значения КТЛРов образцов находятся в диапазоне значений  $(9,65-15,7) \times 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и зависят от величины добавки и температурного интервала.

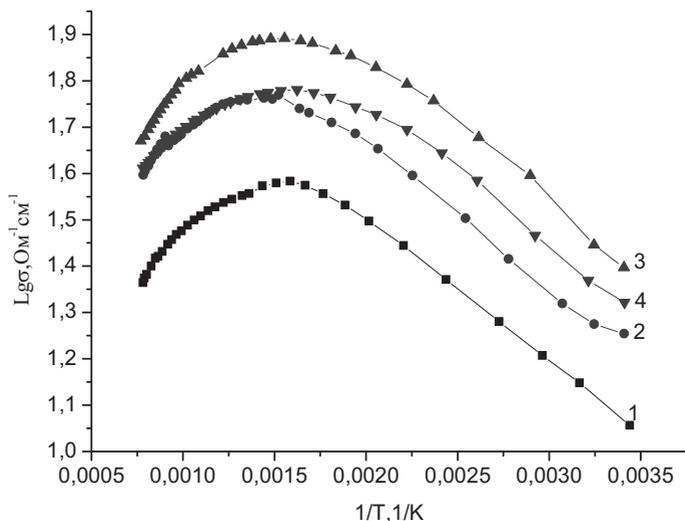


Рис.1 Температурная зависимость электропроводности  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  на воздухе: 1 —  $X=0,0$ ; 2 —  $0,05$ ; 3 —  $0,1$ ; 4 —  $0,2$ .

Электропроводность исследовали четырех зондовым методом на постоянном токе. Зонды были изготовлены из платины. Замещение празеодима на стронций в  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  приводит к увеличению электропроводности до  $X=0,1$  и далее уменьшается (рис.1)

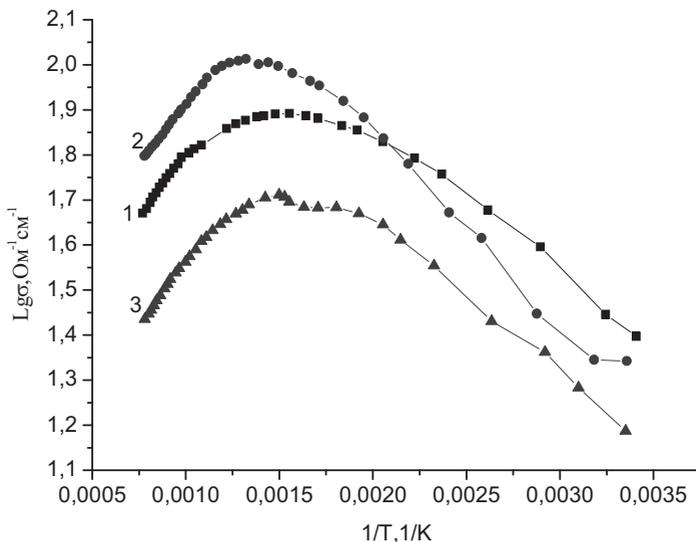


Рис.2 Температурная зависимость электропроводности  $\text{Pr}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$  на воздухе: 1 —  $Y=0,0$ ; 2 —  $0,1$ ; 3 —  $0,5$ .

Замещение никеля на медь в  $\text{Pr}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$  приводит к увеличению электропроводности до  $X=0,1$  и далее уменьшается (рис.2). Энергия активации проводимости  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  и  $\text{Pr}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$  мала и находится в интервале значений  $0,05-0,12$  эВ.

### Литература

- [1] S. Nishimoto, S. Takahashi, Y. Kameshima, M. Matsuda and M. Miyake. *J. Ceram. Soc. Jap.* **119** p. 246–250 (2011)
- [2]. В.К. Гильдерман, Антонов Б. Д. *Седьмая российская конф. Физические проблемы водородной энергетики* Санкт-Петербург. с. 80–81 (2011)
- [3]. Гильдерман В.К. *Материал для кислородного электрода электрохимических устройств* Патент № 2460178 Опубликовано: 27,08,2012 Бюл.№24 Заявка: 2011127867/07,06,072011

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КУПРАТОВ $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6.11}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )

М.З. Галин<sup>1</sup>, Л.М. Колчина<sup>2</sup>, Н.В. Лысков<sup>1</sup>, Г.Н. Мазо<sup>2</sup>,  
А.К. Иванов-Шиц<sup>3</sup>, Г.Д. Илюшин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

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

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

тел: (496) 522-1614, факс: (496) 522-1657, эл. почта: galin.marat@gmail.com

В настоящее время методы компьютерного моделирования активно используются для прогнозирования транспортных свойств материалов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью [1, 2]. Расчетные методы позволяют получить информацию как об изменении кристаллической структуры изучаемого объекта, так и изучить механизм диффузии, не прибегая к дорогостоящим и длительным экспериментам. Целью настоящей работы являлось исследование методом компьютерного моделирования температурных зависимостей структурных характеристик купратов редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6.11}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и механизма диффузии кислорода в этих соединениях.

Диффузия ионов кислорода в сложных оксидах изучалась с помощью метода молекулярной динамики в рамках модели жестких сфер с использованием программного комплекса DL\_POLY 2.20. Потенциальную энергию взаимодействия между ионами в системах задавали в виде суммы кулоновского (электростатического) и короткодействующего парного потенциала Букингема.

Компьютерный эксперимент позволил визуализировать процесс диффузии кислорода в кристаллической решетке и установить микроскопический механизм кислород-ионного переноса. Было установлено, что диффузия кислорода в исследованных слоистых соединениях протекает в плоскости  $a$ - $b$ . В области температур 1500–2100 К вне зависимости от природы РЗЭ купраты демонстрируют близкие величины коэффициента диффузии, которые изменяются в пределах от  $10^3$  до  $10^6$   $\text{см}^2/\text{с}$ , и энергии активации ( $E_a = 1.3$  эВ). При температурах 900–1500 К подвижность кислорода понижается (до  $10^9$   $\text{см}^2/\text{с}$ ) с уменьшением ионного радиуса РЗЭ, при этом величина энергии активации увеличивается (от 0.3 до 0.5 эВ).

На основании анализа температурных зависимостей межатомных расстояний в интервалах температур 300–1500 К и 1500–2100 К были рассчитаны значения коэффициентов термического расширения (КТР). Показано, что в пределах одного и того же температурного интервала при уменьшении ионного радиуса РЗЭ величина КТР купратов снижется: для La –  $8.34 \cdot 10^{-6}$  и  $13.44 \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ ; Pr –  $8.04 \cdot 10^{-6}$  и  $12.04 \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ ; Nd –  $7.74 \cdot 10^{-6}$  и  $11.64 \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$  для интервалов температур 300–1500 К и 1500–2100 К соответственно.

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 11-08-01159а, 14-08-01260а и № 11-03-01225а) и Программы развития МГУ до 2020 года.*

## Литература

[1] A. Chronos., B. Yildiz, A. Tarancyn, A. Parfitt, J.A. Kilner *Energy & Environmental Science* **4** p. 2774–2789 (2011)

[2] М.З. Галин, Г.Н. Мазо, А.К. Иванов-Шиц *Кристаллография* **55** (2) с. 276–285 (2010)

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ АММИНБОРАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.Я. Дьянкова, Н.В. Лапин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН  
тел: (496) 524-40-15, факс: (496) 524-42-25, эл. почта: [dyankova@iptm.ru](mailto:dyankova@iptm.ru)

Гидролиз водных растворов амминборана с катализаторами может быть одним из способов получения водорода для питания портативных источников тока. Скорость выделения водорода при гидролизе зависит от каталитической активности катализатора. Так, в присутствии платины гидролиз протекает почти мгновенно. Для практических целей платина является дорогостоящим материалом. В связи с этим во всем мире ведутся поиски более дешевых и простых веществ, катализирующих процесс гидролиза амминборана.

В настоящей работе исследована возможность применения оксидов переходных металлов в качестве катализаторов гидролиза амминборана.

В работе использовали водный раствор амминборана с концентрацией 0.24 масс.%, оксиды кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), никеля NiO, меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ ), ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) оксиды цинка ZnO, титана  $\text{TiO}_2$ , хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , молибдена  $\text{MoO}_3$  и вольфрама  $\text{WO}_3$ , а также бинарные катализаторы, состоящие из оксидов никеля (80 мас.%) и меди (20 мас.%) на носителях из оксида цинка (NiO–CuO/ZnO) и оксида кремния (NiO–CuO/SiO<sub>2</sub>). Для испытания выбранных материалов в качестве катализаторов гидролиза амминборана все эксперименты основывались на измерении скорости и количества водорода, выделяющегося в процессе гидролиза, волюмометрическим методом. Процесс проводили при температурах 35, 50, 65 и 80<sup>o</sup>C. Состав газовой фазы определяли с помощью газового хроматографа «Цвет – 500».

Максимальный объем генерируемого водорода составляет более 98% от теоретически возможного при полном гидролизе амминборана. Установлено, что водород выделяется в процессе только после активации оксидов не ниже 80<sup>o</sup>C. Часть оксидов, а именно, оксиды цинка, хрома, титана и вольфрама практически не катализируют процесс гидролиза. Другие оксиды после активации по каталитической активности располагаются в ряд:



При этом оксид кобальта работает как катализатор уже при 35<sup>o</sup>C, оксид железа — начиная с 50<sup>o</sup>C. Каталитическая активность для всех активированных оксидов повышается с увеличением применяемой навески катализатора и повышением температуры процесса.

Бинарные катализаторы (NiO–CuO/ZnO) и (NiO–CuO/SiO<sub>2</sub>) по каталитической активности превосходят активность составляющих их оксидов и приближаются к активности  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В целом показана эффективность применения оксидных катализаторов для ускорения и полноты генерации водорода при гидролизе водных растворов амминборана., а дешевизна и доступность оксидов кобальта и железа делает их весьма перспективными при получении водорода для питания портативных топливных элементов малой мощности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-01206а).

# МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ХИНОННЫХ ГРУПП НА КАТОДНУЮ РЕАКЦИЮ В КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

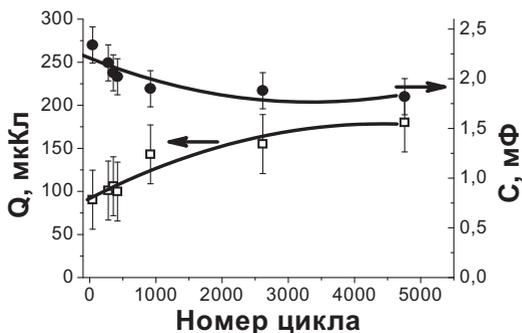
тел: (812) 292-7965 доб. 825, эл. почта: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Исследованы и обобщены особенности влияния хинон-гидрохинонного Red-Ox процесса, вызванного присутствием соответствующих поверхностных групп атомов на различных углеродных материалах, на реакцию элетровосстановления кислорода на платине.

Исследованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродная сажа типа Вулкан ХС-72. В первом случае УНТ вводили в электродный материал как добавку к платинированной углеродной саже (Е-ТЕК) в количестве 50% (композит), во втором случае использовали чистый Е-ТЕК.

Происхождение хинонных групп обусловлено частичным окислением углеродного материала: плазмохимической обработкой в случае УНТ [1] и электрохимическим окислением в результате длительного циклирования электродного потенциала в интервале  $-150 - +1000$  мВ относительно хлорсеребряного электрода. Их наличие идентифицировали по характерным пикам на циклических вольтамперограммах [2]. Кинетические плотности токов восстановления кислорода исследовали методом дискового вращающегося электрода.

Изменения дифференциальной электрической емкости ДЭС электрода, характеризующее изменение общей площади поверхности материала, и изменение заряда, пошедшего на окисление гидрохинонных групп в процессе циклирования



электродного потенциала, представленные на рисунке 1, свидетельствуют об уменьшении количества материала в процессе электрохимического воздействия и увеличении количества групп атомов, способных принимать участие в хинон-гидрохинонном Red-Ox равновесии.

Рис. 1. Зависимость заряда пошедшего

на электроокисление гидрохинонных групп углеродной матрицы (Q) и дифференциальной емкости двойного электрического слоя (C) от количества циклов (Е-ТЕК). В процессе циклирования электродного потенциала электрокаталитическая активность поверхности платины при этом увеличилась на 39% (рис. 2).

В таблице представлена зависимость плотности кинетического тока восстановления кислорода ( $j_k$ ) и степени покрытия поверхности Pt кислородом ( $\theta$ ) от концентрации хинонных групп, выраженный через отношение заряда в хинон-

гидрохинонном Red-Ox процессе (Q) к площади электрохимически активной поверхности Pt ( $S_{Pt}$ ) для композита с УНТ.

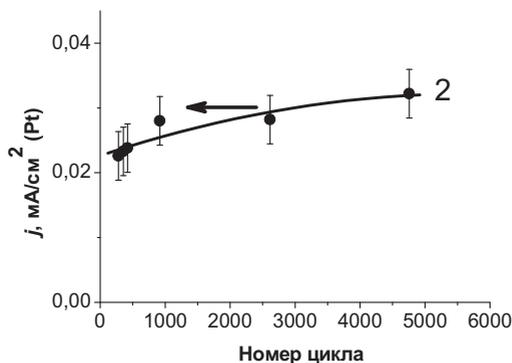


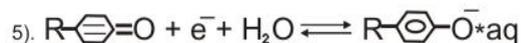
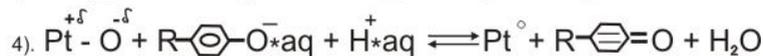
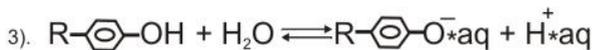
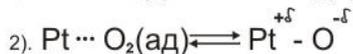
Рис. 2. Зависимости кинетической плотности тока восстановления кислорода воздуха при 600 мВ от количества циклов (E-ТЕК).

Таблица. Изменение характеристик электродного композита E-ТЕК+УНТ при многократном циклировании электродного потенциала (-150 – 1000 мВ).

N, номер цикла	$Q/S_{Pt}, \text{ мкКл/см}^2$	$j_k, \text{ mA/см}^2 \text{ (Pt)}$ (восстановление кислорода воздуха, E = 600 мВ)	$\theta$
94	18	0,023	0.42
571	33	0,024	0.39
4736	46	0,032	0.38

Увеличение концентрации хинонных групп приводит к уменьшению  $\theta$  с одновременным ростом плотности кинетического тока.

Исходя из экспериментальных данных можно предположить, что механизм влияния кислородно-модифицированных УНТ на кинетику электровосстановления кислорода на платине заключается во включении хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия в процесс восстановления кислорода. При этом электрически связанные с платиной УНТ восстанавливают (за счет гидрохинонных групп) адсорбированный на ней кислород. Это находит отражение в экспериментально наблюдаемом уменьшении степени покрытия платины кислородом. Механизм можно представить следующей последовательностью уравнений:



Присутствие поверхностных соединений хинонного типа на углеродном материале, будь то УНТ или сажа, способствует ускорению реакции восстановления кислорода на поверхности патины.

Влияние хинонных групп на кинетику электровосстановления кислорода на платине заключается во включении хинон-гидрохинонного Red-Ox равновесия в процесс восстановления кислорода. При этом электрически связанные с платиной УНТ восстанавливают (за счет гидрохинонных групп) адсорбированный на ней кислород.

Процесс деструкции УНТ в результате электрохимического воздействия требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ: Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам; Грант Президента РФ - НШ-3008.2012.2.

Авторы благодарны А.К. Филипову за предоставление УНТ.

### ***Литература***

[1]. А.К.Филипов, М.А.Федоров, Н.В.Глебова, А.А.Нечитайлов, Е.И. Торуков, Р.А. Филипов // *Тезисы доклада 7-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики»*. Санкт-Петербург. 21–23 ноября 2011. С. 188–190

[2]. F.A.de Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen // *FUEL CELLS 08*. 2008. N.1. p.3–22

## ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю.Н. Шалимов, И.А. Токарева

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

тел.: 8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Необходимыми условиями создания системы хранения водорода в гидридной форме является следующее:

1. Система должна обеспечивать относительно устойчивую водородную связь металл-водород;
2. Поскольку количество образуемых связей водород-металл определяется в основном степенью дефектности металлической структуры, то в реальных системах аккумуляции водорода необходимо сформировать структуры с равномерной плотностью дефектов в единицу объема;
3. Степень развития поверхности электрода накопителя зависит от требований, предъявляемых к режимам использования водорода.

Кроме того, необходимо учитывать избирательные действия определенных металлов к образованию гидридов, кроме типичных элементов легко образующих гидридные структуры — V, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, а также элементы платиновой группы и некоторые переходные металлы (Cr, Ni) элементов 4 периода. Следует отметить, что наличие такого легирующего элемента в сплавах как бор, способствует образованию металлических структур с повышенной степенью аккумуляции водорода. Наличие бора в качестве легирующего компонента позволяет создавать структуры с различным значением энергии связи металл-водород. Величина энергии связи главным образом определяет температуру экстракции водорода и состава структуры.

Ввиду малого размера молекулы и высокой диффузионной способности газообразный водород способен проникать в решетку твердого металла и закрепляться в определенных местах ячейки кристалла. Концентрация водорода в единице объема гидрида велика за счет большой степени насыщения многих металлов водородом. Так, щелочные металлы и их сплавы дают солеподобные гидриды, в которых водород играет роль аниона. Давление диссоциации этих гидридов достигает 0,1 МПа при температурах: Li — 894, Na — 421, Cs — 389<sup>0</sup>С. Щелочноземельные металлы и их сплавы образуют гидриды, которые характеризуются высоким содержанием водорода: у гидрида бериллия — 15,6 % (масс.), магния — 7,65 % (масс.). Гидриды редкоземельных металлов значительно более стабильны, чем MgH<sub>2</sub>. Особую важность данной группы представляют сплавы типа АВ<sub>5</sub>, где А — редкоземельный элемент, В — не образующий гидрида переходный элемент, например, LaNi<sub>5</sub>...H<sub>2</sub>, LaCo<sub>5</sub>...H<sub>2</sub>.

Одним из новых направлений получения гидридов металлов является использование металлов с малым удельным весом. В частности наибольший интерес представляет гидрид алюминия, который содержит 10 % водорода и разлагается при относительно низкой температуре, однако его получение очень сложно.

Использование гидрида алюминия как топлива в свободном состоянии представляет определенные технологические трудности, так как в условиях влажной среды он легко взаимодействует с образованием продуктов разложения, что представляет определенную опасность в производстве, связанную с большим выделением энергии.

Нами предлагается более простой способ в сравнении с химическим формированием гидридов электрохимическим путем. При этом образующиеся структуры металл–барьерный слой–гидрид металла представляют собой систему механически достаточно прочную по технологическим условиям приемлемую для использования в водородных катриджах.

При исследовании зависимости внутреннего трения от температуры для алюминиевых образцов на кривой наблюдается не явно выраженный пик внутреннего трения при температуре 30°C. Этот интервал проявления пика характерен для многих металлов, в частности для хрома. В дальнейшем при повышении температуры наблюдается лишь увеличение фона внутреннего трения, что, по-видимому, связано с невысокой чувствительностью маятникового метода для процессов с ограниченной диффузией ионов водорода в глубину образца. Тем не менее, результаты эксперимента позволяют утверждать, что окклюдированный водород взаимодействует со структурой металла с образованием гидридной фазы.

Увеличение плотности тока в процессе наводороживания приводит к возрастанию фона внутреннего трения. При этом явные пики отсутствуют. Тем не менее, результаты эксперимента показывают, что протонированный водород взаимодействует со свободными атомами алюминия с образованием гидридных фаз. Более четкую картину можно получить, используя дополнительные методики исследования этих процессов, например электронографию. На основании эксперимента можно сделать заключение, что для повышения чувствительности метода, использующего маятниковую систему, геометрия образца должна быть изменена, а именно необходимо использовать полую тонкостенную трубку из исследуемого металла. Еще больший эффект может быть получен при использовании лепесткового датчика малой толщины металла.

Таким образом, разработанная электрохимическая технология формирования гидридов позволяет осуществить процесс аккумуляции водорода на металлических структурах из фольги на основе алюминия и его сплавов. Легирование бором обеспечивает снижение потенциала взаимодействия металла с водородом и при определенных условиях (изменение концентрации его в общем объеме металла) позволяет изменять в широких интервалах температуру экстракции водорода и структуру металла.

### **Литература**

- [1] Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение* (М.: Наука) 672 с. (1989)
- [2] Ю.Н. Шалимов, О.И. Койфман, Е.И. Теруков, Ю.В. Литвинов, А.А. Гусев, и др. Водород в системах традиционной и альтернативной энергетики. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»* №3 (2013)

## ВНЕДРЕНИЕ И ЭМИССИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ СИСТЕМ Cu-Pd И Ag-Pd

Ю.И. Боброва, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

тел: (473) 220-8538, факс: (473) 220-8755, эл. почта: [mnb@chem.vsu.ru](mailto:mnb@chem.vsu.ru)

Использование водорода в качестве энергоносителя связано с его широкой распространенностью, поэтому получение сверхчистого водорода является наиболее актуальной задачей водородной энергетики. В настоящее время основным способом глубокой (до 99,9999%) очистки водорода является фильтрация селективными мембранами из сплавов на основе палладия. Перспективным с точки зрения водородной проницаемости, является сплав Pd-Cu, атомное упорядочение которого для интервала 30–55 ат. % Pd может приводить к превращению ГЦК решетки неупорядоченного твёрдого раствора ( $\alpha$ -фаза) в ОЦК решетку ( $\beta$ -фаза, решетка типа CsCl), обладающую повышенной водородной проницаемостью [1]. Серебро является структурным аналогом меди, поэтому сплавы Ag–Pd также представляют интерес в области глубокой очистки водорода. Цель данной работы — определение параметров внедрения и эмиссии атомарного водорода на компактных электродах систем Cu-Pd, Ag-Pd и их сплавов в широком интервале составов.

Методика эксперимента представлена в [2]. На анодной ветви циклических вольтамперограмм Pd и сплавов палладия с медью и серебром с содержанием палладия  $X_{Pd} \geq 30$  ат.% наблюдается характерный пик тока ( $i_n$ ), связанный с ионизацией атомарного водорода с поверхности электрода. При переходе от Pd к сплавам обнаружено смещение пика ионизации в более положительную область потенциалов. Наибольшая скорость ионизации водорода характерна для палладия. При увеличении содержания меди и серебра в сплаве высота пика  $i_n$  снижается. Скорость ионизации атомарного водорода на Ag,Pd-сплавах значительно ниже по сравнению со сплавами Cu–Pd аналогичных составов. Для электродов с низким содержанием электроотрицательного компонента и чистых Cu и Ag пик ионизации водорода вообще не наблюдается даже при увеличении времени  $t_k$  до 3900 с.

Для электродов с содержанием палладия более 30 ат.% наводороживание (при катодной поляризации) и экстракция водорода (при анодной) лимитируется твердофазной диффузией H в металлической фазе. При этом стадия разряда/ионизации  $H^+ + e^- \rightarrow H$  не является равновесной, а протекает с конечной скоростью. Введение Cu и Ag в Pd приводит к заметному торможению как электрохимической стадии, так и диффузионной.

По катодным спадам тока, полученных методом двухступенчатой хроноамперометрии [3], для всех изучаемых систем рассчитаны диффузионные параметры. С привлечением теоретического анализа были рассчитаны диффузионная константа процесса  $K_D = D^{1/2} n c_H$ , где  $D_H$  - коэффициент диффузии H в металле,  $c_H$  - концентрация атомарного водорода. Также найдены константы скоростей процессов внедрения  $\bar{k}$  и ионизации  $\bar{k}$  и константа межфазного равновесия  $K$  (табл.). Снижение водородной проницаемости, проявляющейся в спаде величины  $K_D$ , может быть связано как с уменьшением коэффициента диффузии  $D_H$ , так и со снижением концентрации абсорбированного водорода. Обработка анодных кривых спада тока позволила также получить  $K_D$ , которые получились завышенными, что связано со структурными изменениями в составе сплавов, произошедших в результате внедрения атомарного водорода. В целом, сравнивая полученные ре-

зультаты  $K_D$  для Cu–Pd и Ag–Pd, можно сказать, что процессы наводороживания протекают легче в системе Cu–Pd.

Таблица

Диффузионные параметры для сплавов Cu–Pd (числитель) и Ag–Pd (знаменатель)

$X_{Pd}$ , ат. %	100	80	60	50	40
$K_D \cdot 10^9$ , моль/(см <sup>2</sup> с <sup>1/2</sup> )	20,58	9,64/12,12	6,84/2,95	2,96/2,71	1,48/1,59
$\bar{k}$ , с <sup>-1</sup>	8,64	5,78/5,38	4,42/1,24	2,49/2,11	1,13/1,01
$\bar{k} \cdot 10^4$ , см/с	3,30	4,09/3,36	4,92/3,82	5,64/6,65	6,65/5,33
$K$ , см	29466	13062/16041	7439/3305	3819/3287	1898/1890

### Литература

- [1] *Водород в металлах Т.2* Под. ред. А.И. Алефельд, И. Фелькль. (М.: Мир). 275 с. (1981)
- [2] А.В. Введенский, Н.Б. Морозова, А.А. Максименко, И.П. Береди́на *Ученые записки ТНУ*. **24(63)** 31 (2011)
- [3] R.A. McKibben, R.M. Sharp, D.A. Harrington et al. *Acta metal.* **35** 253 (1987)

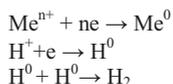
# ВОДОРОД В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

А.В. Звягинцева, Ю.Н. Шалимов

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

*zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru*

В данной работе предприняты попытки проведения комплексных исследований по изучению особенностей металлической структуры некоторых элементов, используемых в качестве основных электродных материалов для водородных аккумуляторов. Электролитические металлы и сплавы, в отличие от металлургических, имеют иной механизм взаимодействия. Во-первых: водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям:



Во-вторых: наличие атомного водорода (реакция 2) резко повышает вероятность взаимодействия металла с водородом. И, наконец, в-третьих: при электрокристаллизации металлов возможно образование дефектов структуры, обладающих более высоким потенциалом в сравнении с обычным атомом.

По таким дефектам наиболее вероятно взаимодействие атома водорода.

Поэтому процесс наводороживания гальванопокрытий отличается от взаимодействия водорода с металлами металлургического производства. В связи с особенностями формирования структуры электролитических покрытий возникает вопрос о различном характере образования связей металл-водород, а, следовательно, о различной прочности связи Me-H. Именно поэтому вопрос о стехиометрии образующихся соединений металл-водород является весьма неопределенным. Поскольку дисперсия по энергии связи для различных типов дефектов достаточно велика. В соответствии вышеизложенным, концентрация водорода в электролитических металлах и сплавах на различных участках может сильно отличаться, а это в свою очередь будет определять кинетику диффузионных процессов.

Вопросам диффузии водорода в электролитических металлах и сплавах посвящено много работ, однако применяемые классические методы исследования диффузии не дают сопоставимых результатов вследствие ряда причин. Во-первых, процессы диффузии в электролитических металлах имеют ряд особенностей, отличающих их от структур, полученных металлургическим способом. Во-вторых, водород как основная частица определения плохо регистрируется рентгенографически и спектрофотометрически. И наконец, известные способы (радиоизотопный и масс-спектрометрический) могут быть применены к исследованию этих процессов с большим ограничением достоверности результатов. Основной особенностью электролитических покрытий является наличие в структуре металла большого количества дефектов, распределение плотности которых в объеме носит случайный характер, поэтому определение концентрации дефектов по поверхности электрода не представляется возможным. В то же время косвенные методы определения содержания водорода в исследуемых объектах (гальванопокрытиях) дают лишь интегральную картину содержания водорода в образце.

Отличительной особенностью гальванопокрытий по сравнению с компактными металлами является их специфика поведения при термической обработке. В частности количество поглощаемого водорода гальваническими металлами и сплава-

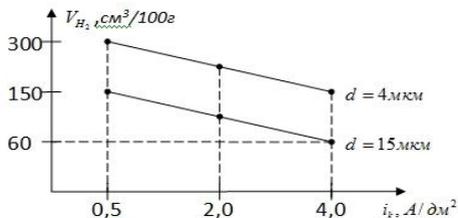
ми аномально велико в сравнении с типичными металлами. Высокая концентрация дефектов в гальванопокрытиях позволяет отнести их к аморфным структурам. Количество дефектных структур прямо пропорционально объему поглощаемого водорода. На основании этой взаимосвязи можно рассматривать гальванические покрытия как неупорядоченные структуры, склонные к взаимодействию с водородом по границам, имеющим высокие потенциальные энергии. Поскольку число центров кристаллизации в гальванических процессах зависит от плотности тока, то можно предположить, что неравномерность локальных значений  $i_k$  будет определять активные центры образования соединений металл-водород. Согласно уравнению классической электрохимии ток катода равен:

$$i_k = i_0 \left[ e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta} \right], \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что значение катодного тока зависит, прежде всего, от тока обмена ( $i_0$ ) в системе металл-раствор электролита. В идеальном случае аморфной системой могла бы быть такая структура, при которой отсутствует кристалл, а между атомами существуют лишь электронные связи, то есть в условиях электрохимического образования число центров зародышеобразования стремится к бесконечности. В реальных условиях число центров кристаллизации определяется по формуле:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{A_s}{kT}}. \quad (2)$$

Таким образом, исходя из формулы (2) число центров зародышеобразования будет увеличиваться с уменьшением работы по образованию одного зародыша. С другой стороны, плотность тока прямо пропорциональна количеству центров зародышеобразования. Отсюда следует, что на предельно высоких плотностях тока должны формироваться покрытия большей степени аморфизации.



Зависимость содержания водорода в покрытии Ni-B от  $i_k$

Из результатов эксперимента (рисунок) следует, что с увеличением  $i_k$  от 0,5 до 4,0 А/дм<sup>2</sup> относительное содержание водорода в покрытии Ni-B уменьшается. Это связано со снижением  $V_{H_2}$  и содержания бора в покрытии Ni-B. Экспериментальные данные показывают, что методом экстракции не происходит полного удаления водорода из образцов толщиной 15 мкм [1] в связи с наличием ловушек, не имеющих открытого выхода к поверхности. Поэтому наибольшей достоверностью обладают результаты, полученные для тонких образцов (4 мкм), для которых плотность таких дефектов несколько ниже из-за ограниченной длины транспортного канала. Это подтверждает также результаты определения экстракции водорода методом плавления/

### Литература

[1] A.V. Zvyagintseva. Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys /Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Springer. 2008, p. 437–442

# ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ

Ю.Н. Шалимов<sup>1</sup>, А.Л. Гусев<sup>2</sup>, Ю.В. Литвинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

<sup>2</sup>«Тата», Саров

<sup>3</sup>НКТБ «Феррит», Воронеж

тел.: 8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Основной задачей процессов инициирования выделения водорода является уменьшение значения энергии активации. В общем случае задача сводится к выбору оптимальных условий для осуществления процесса разложения воды за счет оптимизации трех основных факторов, а именно: электрохимического, гидродинамического и иницирующего.

В общем случае энергия активации процесса выделения водорода при электрохимическом разложении воды может быть записано в виде уравнения:

$$\sum E_{\text{акт}} = E_{\text{акт эл.хим.}} + E_{\text{акт гидродин.}} + E_{\text{акт иницир.}} \quad (1)$$

Это упрощение дает возможность оценить каждую компоненту в общий вклад суммарной энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ).

Следует отметить, что энергия активации по каждой компоненте представляет собой более сложную математическую зависимость. Так, по данным А.Н. Фрумкина [1] восстановление катиона водорода на катоде - процесс многостадийный и в простейшем варианте может быть представлен в виде следующей схемы:

- 1)  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+$  - стадия дегитратации ионгидроксония;
- 2) собственно электрохимическая стадия (стадия разряда) —  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}^0$ ;
- 3) стадия образования молекул (молизация) —  $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$ ;
- 4) стадия образования пузырьков газа (водорода) —  $n \cdot \text{H}_2 \rightarrow (\text{H}_2)_n$ ;
- 5) стадия отрыва пузырька газа от поверхности электрода.

Задача осложняется тем обстоятельством, что миграция частиц в электролите в значительной мере зависит от наличия тепловых эффектов, возникающих на границе раздела металл-раствор электролита. Величина теплового эффекта и его знак определяются по известным уравнениям.

Под действием движущих сил за счет тепловых потоков могут возникнуть обстоятельства, при которых миграция частиц за счет сил электрического поля будет скомпенсирована и процесс разряда частиц на электроде становится мало вероятным. При использовании в качестве иницирующей системы ультразвуковых колебаний следует иметь в виду, что кроме механического переноса частиц за счет продольной составляющей ультразвукового поля возможна реализация режима кавитации. В этом случае в области «схлопывания» пузырьков возникают силы, способные изменить энергию связи водород-кислород в молекулах воды. При иницировании электродных процессов за счет воздействия светового потока инициирование реакции разряда ионов водорода, как правило, характеризуется положительным эффектом. Однако, вопросы экспериментального исследования в этой области имеют различные трактовки авторов.

## Литература

[1] А.Н.Фрумкин. *Электродные процессы. Избранные труды.* (М.: Наука) с.336 (1987)

# МАГНЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРИДОВ АЛЮМИНИЯ

М. Лутовац<sup>1</sup>, И.А. Токарева<sup>2</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Техникум-гимназия МЛАДОСТ ТИВАТ, Черногория

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

тел.: 8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Неоспоримым преимуществом метода измерения магнитной восприимчивости в сравнении с другими известными методами является его достаточная точность, возможность линеаризации зависимости содержания водорода в образце от величины магнитной восприимчивости, а также относительно несложные схемы для определения экспериментальных величин.

Принцип измерения основан на определении величины магнитной восприимчивости образца, величина которого является функцией числа связанных с водородом атомов алюминия.

Электроны в атоме располагаются так, что они по крайней мере различаются спинами, если по всем остальным свойствам они тождественны. Только после распаривания электронов может возникнуть (постоянный) спиновый магнитный момент и только в этом случае вещество приобретает парамагнетизм, знак которого противоположен знаку диамагнетизма.

В единицах магнетона Бора спиновый магнитный момент определяется выражением:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (1)$$

где  $n$  – число неспаренных электронов.

Таким образом, для одного неспаренного электрона магнитный момент равен 1,73 магнетона Бора [1]. Молекулярная магнитная восприимчивость в этом случае равна  $+1270 \cdot 10^{-6}$  (без учета диамагнитной составляющей). Связанные с водородом атомы алюминия уменьшают значение магнитной восприимчивости пропорционально числу провзаимодействовавших с водородом атомов алюминия.

По всей вероятности на изменение магнитной восприимчивости окажет влияние и степень ковалентности связи Al-H. Поэтому этому вопросу должно быть уделено особое внимание.

Следует указать на некоторые трудности, возникающие при экспериментальном определении магнитной восприимчивости алюминия и его сплавов. Во-первых, наличие в сплаве элемента бора (В) даже в относительно малых количествах (до 3%). Несмотря на то, что бор является полным аналогом алюминия, пределы изменения магнитного квантового числа для этих элементов различны.

Во-вторых, наличие оксидной пленки на алюминии оказывает определенное влияние на магнитную восприимчивость этого компонента.

По данным авторов [2] кажущаяся магнитная восприимчивость будет зависеть не только от толщины окисного слоя, но и от степени его чистоты.

В-третьих, даже незначительное количество бора в сплаве (0,5%) повышает электропроводность алюминия и снижает значение потенциального барьера на границе раздела металл-раствор электролита, а это может привести к увеличению скорости взаимодействия процесса образования гидрида алюминия.

Перспектива этого метода предопределена таким фактом как возможность исследования кинетики процесса «закачки» водорода в динамическом режиме. Это позволит не только расширить наши представления о возможных механизмах это-

го процесса. Кроме того, предполагаемый метод для изучения процессов взаимодействия водорода с металлами, позволит решить одну из основных проблем водородной энергетики – безопасное хранение водорода. В работе [3] рассмотрены основные аспекты использования магнетохимического метода для исследования процессов взаимодействия водорода с алюминием.

Таким образом, расширение спектра исследований процессов взаимодействия металлов с водородом создает предпосылки к практическому решению проблем получения хранения и транспорта водорода.

### **Литература**

[1] В.А. Афанасьев, Г.Е. Зайков. *Физические методы в химии.*(М.: Наука)172 с. (1984)

[2] П. Селвуд.*Магнетохимия.* (М.: изд. Иностранной литературы) 460 с. (1985)

[3] И.А. Токарева, И.Н. Трофимец, Ю.Н. Шалимов. *Тезисы докладов V Международной конф. «Методы теоретической и экспериментальной электрохимии»,* г. Плес. 2013

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ

Д.Л. Шалимов<sup>1</sup>, И.А. Токарева<sup>2</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НКТБ «Феррит», Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
тел.: 8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Зависимость внутреннего трения от температуры  $Q^{-1} = f(T)$  для металлов даёт представление о тонкой структуре. Исследование образца осуществляется в режиме изгибных колебаний при соблюдении условий отсутствия остаточных деформаций. Геометрические размеры образца определяются режимами электроосаждения и природой металла покрытий.

Исследуемый образец консольно закреплён в термокамере, образуя с неподвижным электродом электрическую ёмкость. Полученная, таким образом, ёмкость включена в контур выключаемого генератора, собранного на ламповом триоде по схеме индуктивной трёхточки. Образец возбуждается электрически низкочастотным генератором ГЗ-34. Совершая колебания, плёнка (исследуемый образец) осуществляет модуляцию в/ч генератора по частоте. В качестве приёмника используется девиометр-измеритель частотной модуляции типа СЗ-2. С выхода девиометра сигнал с амплитудой, пропорциональной отклонению изгибного электрода от положения равновесия, поступает на вход дискриминатора IV. При отключении н/ч генератора свободные колебания электрода плёнки затухают, дискриминатором выделяются импульсы на пересчётное устройство в интервалах амплитуд, заданных двумя уровнями.

Визуальное наблюдение и контроль за настройкой электродной системы на резонансную частоту осуществляется с помощью осциллографа.

Измерения частоты колебаний производится электронным частотомером ЧЗ-34.

Количественной оценкой внутреннего трения служит декремент затухания изгибных колебаний:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{\pi l} \ln \frac{a_n}{a_{n+1}}, \quad (1)$$

где  $\delta$  - логарифмический декремент затухания,  $n$  - число колебаний между двумя уровнями амплитуд от  $a_n$  до  $a_{n+1}$ .

Измерения внутреннего трения должны проводиться в амплитудно-независимой области деформаций. Для принятых геометрических размеров плёнки - образца  $l = 10$  мм,  $h = 20 \cdot 10^{-3}$  мм (толщина образца) определяли прогиб с помощью оптического микроскопа. Значения  $\delta$ , наблюдаемые в процессе колебаний электрода, составляют 0,1 мм.

Относительную деформацию можно определить по формуле:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \delta \frac{h}{l^2} \quad (2)$$

Подставляя исходные значения в формулу, найдём, что  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-5}$ , это значит, что относительная деформация лежит в амплитудно-независимой области внутреннего трения для чистого металлургического хрома.

Для определения влияния относительной деформации образцов на внутреннее трение электролитического хрома изучалась амплитудная зависимость при изменении  $\epsilon$  в диапазоне  $10^{-4} - 10^{-6}$ . Внутреннее трение оценивалось по кривой рассеяния энергии вблизи резонансной частоты образца при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и глубине вакуума  $10^{-4}$  тор:

$$Q = \frac{\Delta f}{\sqrt{3}f_{\text{рез}}} \quad (3)$$

Характер изменения кривых  $Q^{-1} = f(\epsilon)$  для электрохимического хрома (сырой и отожжённый образцы) позволяет считать, что измерения производятся в области, мало зависящей от амплитуды.

Поскольку температурная зависимость внутреннего трения определялась в широком интервале температур ( $-200 \div +900^{\circ}\text{C}$ ), то термокамера имеет ряд конструктивных особенностей, позволяющих решить эту задачу. Основные элементы датчика и термокамеры приведены на рисунке 1 (а), (б).

Образец (1) датчика, представляющий собой плёнку из электролитически осаждённого металла, отделённого от основы, армируется при помощи сырой керамической массы.

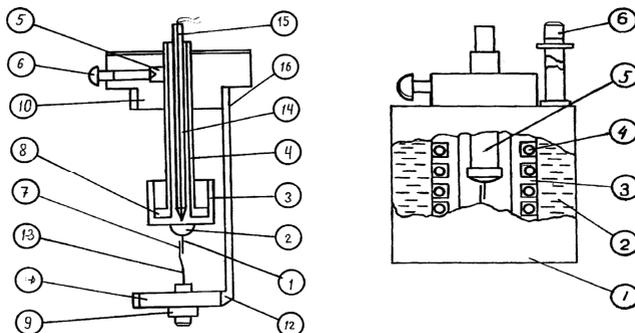


Рис. 1. Элементы установки внутреннего трения: термодатчик (а), термокамера (б)

Керамическая масса удерживается специальными армирующими штырями (12) на держателе (3), который с помощью резьбового соединения сопряжён с тонкостенной трубкой (4). В трубку (4) помещена термопара (14), «горячий» спай которой (15) находится в контакте с основанием образца. Несущая конструкция состоит из верхнего (10) и нижнего (11) колец и соединительного стержня (16).

Все токонесущие части соединяются с корпусом датчика через изолирующие втулки (8), (13). Неподвижный электрод (7) крепится в изоляционной втулке нижнего кольца с помощью гайки (9). Фиксация положения неподвижного электрода осуществляется с помощью винта (6) и гайки (5).

На рисунке 1 (б) представлена конструкция термокамеры, позволяющей определять внутреннее трение и модуль упругости металлических плёнок в интервале температур от  $-200^{\circ}\text{C}$  до  $+900^{\circ}\text{C}$ . Цилиндрическая камера (1) изготовлена из стали Х18Н9Т и представляет собой полый тонкостенный цилиндр. Внутри камеры монтируется каркас печи (3) с нагревательными элементами (4). Датчик для измерения внутреннего трения (5) находится в камере печи. Вся конструкция термокамеры крепится к верхней крышке вакуум-камеры установки с помощью штуцера (6), через который одновременно производится заливка жидкого азота (2).

# ИЗМЕРЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ Ti и SiO<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИХ РАСТВОРЕНИЯ ВО ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ И АНАЛИЗА РАСТВОРОВ В ПОТЕНЦИМЕТРИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН

С.Е. Никитин<sup>1</sup>, О.И. Коньков<sup>1</sup>, А.В. Бобыль<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>1</sup>, С.В. Тимофеев<sup>2</sup>,  
И.Н. Трапезникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.И. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

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

тел. (812) 2927973; e-mail: [nikitin@mail.ioffe.ru](mailto:nikitin@mail.ioffe.ru)

Тонкие слои SiO<sub>2</sub> и Ti на поверхности кремния широко используются в качестве изолирующих слоев, контактных площадок и межсоединений в микроэлектронных устройствах. Перспективным является использование наноструктурированного TiSi<sub>2</sub> в качестве катализатора. В этом случае осаждение титана и формирование TiSi<sub>2</sub> происходит на развитой поверхности кремния. Ведутся работы по созданию пористых кремниевых электродов для топливных элементов методом анизотропного травления в растворах щелочей через маски SiO<sub>2</sub>. Наличие остаточного SiO<sub>2</sub> на поверхности кремния является отрицательным фактором, т.к. ведет к уменьшению электропроводности электрода [1–3]. В связи этим существует необходимость количественного определения SiO<sub>2</sub> и Ti в структурах с развитой поверхностью кремния. Интерференционные методы измерения толщин пленок требуют гладких поверхностей, и не пригодны, для Ti и т.к. этот материал является металлом. Электронно-микроскопические методики определения толщин пленок, а следовательно и количества вещества, также дают хорошие результаты на гладких поверхностях. Альтернативой этим способам может быть методика, основанная на растворении SiO<sub>2</sub> или титана находящихся на поверхности кремния в растворе HF с последующим количественным анализом в потенциометрической ячейке. Растворение SiO<sub>2</sub> и титана происходит в соответствии с реакциями: SiO<sub>2</sub> + 6 HF = H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub>O (1) и Ti + 6 HF = H<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>] + 2H<sub>2</sub> (2), а кремний, нерастворимый в HF остаётся в твердой фазе. В результате в растворе изменяется концентрация ионов F<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>, а также появляются ионы [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (в случае SiO<sub>2</sub>) или [TiF<sub>6</sub>] (в случае Ti). По изменению концентрации ионов F<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>, можно оценивать количество участвующего в этой реакции SiO<sub>2</sub> или титана. Концентрации ионов H<sup>+</sup> и F<sup>-</sup> измеряются с помощью стеклянных электродов и электродов на основе LaF<sub>3</sub>. Электроды на основе LaF<sub>3</sub> работоспособны при pH > 4,5, а стеклянные электроды невозможно использовать в растворах HF. Следовательно, необходим датчик концентрации ионов, устойчивый к воздействию HF. Измерение концентрации ионов H<sup>+</sup>, а следовательно количества растворенного SiO<sub>2</sub> или Ti производилось в двухкамерных ячейках, где использовались мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе перфторированных мембран МФ-4СК на которые нанесены пористые слои платины [4]. МЭБ на основе мембран МФ-4СК химически устойчив в растворах HF, обладает высокой протонной проводимостью и хорошими прочностными свойствами. Если в ячейку поместить водные растворы с разной концентрацией ионов H<sup>+</sup>, на электродах ячейки возникает ЭДС. Величину ЭДС можно оценить по формуле Нернста: 
$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (3);$$

где C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> — концентрации протонов в растворах. Ячейка представляла собой две фторопластовые камеры объёмом 1 см<sup>3</sup>, между которыми герметично зажат

МЭБ. Напряжение снималось с электродов МЭБ. Работоспособность и чувствительность этой методики исследованы в работе [5], где измерена зависимость эдс, возникающая в ячейке, в камерах которой находились водные растворы с различными концентрациями HF. Концентрация одного из растворов  $C_1$  была точно известна и не изменялась во всех измерениях. Этот раствор использовался в качестве раствора сравнения (РС). Концентрация второго раствора  $C_2$  варьировалась в интервале от  $C_2 = 1,4 \times C_1$  до  $C_2 \approx 10^2 \times C_1$ . При небольших разностях концентраций ( $C_2/C_1 \leq 5$ ) экспериментальное значение ЭДС согласуется с расчетом по формуле (3). При большей разности концентраций измеренное значение эдс меньше расчетного. При разности концентраций более чем в 100 раз электродная функция сенсора исчезает. В результате реакций (1) или (2) изменяется концентрация ионов  $H^+$ , и можно построить зависимость ЭДС от количества прореагировавшего  $SiO_2$  или  $Ti$ . Готовился раствор HF заданной концентрации-раствор сравнения (РС). Для приготовления образцов, с известными микроколичествами  $SiO_2$  использовались пластины кремния, на которых методом термического окисления был сформирован слой  $SiO_2$ . Процесс термического окисления кремния хорошо изучен, поэтому толщина  $d$  слоя  $SiO_2$  и его плотность  $\rho$  были известны ( $d \approx 350$  nm;  $\rho \approx 2,2$  g/cm<sup>3</sup>). Из пластины вырезались образцы с площадью  $S$  от 0,08 до 1,3 см<sup>2</sup>. Эти образцы обрабатывались в РС до полного растворения  $SiO_2$ . Количество молей диоксида кремния  $N$ , содержащегося в этих образцах подсчитывается по формуле  $N = 2 \cdot \frac{S \cdot d \cdot \rho}{M}$ ;  $M$  — мольная масса  $SiO_2$ . Для приготовления образцов с известными количествами  $Ti$  использовались полированные пластины кремния, на которых методом магнетронного распыления осаждался титан кремния, на которых методом магнетронного распыления осаждался титан. Толщина слоя титана измерялась с помощью SEM микроскопа и составляла  $\approx 300$  nm. Из пластины вырезались образцы с площадью  $S$  от 0,08 до 1,3 см<sup>2</sup>. Эти образцы обрабатывались в РС до полного растворения  $Ti$ . Количество молей титана  $N$ , содержащегося в этих образцах подсчитывается по формуле  $N = \frac{S \cdot d \cdot \rho}{A}$ ;  $A$  — атомная масса  $Ti$ ;  $d$  — толщина пленки;  $\rho$  — плотность титана.

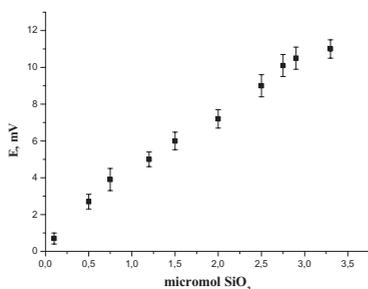


Рис.1 Зависимость ЭДС от количества растворенного  $SiO_2$ .

Растворы помещались в одну из камер потенциометрической ячейки, во вторую камеру которой помещался РС, измерялась “ЭДС и строилась калибровочная зависимость. Для заметного изменения концентрации ионов  $H^+$  необходимо, чтобы количество HF участвующей в реакции (1) было сравнимо с количеством  $SiO_2$  или титана. Чтобы избе-

жать трудностей при работе с микрообъемами, использовались разбавленные растворы HF ( $C_{HF} = 2,25 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Время полного растворения вещества определялось путем измерения эдс в зависимости от времени обработки исследуемого образца в РС. Зависимость имеет два участка- участок нарастания ЭДС, и участок, на котором ЭДС не зависит от времени. На первом участке происходит растворение  $SiO_2$  или титана. На втором участке ЭДС стационарна т.к. реакции (1,2) завершены. Определялось время  $t_0$  перехода ко второму участку, и это время уве-

личивали в два раза. По истечении времени  $2t_0$  процесс растворения  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Ti}$  гарантированно завершен. Времена  $t_0$  составляли 35-40 часов для  $\text{SiO}_2$  и 1,2 часа для титана. Зависимость ЭДС, от количества растворенного  $\text{SiO}_2$  за время  $2t_0$  показана на рис.1. Из этой зависимости видно, что с помощью предлагаемой методики возможно измерение

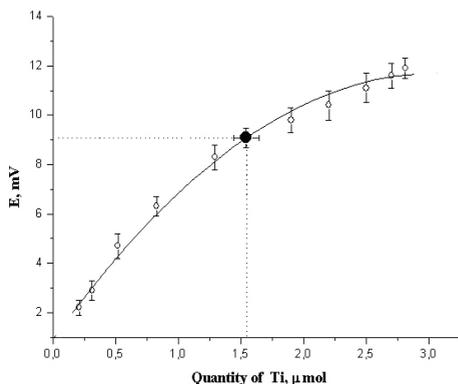


Рис. 2 Зависимость ЭДС от количества растворенного титана; [O] – значения эдс, полученные при растворении точно известных микроколичеств титана; [—] - градуировочная кривая; • – определение количества титана на развитой поверхности кремния по измеренному значению эдс; I – разброс экспериментальных данных

Образец обрабатывался в РС, полученный раствор помещался в потенциометрическую ячейку, и измерялась эдс. По калибровочной кривой определялось количество титана находившегося на развитой поверхности кремния. С помощью предлагаемой методики возможно определение не менее  $5 \cdot 10^{-7}$  моля титана на поверхности кремния.

### Литература

- [1] Мьюрарка Ш. *Силициды для СБИС*. // М.: Мир, 1986
- [2] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wutskamp and ect.// *J. of Angewandte Chemie Int Ed.* 4641 p.7770-7774 (2007)
- [3] Е.В. Астрова, А.А. Томасов, Д.Н. Горячев, Н.К. Зеленина, Е.Е. Тербукова // *ПЖТФ*, 2010, т. 36, в. 10, с. 1–9
- [4] Иванчѐв С.С., Мякин С.В. // *Успехи химии* 2010 т.79, №2, с. 117–134
- [5] Никитин С.Е., Тербуков Е.И., Тимофеев С.В., Манабаев Н.К., // *ЖТФ*, 2012, т. 82, в. 6, с. 132–134

# ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ И $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$

Б.П. Тарасов<sup>1</sup>, П.В. Фурсиков<sup>1</sup>, В.Б. Сон<sup>1</sup>, А.А. Володин<sup>1</sup>, Р.В. Денис<sup>2</sup>,  
В.А. Яртгьс<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
тел./факс: (496) 522-1743, эл. почта: tarasov@icp.ac.ru

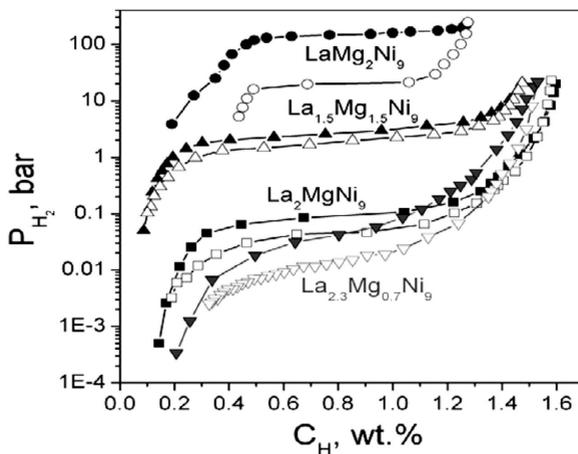
<sup>2</sup>Институт энергетических технологий, Норвегия  
тел.: +47 63806453, факс: +47 63812905, эл. почта: volodymyr.yartys@ife.no

При создании металлгидридных аккумуляторов водорода чаще всего используются сплавы лантана с никелем состава  $\text{LaNi}_5$  [1]. Попытки заменить часть тяжелого по массе лантана на магний для увеличения водородсорбционной емкости методом литья не увенчались успехом, поскольку при литье не образуются магнийсодержащие интерметаллические соединения. В последние несколько лет удалось достичь значительного успеха в решении этой проблемы и синтезировать однофазные образцы интерметаллических соединений  $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ ,  $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$  и  $(\text{La,Mg})_4\text{Ni}_{19}$ , состоящих из чередующихся слоев  $\text{LaNi}_3$  и  $\text{MgNi}_2$ .

В ходе проведенных исследований нами разработана методика и определены условия многостадийного формирования интерметаллических соединений составов  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ ,  $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Ni}_7$  и  $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Ni}_{19}$ : (а) дуговая плавка навесок металлов La и Ni в атмосфере чистого аргона для получения сплавов состава  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  и  $\text{La}_3\text{Ni}_{19}$ , (б) диспергирование сплавов для получения высокодисперсных порошков, (в) смешивание навесок порошка двухкомпонентных сплавов и порошка магния в нужных пропорциях, (г) механохимическая обработка смеси в высокоэнергетической шаровой мельнице в аргоновой среде в течение 8 ч, (д) отжиг композита в аргоне при  $800^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, (е) закалка сплава в смеси воды и льда, (ж) повторный отжиг сплава при  $600^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Полученные после такой процедуры сплавы содержали более 90% интерметаллида соответствующего состава. Оказалось также, что индукционным методом из расчетных навесок металлов La, Ni и Mg можно выплавить неоднородные сплавы нужного брутто-состава, которые путем отжига при  $900\text{-}950^\circ\text{C}$  в течение 6-8 ч можно гомогенизировать до получения интерметаллического соединения. Установлено, что кристаллические решетки интерметаллических соединений с максимальным содержанием магния состоят из фрагментов  $[\text{Mg}_2\text{Ni}_4]$  и  $[\text{LaNi}_3]$  в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3 [2].

Изучены водородсорбционные свойства соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$  при давлениях до 50 атм и установлено, что замена части лантана на магний приводит к увеличению давления дегидрирования от 0,01 для  $\text{LaNi}_3\text{H}_4$  до 20 бар для  $\text{La}_{0,33}\text{Mg}_{0,67}\text{Ni}_3\text{H}_4$  при комнатной температуре, повышению устойчивости сплавов к гидрогенолузу, увеличению массового содержания водорода в гидридной фазе и изменению типа расширения кристаллических структур при внедрении водорода (анизотропный для  $\text{LaNi}_3\text{H}_x$  на изотропный для  $(\text{Mg,L a})\text{Ni}_3\text{H}_x$ ) [3, 4].

На рисунке представлены изотермы давление водорода – состав гидридной фазы для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3 - \text{H}_2$ . Видно, что при комнатной температуре равновесное давление фазового перехода дегидрирования монотонно увеличивается с увеличением содержанием магния. Таким образом, состав водород-аккумулирующего материала с заданным давлением дегидрирования можно легко подобрать путем варьирования соотношения La:Mg.



Изотермы давление водорода – состав гидридной фазы при 25°C  
для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3 - \text{H}_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-08-00642\_a и № 12-03-91676-ЭРА\_a) и Президиума РАН (программа № 8).

### Литература

- [1] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртусь *Рос. хим. журн.* **L(6)** 34 (2006)
- [2] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, R.G. Delaplane, M. Sato *J. Alloys and Compd.* **446–447** 166 (2007)
- [3] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, Masashi Sato, R.G. Delaplane *J. Solid State Chem.* **181** 812 (2008)
- [4] C.C. Nwakwuo, T. Holm, R.V. Denys, W.K. Hu, J.P. Maehlen, J.K. Solberg, V.A. Yartys *J. Alloys and Compd.* **555** 201 (2012)

# НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ NiMH АККУМУЛЯТОРОВ

Б.П. Тарасов<sup>1</sup>, А.А. Володин<sup>1</sup>, Р.В. Денис<sup>2</sup>, В.А. Яртыс<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел./факс: (496) 522-1743, эл. почта: tarasov@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Институт энергетических технологий, Норвегия

тел.: +47 63806453, факс: +47 63812905, эл. почта: volodymyr.yartys@ife.no

В основу действия никель-металлогидридных аккумуляторов положена обратимая химическая реакция:  $MH_x + x Ni(OH)_2 \rightleftharpoons M + x Ni(OH)_2$ . В настоящее время в качестве электродного материала (М) применяются два типа гидридообразующих сплавов – тип  $AB_3$  (А – La, Mm, В – Ni, Al, Cr, Mn; содержание водорода в гидриде 1,4 масс.%) и тип  $AB_2$  (А – Ti, Zr; В – Ni, Cr, Mn, Fe; в гидриде 1,8 масс.% H). Электрохимическая емкость по водороду у электродов на основе  $AB_3$  составляет 280-320 мА·час/г, а на основе  $AB_2$  – 390 мА·час/г. Однако использование сплавов  $AB_2$  ограничено из-за трудности активации и неполноты разряда. Для увеличения емкости NiMH-аккумуляторов необходим поиск новых металлогидридных материалов с высокой емкостью по водороду и низкой себестоимостью [1, 2].

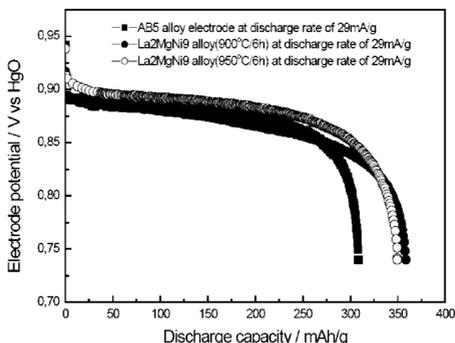
Из-за высокой водородной емкости и низкой цены большой интерес представляют интерметаллические соединения типа  $LaNi_3$ ,  $La_2Ni_7$  и  $La_5Ni_{19}$ , где часть лантана заменена на магний. Оказалось, что замещение на Mg в этих интерметаллидах происходит только в тех частях гибридной кристаллической структуры, которые имеют структуру фаз Лавеса, и приводит к образованию слоев  $LaMgNi_4$  со статистическим распределением атомов La и Mg по позициям одного типа [3, 4].

В ходе проведенных исследований определены условия получения интерметаллических соединений  $La_{1-x}Mg_xNi_3$ ,  $(La_{1-x}Mg_x)_2Ni_7$  и  $(La_{1-x}Mg_x)_5Ni_{19}$  путем электродугового плавления расчетных навесок металлов La, Ni и Mg с последующим отжигом при 900-950°C в течение 6-8 ч. Установлено, что у гомогенизированного сплава  $La_2MgNi_9$  элементарная ячейка имеет параметры  $a = 0.5031$ ,  $c = 2.4237$  нм; сплава  $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$  –  $a = 0.5029$ ,  $c = 2.4414$  нм; сплава  $La_{1.8}Mg_{1.2}Ni_9$  –  $a = 0.5009$ ,  $c = 2.4142$  нм.

Разработана методика и определены оптимальные условия постадийного формирования металлогидридных электродов: (а) смешивание порошка сплава с порошком графита и связующим политетрафторэтиленом, (б) прокатка полученной однородной смеси через вальцы для получения пленки, (в) нанесение пленки на обе стороны подложки Ni-сетки с никелевой полосой; (г) формирование электродов сэндвич-структуры путем дополнительного холодного обжима. Второй тип электродов получен другим методом: (а) смешивание порошка сплава с порошком карбонильного Ni, (б) холодное прессование порошковой смеси в листы, (в) помещение листов с двух сторон никелевой сетки с никелевой полосой, (г) прокатка через вальцы для получения сэндвичевой структуры [5, 6].

Созданы универсальные стенды для определения электрохимических характеристик с тремя электродами (металлогидридный электрод, электрод с  $Ni(OH)_2$ , электрод сравнения Hg/HgO, электролит 9М КОН) и для выявления стабильности при многократном циклировании заряд-разряд. Получены результаты, свидетельствующие о значительных перспективах металлогидридных электродов на основе наноструктурированных магниевых сплавов и интерметаллических соединений.

Сравнительные характеристики исследованных материалов приведены на рисунке.



Характеристика металлогидридных электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-91676-ЭРА\_а и № 13-08-00642\_а) и Президиума РАН (программа № 8).

### Литература

- [1] H.A. Kiehne *Battery Technology Handbook* (CRC Press) (2003)
- [2] M.A. Fetcenko, S.R. Ovshinsky, B. Reichman, K. Young, C. Fierro, J. Koch, A. Zallen, W. Mays, T. Ouchi *J. Power Sources* **165** 544(2007)
- [3] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, R.G. Delaplane, M. Sato *J. Alloys and Compd.* **446-447** 166 (2007)
- [4] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, M. Sato, R.G. Delaplane *J. Solid State Chem.* **181** 812 (2008)
- [5] C.C. Nwakwuo, T. Holm, R.V. Denys, W.K. Hu, J.P. Maehlen, J.K. Solberg, V.A. Yartys *J. Alloys and Compd.* **555** 201 (2012)
- [6] W.K. Hu, R.V. Denys, C.C. Nwakwuo, T. Holm, J.P. Maehlen, J.K. Solberg, V.A. Yartys *Electrochimica Acta* **96** 27 (2013)

## РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ТЕРМОСОРБЦИОННЫХ КОМПРЕССОРОВ С ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА

М.С. Бочарников<sup>1,2</sup>, К.Б. Минко<sup>3</sup>, В.И. Артемов<sup>3</sup>, Ю.Б. Яненко<sup>2</sup>, Б.П. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел./факс: (49652) 21743, e-mail: tarasov@icp.ac.ru

<sup>2</sup>ОАО «Специальное конструкторско-технологическое бюро по электрохимии с опытным заводом», Москва

тел./факс: (495) 783-5058, e-mail: sktbe@intelhim.ru

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

тел: (495) 673-2157, e-mail: minkokb@mpei.ru

В настоящее время для компримирования водорода используются механические компрессоры, конкуренцию которым, особенно при использовании в специальной технике, могут составить современные металлгидридные термосорбционные компрессоры, имеющие ряд преимуществ: отсутствие движущихся частей, обеспечение высокой чистоты сжимаемого водорода, хорошие виброакустические характеристики, модульность. Одним из основных факторов, лимитирующих производительность металлгидридных систем, является низкая эффективность отвода/подвода тепла при сорбции/десорбции водорода [1, 2].

Для создания эффективных металлгидридных термосорбционных компрессоров необходимы надежные математические модели для описания всего комплекса физико-химических процессов, протекающих в них. Данные модели могут использоваться как непосредственно для оптимизации конструкции таких устройств, так и выступать в качестве «реперных» моделей для разработки более простых инженерных методов расчета [3].

В докладе представлена математическая модель, описывающая работу металлгидридного компрессора с использованием алюминиевого каркаса для интенсификации теплообмена. Показано, что использование алюминиевого каркаса может увеличить оптимальную толщину металлгидридной засыпки в 3 раза с 10-15 до 30-40 мм, а следовательно, повысить производительность единичного модуля компрессора. Численно исследована работа металлгидридных компрессоров с оптимальной толщиной засыпки, как при использовании алюминиевого каркаса, так и без него. Показано, что при использовании алюминиевого каркаса на внешней поверхности компрессора коэффициент теплоотдачи составляет 7 кВт/(м<sup>2</sup>·К), а в случае отсутствия алюминиевого каркаса – 2 кВт/(м<sup>2</sup>·К). Получена зависимость производительности компрессоров на единицу массы от давления на выходе.

С учетом полученных результатов испытаний разработанного ранее двухступенчатого металлгидридного термосорбционного компрессора [1] и проведенных математических расчетов [3] предложены новые конструкционные и технологические подходы, которые использованы при создании компрессора с улучшенным теплообменом и средней производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч. Основные технические решения и общий вид компрессора представлены на рисунке.

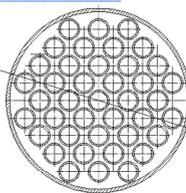
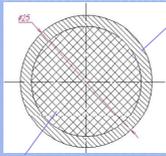
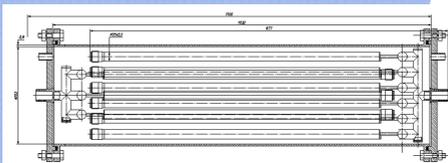
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-08-90741-мол\_рф\_нр) и ФЦП Минобрнауки (ГК № 14.516.11.0045).

**Металлогидридный термосорбционный компрессор  
производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч (ТСК-2)**

ИМС	T, °C	P <sub>абс.</sub> , атм	P <sub>дес.</sub> , атм	ИМС	T, °C	P <sub>абс.</sub> , атм	P <sub>дес.</sub> , атм
LaNi <sub>5</sub> (I ступень)	15-20	2-3		La <sub>0,25</sub> Ce <sub>0,75</sub> Ni <sub>5</sub> (II ступень)	15-20	25-30	
	140-150		40-60		140-150		180-200



Модули с металлогидридом в рубашке теплоносителя



1 – трубка,  
2 – металлогидрид с алюминиевым каркасом

**Литература**

- [1] М.С. Бочарников, Ю.Б. Яненко, Б.П. Тарасов *Альтер. энергетика и экология* (12) 18 (2012)
- [2] К.С. Smith, Т.С. Fisher *Int. Journal of Hydrogen Energy* 37 13417 (2012)
- [3] К.Б. Минко, В.И. Артемов, М.С. Бочарников, Б.П. Тарасов *Альтер. энергетика и экология* (10) 20 (2013)

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ И КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

П.В. Фурсиков, О.П. Чаркин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

тел.: (496 52) 254-01, факс: (496 52) 254-01, эл. почта: fvp@icp.ac.ru

Цель работы заключается в нахождении «точек корреляции» результатов исследований взаимодействия водорода с реальными наноструктурированными сплавами и композитами на основе легких металлов (магний, алюминий, титан) и результатов прецизионных квантовохимических расчетов, объектами которых служат малые кластеры данных металлов, в том числе и допированных другими атомами. Предполагается, что такой комбинированный подход позволит проводить целенаправленный поиск новых материалов на основе легких металлов для хранения водорода в связанном состоянии, обладающих улучшенными водород-сорбционными свойствами.

Одними из наиболее перспективных обратимых гидридообразующих материалов являются сплавы на основе магния, алюминия и титана. В случае магниевых сплавов: главный недостаток — плохая кинетика гидрирования и высокая температура дегидрирования. Принципиальным препятствием для использования гидрида алюминия в качестве обратимого сорбента водорода для практических приложений, является то, что реакция образования даже наиболее стабильной фазы  $\alpha\text{-AlH}_3$  термодинамически невыгодна при нормальных условиях. Уменьшение размеров металлических частиц сорбента водорода до нанодиапазонов способствует как снижению термодинамической стабильности (вследствие увеличения доли энергии межзеренных границ), так и ускорению процессов диффузии водорода в материалах на основе данного металла. Наноструктурирование магниевых и титановых сплавов, например, методами интенсивной пластической деформации (ИПД), а также создание на их основе композиционных материалов, позволяет устранить часть этих недостатков.

С помощью программируемой термодесорбции, изучения PCT изотерм, пошагового гидрирования поверхности компактных образцов, *in situ* рентгенофазового анализа и методов металлографии выявлены особенности взаимодействия эвтектических магниевых сплавов с водородом. Для магниевых сплавов Mg–La–Ni и Mg–Mm–Ni [1, 2] объяснено влияние модифицированной структуры на их водородсорбционные свойства. Показано, что на первой стадии взаимодействия с водородом сплава тройной эвтектики Mg–La–Ni происходит гидрогенолиз фазы интерметаллида La–Mg, при этом образование фазы  $\text{LaH}_3$  идет значительно быстрее, чем формирование фазы  $\text{MgH}_2$ . Замена лантана на мишметалл также заметно улучшает кинетику взаимодействия с водородом.

Варьированием параметров ИПД можно достичь высокодисперсной микро-структуры эвтектических сплавов и увеличить протяженность межфазных границ. Улучшение кинетики гидрирования достигается для модифицированных сплавов, имеющих субмикро- и наноразмерные кристаллиты магниевой фазы, а также присутствием фаз  $\text{LaH}_x$  и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , которые катализируют процесс диссоциации молекул  $\text{H}_2$  и способствуют более быстрой диффузии водорода.

Металл-углеродные композиты также обладают улучшенной кинетикой взаимодействия с водородом [3]. Присутствие углерода в составе композита позволяет сохранить высокую дисперсность металлических фаз, предотвращая спекаемость порошковых образцов при циклировании «изолированием» металлических частиц

порошка друг от друга и быстрой передачей тепла из-за более высокой теплопроводности. С помощью уравнения Авраами-Ерофеева и математической аппроксимации проанализированы экспериментальные кривые выделения водорода из металлгидридных и металлгидрид-углеродных композитов на основе магниевого сплава тройной эвтектики Mg–Mn–Ni. Показано, что углеродные добавки изменяют механизм процесса выделения водорода из фазы гидрида магния в композициях на основе данных сплавов при температурах  $\leq 300^\circ\text{C}$  [4].

С другой стороны, исследования гидридов легких элементов и элементарных реакций гидрирования ведутся нами также с помощью прецизионных квантово-химических расчетов. Так, в рамках теории возмущений Меллера-Плессетта рассчитаны структуры и свойства низко-лежащих изомеров элементарных и гидрированных форм допированных алюминидов с икосаэдрическим каркасом  $[\text{Al}_{12}]$  и предсказана возможность существования эндоэдральных клозо-аланов с атомами легких катионов внутри клозо-алановых и родственных дианионов  $\text{Al}_{12}\text{X}_{12}^{2-}$  [5–7]. Прецизионные (в рамках метода «связанных кластеров») расчеты структурных, энергетических и спектроскопических характеристик молекул и ионов тетрагидроборатов и тетрагидроаланатов легких неперегородных и переходных металлов [8, 9], дали хорошо соответствующие имеющимся экспериментальным данным результаты, которые могут быть рекомендованы как надежные оценки для соединений, где эксперимент отсутствует. В рамках метода функционала плотности рассчитаны [10–12] поверхности потенциальной энергии для реакции молекулы  $\text{H}_2$  с основным изомером кластеров  $\text{Al}_{12}\text{M}$ , допированными периферийными атомами C, Si, Ge и Ti. Локализованы интермедиаты и переходные состояния, рассчитаны их энергии и активационные барьеры. Найдена критическая зависимость барьеров от мультиплетности электронного состояния. Результаты квантовохимических расчетов могут способствовать более глубокому пониманию процессов, происходящих с участием водорода, на поверхности нано- и микроразмерных металллических частиц, а также каталитической роли допантов в этих процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-08-00642 и Минобрнауки (ГК № 14.740.11.1103).

## Литература

- [1] B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, D.N. Borisov, M.V. Lototsky, V.A. Yartys, A.S. Pedersen *J. Alloys Comp.* **446–447** 183 (2007)
- [2] P.V. Fursikov, D.N. Borisov, A.S. Pedersen, B.P. Tarasov *Int. J. Hydrogen Energy*. Submitted for publication.
- [3] D.N. Borisov, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov *Int. J. Hydrogen Energy*. **36** 1326 (2011)
- [4] П.В. Фурсиков, Д.Н. Борисов, Б.П. Тарасов *Изв. АН. Сер. Хим.* **9** 1816 (2011)
- [5] O.P. Charkin, N.M. Klimentko, D.O. Charkin, *et al. Inorg. Chem.* **30** 6913 (2001)
- [6] O.P. Charkin, N.M. Klimentko, Charkin D.O., Schleyer P.v.R., *et al. J. Phys. Chem. A.* **106** 11592 (2002).
- [7] O.P. Charkin, N.M. Klimentko, D.O. Charkin, *et al. Faraday Disc.* **124** 215 (2003)
- [8] О.П. Чаркин *Ж. неорг. хим.* **53** 2041 (2008)
- [9] О.П. Чаркин *Ж. неорг. хим.* **54** 1015 (2009)
- [10] О.П. Чаркин, В.К. Кочнев, Н.М. Клименко *Ж. неорг. хим.* **54** 1345 (2009)
- [11] В.К. Кочнев, О.П. Чаркин, Н.М. Клименко *Ж. неорг. Хим.* **55** 68 (2010)
- [12] O.P. Charkin, A.A. Mikhailin, N.M. Klimentko *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** 1439 (2013)

## ГЕНЕРАТОРЫ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ ДЛЯ МАЛЫХ БПЛА

В.Б. Варганов, Д.А. Солодилов.

ФГУП ГНИИХТЭОС г.Москва шоссе Энтузиастов 38

*m.495 673 63 87 varganow.viktor@yandex.ru*

Реально созданные способы хранения водорода для малых БПЛА на основе генераторов использующих сорбенты и генераторов использующих водородгенерирующие соединения имеют показатель массового содержания водорода до 4–5%. Поэтому проведение работ по созданию водородгенерирующих систем с более высоким показателем массового содержания водорода является актуальной задачей.

На основании изучения реакций получения водорода и исследования возможностей управления процессом, в качестве наиболее приемлемого водородгенерирующего соединения для генераторов водорода различной мощности является натрийборгидрид ( $\text{NaBH}_4$ ), как "оптимальный" по критерию стоимостно-потребительских свойств. Натрийборгидрид является компактной формой хранения водорода, так как в «сухом виде» содержит 10,5% водорода

Созданные фирмой HORIZONT система АЭРОПАК для БПЛА, используя в качестве водородгенерирующего соединения боргидрида натрия, имеет массового содержания водорода 5,0%.

Создание технологии обеспечивающей удельное содержание водорода более 5% потребовало решения задач очистки боргидрида натрия и наработки соответствующих катализаторов гидролиза боргидрида натрия.

Для стабильной и воспроизводимой работы автономных генераторов водорода нами выбраны катализаторы гидролиза (выделения водорода) на основе металлов платиновой группы. [1]

Проведенные на основе автоматизированного компьютерного стенда исследования позволили определить оптимальные значения параметров процесса генерации водорода и параметров аппаратного оформления для портативных генераторов водорода.

По результатам проведенных исследований было установлено, что оптимальными условиями проведения процесса получения водорода на основе реакции гидролиза боргидрида натрия, обеспечивающие максимум степени конверсии при заданной чистоте водорода, являются:

- 25% раствор  $\text{NaBH}_4$ , стабилизированный однопроцентным раствором щелочи,
- катализатор ИК-69-1/300(родиевый)
- температура гидролиза 85–90 С.

При этом определен оптимальный грансостав катализатора — 0,5–0,7мм., позволяющий обеспечить заданную скорость реакции и минимум пенообразования..

На основе полученных результатов исследований разработаны опытные образцы малогабаритных генераторов с высокой эффективностью генерирования водорода.[2, 3]

В процессе работы проведены материальные теплотехнические, конструктивные и системотехнические расчеты для выбора и конструирования экспериментального образца генератора (аккумулятора) водорода ,а также для разработки и создания блока контроля и управления заданной производительностью генери-

руемого водорода, который при этом обеспечивает режим работы генератора «по требованию».

Разработан опытный образец генератора, работающего на основе каталитического разложения боргидрида натрия и обеспечивающего генерацию водорода до 2л/мин.

Реализация технологии для производительности 1–2л/мин (мощности 200Вт) представлена генератором–сепаратором с соответствующим блоком контроля и регулирования.

Технологические параметры опытного образца генератора водорода даны в таб.№1. (В скобках даны параметры для генератора водорода обеспечивающие создание топливным элементом 500Вт. электрической мощности)

Таблица №1

1. Масса водорода — 120 гр.(300гр)
2. Объем водорода — 1340 л (3350л.)
3. Массовое содержание водорода (%) — 5,3 (6%)
4. Давление 1–4 атм.
5. Расход водорода 1–2 л/мин (3–6л/мин)
6. Время работы около 15 часов
7. Вес генератора водорода (без рабочего раствора – NaBH <sub>4</sub> ) -220г. блок регулирования расхода водорода и распределения мощности, насос, фильтр и др. монтажные материалы – 110 гр.
Вес «заряженного» генератора (вес генератора с рабочим раствором) – 2,3 кг

### **Литература:**

[1] O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina, A.G. Gentsler, E.D. Grayfer, Odegova G.V., Larichev Yu.V., Storozhenko P.A. Third International Conference “Interaction of hydrogen isotopes with structural materials – IHISM-07”. Sankt-Petersburg. Russia. July 2–7, 2007, p. 217–219

[2] П.Стороженко, В.Варганов. Д.Солодилов *Водородные источники энергии на основе гидрореагирующих и водородгенерирующих соединений*. Все материалы. Энциклопедический справочник №11.2010

[3] П.А.Стороженко, В.Б.Варганов. *Генераторы водорода на основе Mg и NaBH<sub>4</sub>*, Атомный проект , вып.№6 г.Москва 2011 г.

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СМЕШАННОМ УГЛЕРОДНО-ОКСИДНОМ НОСИТЕЛЕ

И.Н. Новомлинский, Е.Б. Михейкина, В.Е. Гутерман

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

тел.: (929) 801-8697, факс: (863) 297-5151, эл. почта: novomlinskij@rambler.ru

Композиционные наноструктурированные металлуглеродные материалы, используемые в низкотемпературных ТЭ в качестве электрокатализатора, должны удовлетворять ряду требований, согласно которым материал должен обладать высокой площадью активной поверхности, коррозионно-морфологической стабильностью, устойчивостью к агломерации и каталитическим ядам, которые обуславливают снижение площади активной поверхности.

Во время работы ТЭ происходит деградация каталитического слоя, в значительной степени связанная с «выгоранием» углеродного носителя. Следствием этого является снижение пористости, потеря электрического контакта, обусловленная отрывом наночастиц от поверхности углерода. Другим негативным явлением является испарение влаги, приводящее к обезвоживанию и ухудшению характеристик протонопроводящей мембраны.

Идея работы заключается во внесении в состав платиноуглеродного катализатора добавки оксида кремния, частицы которого могут играть роль негорючего носителя, прочно удерживающего наночастицы платины [1]. При этом электронная проводимость композита (носителя) может быть обеспечена его углеродной компонентой. Предполагается, что оксид кремния, являющийся гигроскопичным материалом, способен самовлажняться, позволяя тем самым топливному элементу работать в более высоком интервале температур [2]. Из литературных источников известно, что внесение в состав носителя некоторых оксидов может также повышать устойчивость платины к отравляющему действию СО [3].

Целью данной работы было получение различных по составу и методу приготовления платиносодержащих каталитических материалов на основе смесей углеродного и оксидного носителей. Характеристики полученных катализаторов были исследованы методами порошковой рентгенографии, термогравиметрии и циклической вольтамперометрии.

Жидкофазным методом, в рамках которого варьировались последовательность осаждения платины на носитель и формирование смешанного носителя, были получены различные виды катализаторов. В качестве углеродного компонента носителя была выбрана сажа марки ЕСР300J, обладающая высокой площадью поверхности и обеспечивающая хороший электрический контакт. Так были получены материалы, содержащие наночастицы платины со средним диаметром 6-7 нм нанесенные на микрочастицы оксида кремния и углерода. При этом один из образцов был синтезирован восстановлением гексахлорплатиновой кислоты на механической смеси оксида кремния и углерода, а другой на смеси геля кремниевой кислоты и углерода. Также исследовали образцы катализаторов, в которых платина была осаждена на оксид кремния с последующей добавкой углеродного компонента и, наоборот, - платина нанесена на углерод с последующим добавлением геля кремниевой кислоты. Для сравнения использовали Pt/C материал, синтезированный из водно-этиленгликольного раствора по стандартной методике [4].

Площадь каталитически активной поверхности оценивали по площади пиков адсорбции и десорбции водорода на циклических вольтамперограммах, получен-

ных на вращающемся дисковом электроде, углеграфитовый торец которого покрывали тонким слоем катализатора, содержащим в качестве связующего Наф-ион. Электролит 0,1М HClO<sub>4</sub>, атмосфера Ar.

Проведенные исследования показали, что добавка оксида кремния не оказывает негативного влияния на значение площади электрохимически активной поверхности платины в тех случаях, когда наночастицы платины осаждалась на смесь геля кремниевой кислоты и углерода, либо на механическую смесь сухого оксида кремния и углерода. Это свидетельствует о хорошем электрическом контакте платины с углеродным компонентом носителя в указанных материалах. Многократное циклирование таких катализаторов показало высокую стабильность их электродных характеристик (рисунок).

Низкие (по сравнению с эталонным образцом Pt/C) значения площади активной поверхности продемонстрировали материалы, в которых наночастицы платины были осаждены на гель кремниевой кислоты с последующим добавлением углеродного носителя, а также смеси Pt/C с гелем кремниевой кислоты.

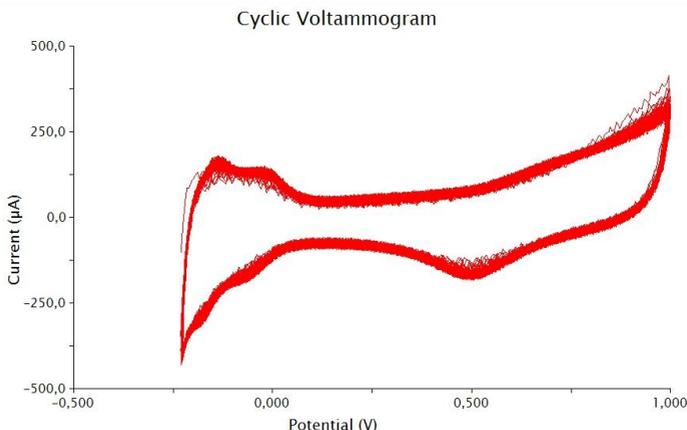


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма платины, осажденной на механическую смесь микрочастиц оксида кремния и углерода. 100 циклов.

### Литература

- [1] V. S. Bagotzky, N. V Osetrova., A. M. Standing Fuel Cells: State-of-the-Art and Major Scientific and Engineering Problems , *Russian Journal of Electrochemistry*, No.9. **39**. p. 919-934 (2003)
- [2] Tang and San Ping Jiang, Self-Assembled Pt/Mesoporous Silica-Carbon Electrocatalysts for Elevated-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Haolin J. Phys. Chem.* **112**. p. 19748–19755 (2008)
- [3] Chung-Shou Chen, Fu-Ming Pan, Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles deposited on porous TiO<sub>2</sub> supports toward methanol oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*. (2009)
- [4] А.В. Гутерман, В.П. Григорьев, В.Е. Гутерман, Е.Б. Пахомова, Ю.В. Кабиров, Синтез Pt<sub>2</sub>Ni/C и Pt<sub>2</sub>Co/C наноструктурированных катализаторов и их активность в реакции электровосстановления кислорода, *Неорганические материалы*, **45**, в.7. с 829–834 (2009)

## ВОДОРОД В УСТАНОВКАХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.В. Епифанов<sup>1</sup>, В.Д. Епифанов<sup>1</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НКТБ «Феррит», Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

тел.:8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Современные водоочистные комплексы, работающие в условиях крупных населённых пунктов и городов, включают в себя биологические этапы очистки. Эти методы применяются с целью удаления из сточных вод органических веществ, в том числе соединений азота и фосфора. При этом образуются активные илы – биоценоз бактерий и простейших организмов.

В технологическом процессе очистки сточных вод применяют системы отстойников, в которых тяжелые донные фракции отправляются на карты хранения, где осуществляется их консервация. В настоящее время, после обработки в системах осушения и брекетирувания, предполагается захоронение иловых отходов. На наш взгляд эта технология имеет явно выраженный недостаток, так как не обеспечивает безопасного хранения илов, в состав которых могут входить болезнетворные микробы, способные вновь обрести активность при попадании в благоприятные для себя условия.

Нами предлагается иной вариант использования этих илов, а именно: переработка их в топливо для газогенераторных установок.

Верхняя часть объёма отстойника представляет собой мелкодисперсную систему, в состав которой входят и живые микроорганизмы. Для очистки воды от этих фракций предлагается использовать флотационные установки. Образовавшаяся в результате пена (частицы и водород) транспортируются в систему пиролизной переработки, где в процессе термического разложения, в отсутствие кислорода, происходит образование высококалорийного топлива. При этом появляется возможность получить дешёвую тепловую и электрическую энергию, а продукты сгорания (пеплы) использовать в качестве удобрения для раскисления почвы.

Оставшийся объём подвергается дальнейшей обработке вплоть до окончательного обеззараживания воды чистым кислородом, получаемым электролитическим способом.

## ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ КАЛИКСАРЕНОВ

Л.В. Шмыглева, Е.А. Сангинов, Ю.А. Добровольский

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка  
тел: (496) 522-1657, факс: (496) 522-1657, эл. почта: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

Поиску новых твердых электролитов с высокой протонной проводимостью при низких температурах уделяется значительное внимание во всем мире, этой теме посвящено значительное количество публикаций. Особую важность представляет создание полимерных мембран с эффективным протонным транспортом. Это связано с возможностью практического применения таких материалов в электрохимических устройствах различного типа [1]. Количество исследований в области низкомолекулярных протонных проводников, в том числе и кристаллических, значительно меньше. Существует класс соединений – каликсаренов, имеющих слоистую структуру, в которых жесткие фрагменты органического остова чередуются со слоями, образованными протонгенерирующими группами, окруженными значительным количеством кристаллизационной воды [2]. Недавно нами было показано [3], что в подобных соединениях реализуется эффективный ионный перенос, приводящий к получению веществ с рекордной протонной проводимостью.

В работе было изучено влияние заместителей и количества ареновых фрагментов каликсарена на его протонпроводящие свойства на примере гидроксикаликс(4, 6) арен-*para*-сульфо кислоты, 2-этокси-2-оксоэтоксикаликс(4) арен-*para*-сульфо кислоты и каликс(4)арен-*para*-фосфоново кислоты (рис. 1). Отличительной особенностью каликсаренов является образование 2D слоистых планарных структур, состоящих из бислоев каликсаренов и молекулы воды. Эти материалы перспективны с точки зрения возникновения в них эффективного протонного переноса.

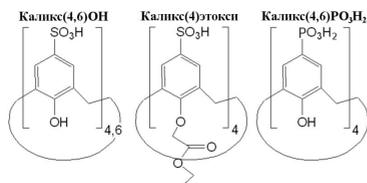


Рис. 1. Структура исследуемых соединений.

Для соединения каликс(4)ОН наблюдается как минимум два стабильных гидрата: 3÷4 молекулы воды при влажности 10÷32 отн. % и 8 – при влажности 43÷65 отн. % (рис. 4). Дальнейшее увлажнение приводит к линейному росту количества воды до ~20 молекул при 85 отн. %. Количество молекул воды подтверждено данными СТА (рис. 2).

Квантово-химическое моделирование показало, что среди кристаллов с  $n = 6-16$  наиболее стабилен кристалл с  $n = 8$ . Рассчитанные параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла каликс(4)ОН· $8H_2O$  равны 11.72, 11.72 и 13.73, соответственно.

Наличие нескольких гидратов также подтверждается видом ИК-спектров и дифрактограмм. Увеличение слоя кристаллизационной воды при увлажнении подтверждается и квантово-химическими расчетами: добавление воды в количестве, кратном 4 (в ряду  $n = 8, 12, 16$ ), приводит к увеличению толщины слоя кристаллизационной воды - расстояние увеличивается в ряду на 0,6 Å. Энергия адсорбции сверхстехиометрической молекулы воды на поверхность равна 0,6 эВ, что на 0,1 эВ меньше, чем значение, полученное для отдельной молекулы.

Термогравиметрический анализ изученных соединений показал, что полная дегидратация соединений происходит при нагревании выше 100 °С. Плавление кислот с разложением аниона происходит при нагревании выше 250 °С с выделением оксидов серы.

Удельная протонная проводимость исследуемых каликсарен-сульфокислот достигает значений  $10^{-1}$  См·см<sup>-1</sup> при влажности 85 отн. % (рис. 3). Полученные значения протонной проводимости исследованных систем сопоставимы, а в некоторых случаях и превосходят проводимость известных твердых протонных проводников (например, мембраны Нафийон®).

В результате квантово-химического моделирования каликс(4)ОН было показано, что протонный перенос осуществляется как по поверхности кристалла, так и по объему по эстафетному механизму с рассчитанным значением барьера протонной миграции  $\sim 0.2$  эВ при  $n = 12$ .

Исследование температурных зависимостей проводимости при различных влажностях показало, что энергия активации проводимости снижается с ростом влажности окружающей среды и, соответственно, с увеличением гидратации каликс(п)аренсульфокислот до 0.1 эВ при влажности 85 отн. %. Было показано, что значение энергии активации каликс(4)ОН меняется ступенчато с изменением степени гидратации.

При этом температурные зависимости протонной проводимости носят в координатах Аррениуса линейный характер. Отсутствие перегиба при переходе в область отрицательных температур говорит о том, что данные соединения не претерпевают фазовых переходов в диапазоне температур от -80 до +80 °С.

Низкая гигроскопичность каликс(4)РО<sub>3</sub>Н<sub>2</sub> (2 молекулы воды при влажности 75 отн. %) Выделение сверхстехиометрической воды происходит при температуре 71 °С. Значение протонной проводимости при влажности окружающей среды 100 отн.% достигает значения  $4 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>. Заметная проводимость в сухой атмосфере появляется при температуре 160 °С и составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>.

### Литература

- [1] Ю.А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лаффит, Н.М. Беломоина, А.Л. Русанов, Д.Ю. Лихачев *Электрохимия* **43** 515 (2007)
- [2] И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов *Успехи химии* **72** 1190 (2003)
- [3] А.В. Писарева, Р.В. Писарев, А.И. Карелин, Л.В. Шмыглева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов, С.Е. Соловьева, Ю.А. Добровольский, С.М. Алдошин *Изв. РАН, Сер. хим.* **8** 1877 (2012)

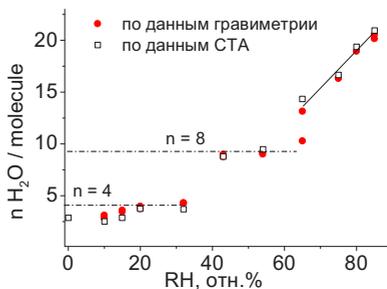


Рис. 2. Зависимость количества молекул воды на молекулу каликсарена от влажности ( $t = 25$  °С).

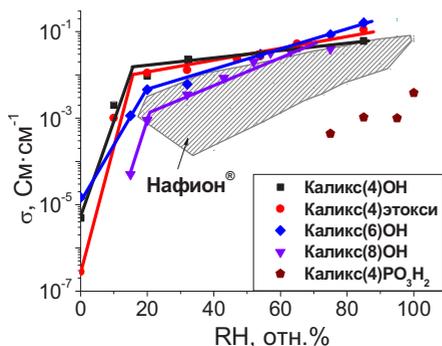


Рис. 3. Зависимость удельной протонной проводимости ( $t = 25$  °С) каликсарен сульфои кислот от влажности.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> НА ИХ ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

Л.В. Шмыглева, Ю.А. Добровольский

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка  
 тел: (496) 522-1657, факс: (496) 522-1657, эл. почта: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

С начала 90-х гг., т.е. с момента открытия метода получения фуллерена в больших количествах, «фуллереновой лихорадкой» охвачены такие далекие друг от друга области, как астрономия и органическая химия, физика твердого тела и медицинская биология, неорганическая химия и геология. К настоящему времени общее количество публикаций, посвященных фуллеренам и их производным, превысило 23 тысячи. Благодаря своей необычной молекулярной симметрии фуллерены и их производные обладают интересными фотонными, электронными, сверхпроводящими, магнитными и медико-биологическими свойствами. Особую актуальность в последнее время приобрели синтез и исследование производных фуллерена C<sub>60</sub>, содержащих протон генерирующие группы. В качестве источника протона в таких соединениях могут выступать различные функциональные группы (-OH, -SO<sub>3</sub>H и -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы фуллерен-прекурсора, методики синтеза (в частности, обработка соляной кислотой) и природы протонгенерирующих групп и их количества на протонную проводимость различных протонпроводящих производных фуллерена C<sub>60</sub> (табл. 1). Такие структуры являются весьма интересными модельными системами для изучения соединений, обладающих 3D каналами проводимости.

Таблица 1. Исследуемые производные фуллерена C<sub>60</sub>.

Обозн.	Соединение	Синтез
<b>Cl<sub>28</sub>Li</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>28</sub>	C <sub>60</sub> Cl <sub>28</sub> +LiOH
<b>Cl<sub>28</sub>Na</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>28</sub>	C <sub>60</sub> Cl <sub>28</sub> +NaOH
<b>Cl<sub>28</sub>K</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>28</sub>	C <sub>60</sub> Cl <sub>28</sub> +KOH
<b>F<sub>36</sub>K</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>36</sub>	C <sub>60</sub> F <sub>36</sub> +KOH
<b>F<sub>48</sub>K</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>48</sub>	C <sub>60</sub> F <sub>48</sub> +KOH
<b>F<sub>36</sub>Kk</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>36</sub>	C <sub>60</sub> F <sub>36</sub> +KOH+HCl
<b>F<sub>48</sub>Kk</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>48</sub>	C <sub>60</sub> F <sub>48</sub> +KOH +HCl
<b>Cl<sub>24</sub>Kk</b>	C <sub>60</sub> (OH) <sub>24</sub>	C <sub>60</sub> Cl <sub>24</sub> +KOH+HCl
<b>1SO<sub>3</sub>H</b>	C <sub>60</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>n</sub> (OH) <sub>z</sub> n~1.5 и z=24	–
<b>2SO<sub>3</sub>H</b>	C <sub>60</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>n</sub> (OH) <sub>z</sub> n~1 и z=5.8	–
<b>3SO<sub>3</sub>H</b>	C <sub>60</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>n</sub> (OH) <sub>z</sub> n~2 и z=21	–
<b>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub></b>	C <sub>60</sub> H(PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	по реак. Арбузова

\* по данным ДСК.

Исследуемые соединения стабильны в диапазоне влажности 0–80 отн. %. Полная потеря воды фуллеренолами происходит при температурах 75÷120 °С, а для производных, содержащих -SO<sub>3</sub>H и -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, полное удаление воды происходит при нагревании выше 200 °С.

Все исследуемые фуллеренолы обладают протонной проводимостью 10<sup>-3</sup>÷10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup> при влажности 75 отн. % (E<sub>a</sub> = 0.3 эВ) и имеют весьма низкие значения в сухой атмосфере (4·10<sup>-9</sup> – 2·10<sup>-7</sup> См·см<sup>-1</sup>). Зависимость протонной проводимости от влажности носит степенной характер (рис. 1), удовлетворяющий уравнению: lg

$\sigma = a + b \cdot RH$ . Параметры  $a$  и  $b$  приведены в таблице 3. Изменение природы щелочного металла, фуллерен-прекурсора, а также последующая обработка образцов фуллеренолов в солевой форме раствором соляной кислоты не приводит к значительной перемене в характере протонной проводимости. Однако увеличение количества гидроксильных групп оказывает большое влияние на значение протонной проводимости.

Наличие в фуллереноле таких функциональных групп как  $-\text{SO}_3\text{H}$  увеличивает протонную проводимость: содержание сульфогрупп в количестве 1÷2 на два порядка выше несulfированных фуллеренолов, достигая  $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при влажности 80 отн. % ( $E_a = 0.2 \text{ эВ}$ ). Зависимость протонной проводимости sulfированных фуллеренолов от влажности носит также степенной характер. Низкое содержание  $-\text{OH}$  групп приводит к снижению протонной проводимости (рис. 10, образец  $3\text{SO}_3\text{H}$ ).

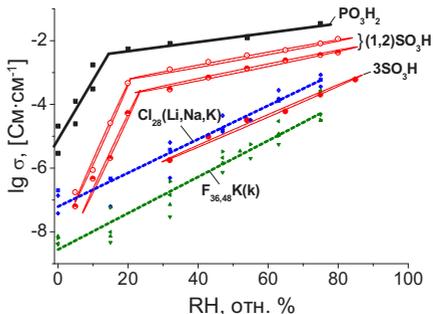


Рис. 1. Зависимость проводимости производных фуллерена  $\text{C}_{60}$  от влажности при  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Наибольшим значением удельной протонной проводимости среди исследованных производных фуллерена обладает фуллеренпентафосфоновая кислота ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при влажности 75 отн.%,  $E_a = 0.2 \text{ эВ}$ ). Относительно высокое значение проводимости ( $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) достигается уже в сухой атмосфере. Зависимость протонной проводимости схожа по характеру с sulfированными фуллеренолами (рис. 10, табл. 3).

Предложены модели протонной проводимости протонпроводящих производных фуллерена  $\text{C}_{60}$  на основе проводимости случайной сетки Миллера-Абрахамса и теории перколяции.

Таким образом, протонная проводимость фуллеренолов не зависит от природы фуллерен-прекурсора и гидроксидов, обработки соляной кислотой. Огромную роль в транспорте протонов играет природа протон генерирующих групп:  $\text{PO}_3\text{H}_2$  ( $\sigma_{75\%} = 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_a = 0.2 \text{ эВ}$ )  $>$   $\text{SO}_3\text{H}$  ( $\sigma_{85\%} = 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_a = 0.2 \text{ эВ}$ )  $>$   $\text{OH}$  ( $\sigma_{75\%} = 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_a = 0.3 \text{ эВ}$ ).

## СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КАТОДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Бельмесов<sup>1</sup>, А.В. Левченко<sup>1</sup>, Е.В. Герасимова<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

тел: (496-52) 2-58-69, факс: (496-52) 2-16-57, эл. почта: belmesovaa@mail.ru

Разработка и исследование катодных катализаторов для топливных элементов (ТЭ) является очень важной задачей. Основной проблемой электрокатализаторов в катодной области, приводящей к значительному снижению ресурса работы топливного элемента, является их деградация, в первую очередь окислительная. Известно, что тип носителя оказывает значительное влияние на стабильность электрокатализатора к окислительной деградации в катодной области топливного элемента. Однако систематических исследований по сопоставлению катализаторов с носителями различного в условиях работы катода ТЭ фактически не проводилось.

Целью данной работы было исследование в одних условиях ряда электрокатализаторов в катодной области топливного элемента. Исследования проводились в жидкостной трехэлектродной ячейке, моделирующей катод топливного элемента. Исследовалась как каталитическая активность, так и устойчивость к окислительной деградации по методике ускоренного состаривания катализаторов. В работе использовалась циклическая вольтамперометрия, амперометрия и потенциометрия. В качестве исследуемых материалов использовались катализаторы на основе платины нанесенной на носителя различного типа (углеродные наноматериалы, оксиды и композиционные материалы на их основе), кроме того варьировалось содержание платины на носителе и способ синтеза катализаторов.

Показано, что электрокатализаторы на основе платинированных углеродных материалов близки по каталитической активности. Основное влияние на каталитическую активность оказывает содержание платины и способ ее нанесения. Окислительная деградация образцов каталитических материалов с углеродным носителем привела к снижению мощности на 75–94 % от исходной. Большую стабильность показали образцы на основе платинированных волокон LG, на которых наблюдалось снижение мощности на 30–65 %, однако исходная каталитическая активность этих материалов была ниже чем в случае использования других углеродных материалов.

Обнаружено, что композиционные электрокаталитические материалы на основе углеродных нанотрубок и платинированных оксидов имеют каталитическую активность, сравнимую с классическими катализаторами на основе Pt/C, и более устойчивы к окислительной деградации (остаточная мощность 40–60%).

## ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН НАФИОН, ДОПИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Р.Р. Каюмов, Л.В. Шмыглева, Е.А. Сангинов, А.Е. Укше, Ю.А. Добровольский  
Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка  
тел: (496) 522-1657, факс: (496) 522-1657, эл. почта: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

Протонпроводящие полимеры являются основным компонентом средне- и низкотемпературных топливных элементов (ТЭ). Поэтому разработка протонных полимерных проводников с улучшенными свойствами является ключевой для прогресса в области ТЭ. Сегодня в составе коммерческих ТЭ наиболее используемыми являются мембраны Нафийон фирмы Du Pont. Основными их преимуществами являются химическая и термическая стабильность, высокая протонная проводимость и прочностные характеристики. Однако, они перестают работать при температуре ниже точки фазового перехода ( $-13^{\circ}\text{C}$  для 100%-ной влажности, при малом содержании воды температура ниже), что ограничивает возможные применения ТЭ.

Перспективным путём совершенствования протонпроводящих полимеров является их допирование неорганическими добавками. В рамках такого подхода были изучены транспортные свойства мембран Нафийон, в том числе в отрицательной области температур, допированных неорганическими кислотами.

Экспонирование мембран Нафийон в водных растворах кислот приводит к введению кислоты в полимерную матрицу. Равновесная концентрация допирующей примеси в мембране достигается менее чем за 5 часов. Количество кислоты вводится пропорционально концентрации раствора и практически не зависит от её природы. Таким образом, для 0,5 М растворов содержание кислоты в мембране составляет около 0,1–0,2 ммоль кислоты на грамм сухой мембраны; для 5 М растворов эти значения достигают 1,8–1,9 ммоль/г.

Введение кислот в мембрану приводит к значительному увеличению ее протонной проводимости. Наибольший эффект наблюдается для мембраны, допированной 5 М раствором хлорной кислоты, проводимость допированной мембраны при комнатной температуре примерно в 3,4 раза выше, чем проводимость исходной, при той же влажности (~60 отн.%). Значение протонной проводимости коррелирует с силой кислот при малом содержании допанта: мембраны с  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеют проводимость выше, чем с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рис.1, табл.1). Важно, что температурные зависимости протонной проводимости мембран, допированных 5 М растворами кислот, носят нернстовский характер в интервале от  $+50$  до  $-80^{\circ}\text{C}$  (рис.1 а), что говорит об отсутствии фазового перехода. Энергии активации проводимости допированных мембран лежат в пределах  $0.14 \pm 0.27$  эВ.

*Таблица 1. Температуры фазовых переходов, проводимость и энергии активации допированных мембран.*

Допант	$T_{\text{фп}}, ^{\circ}\text{C}$	$\sigma, \text{См/см}, 30^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{эВ}$	
			выше $T_{\text{фп}}$	ниже $T_{\text{фп}}$
$\text{HClO}_4$ (0.5 М)	-42	0.15	0.234	0.331
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5 М)	-22	0.13	0.247	0.419
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (0.5 М)	-22	0.013	0.383	0.678
$\text{HClO}_4$ (5 М)	< -80	0.076	0.266	
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (5 М)	< -80	0.025	0.140	

$\text{H}_3\text{PO}_4$ (5 M)	< -80	0.094	0.194
-------------------------------	-------	-------	-------

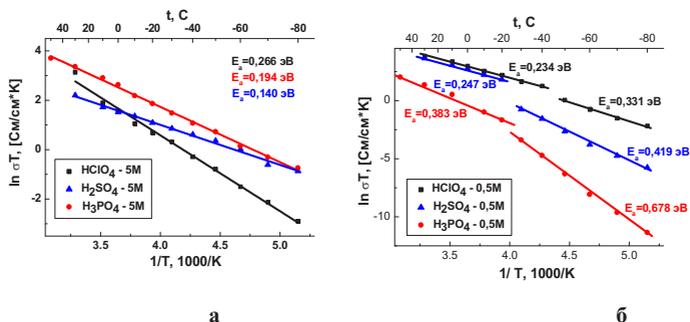


Рис.1. Температурные зависимости протонной проводимости мембран Нафлон, допированных 5М (а) и 0,5М (б) растворами неорганических кислот.

Однако при уменьшении концентрации кислоты до 0,5 М в области отрицательных температур для всех исследованных мембран наблюдается фазовый переход (рис. 1б). Температура фазового перехода зависит от допанта, но во всех случаях значительно ниже, чем у исходной мембраны. Значения энергий активации ниже фазового перехода увеличиваются почти в 2 раза. Температуры фазовых переходов в мембранах находятся намного ниже температур замерзания соответствующих растворов кислот.

Таким образом, допирование мембран неорганическими кислотами приводит к увеличению протонной проводимости за счет увеличения концентрации носителей. Так увеличение концентрации кислоты в 10 раз приводит к росту проводимости примерно на порядок. При этом увеличение концентрации исходного раствора кислоты ведет к сдвигу температуры фазового перехода в область более низких значений (ниже  $-80^{\circ}\text{C}$  для 5М растворов).

### Литература

- [1] M. Cappadonia, J. W. Erning, U. Stimming *J. Electroanal. Chem.* **376** 189 (1994)



**Секция В.**

## **ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА**



# ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Т.Л. Кулова<sup>1</sup>, А.М. Скудин<sup>1</sup>, А.А. Мироненко<sup>2</sup>, А.С. Рудый<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

<sup>2</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

эл. почта: tkulova@mail.ru

Дальнейшее развитие литий-ионных аккумуляторов связано с синтезом новых катодных и анодных материалов [1]. Среди новых материалов отрицательного электрода наиболее перспективным с точки зрения достижения наибольшей удельной емкости являются материалы на основе кремния. Однако успешному практическому использованию кремниевых анодов мешает их недостаточная циклируемость. Результаты последних исследований показывают, что наиболее стабильными при циклировании являются композиты на основе кремния, кислорода и алюминия. Такие электроды, приготовленные методом магнетронного напыления, имеют особую столбчатую морфологию. При толщине кремниевого композита около 2 мкм такие электроды, в зависимости от соотношения толщин кремния и алюминия, показывают удельную емкость от 2400 до 2800 мАч/г (от 0.7 до 1 мА/см<sup>2</sup>) практически без потери обратимой емкости в течение 100 циклов. На рис.1 представлены результаты гальваностатического циклирования кремнийсодержащего композита, а на рис.2 и 3 — результаты исследования скола кремнийсодержащего композита на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения SUPRA 40. Светлые полосы на рис. 2 и 3 соответствуют участкам обогащенным алюминием.

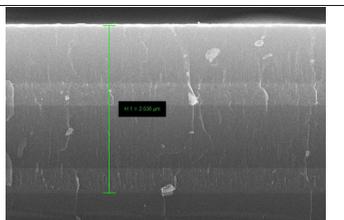
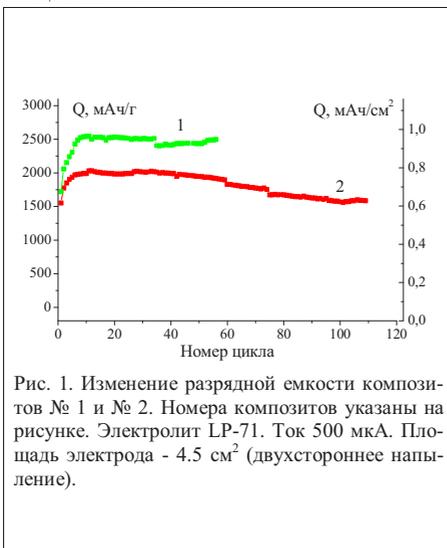


Рис. 2. Изображение среза композита № 1

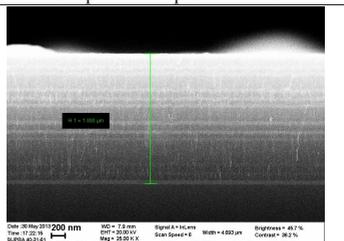


Рис. 3. Изображение среза композита № 2

## Литература

[1] Т.Л. Кулова *Электрохимия* 49 3 (2013)

## КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: $\text{LiCoO}_2$

В.С. Горшков<sup>1</sup>, А.С. Семенова<sup>2</sup>, Д.Г. Келлерман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО Элионт, Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

тел: (343) 345-0127, эл. почта: vgorshkov@eliont.ru

Прогресс в развитии электроники и даже само появление современных «гаджетов» стали возможны в первую очередь в результате появления ЛИА и последующего резкого повышения их энергетической ёмкости.

Основным катодным материалом для ЛИА портативной электронной техники сейчас является кобальтат лития (LCO), доля которого на рынке составляет 34,3 % (2011). Открытие этого материала [1] и предшествовавшее открытие обратимой интеркаляции лития в графит, позволило компании Sony в 1991 году разработать первую коммерческую литий-ионную батарею. Кобальтату лития посвящена обширнейшая научная литература, не полностью востребованная практиками. В настоящее время ЛИА для портативной электроники — это продукт массового производства с довольно низкой прибыльностью (2–12 % в 2011 г.) и поэтому производители нуждаются в сырье гарантированного уровня. Для производства ЛИА OEM-потребитель должен иметь чёткие критерии качества материала, но часто он получает только краткую спецификацию, не вполне отражающую целевые свойства партии, тем более что многие производители по экономическим причинам имеют очень ограниченные возможности для контроля произведённых материалов. Прямое электрохимическое тестирование катодного материала – это очень трудоёмкая, затратная и длительная процедура. Очевидно, что хорошие результаты электрохимических исследований – условие для дальнейшего использования, но отрицательные результаты такого тестирования могут быть следствием методических проблем, но не обязательно плохого качества материала. Развитая система входного контроля материалов (как и выходного, не рассматриваемого здесь), отличающая «брендовых» производителей от «массовых», является существенным вкладом в результирующую стоимость продукции и снижает прибыльность производства.

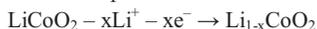
Существующие методы входного контроля, при всём их разнообразии, связанном с практикой конкретного производителя, опираются в первую очередь на результаты рентгеноструктурного (подтверждение основной гексагональной структуры LCO и наличие кристаллических примесей) и химического анализов (содержание основных компонентов и наличие примесей). Данные по размеру частиц и удельной поверхности, присутствующие во всех спецификациях рассматриваемых нами, полезны скорее для технологии нанесения материала на подложку, чем для подтверждения целевых свойств. SEM изображения LCO имеют малую прикладную ценность. Данные об электрохимической ёмкости первых циклов немного говорят о перспективах циклируемости.

Фундаментальными исследованиями выявлены важные корреляции между структурными, спектральными [2] и магнитными свойствами [3] LCO, крайне чувствительными ко всем типам дефектности [4], и его эл-хим. Характеристиками [5]. Поэтому стоит рассмотреть массив физико-химических методов, которые могут быть более информативными, чем традиционные.

Кобальтат лития имеет ромбоэдрическую структуру с пр. гр.  $R\bar{3}m:H$  (в гексагональной установке). Упорядочение ионов лития и кобальта можно вывести из ис-

ходной кубической решётки типа NaCl. Особенностью кобальтата лития является существование метастабильной низкотемпературной фазы LT-LiCoO<sub>2</sub> типа шпинели [6] с пространственной группой *Fd3m*. Эта структура появляется первой при низких температурах синтеза и исчезает при температурах выше 600-700 °С. Низкотемпературная форма кобальтата лития электрохимически активна, но очень быстро деградирует при циклировании. Особенностью этой структуры является практическое совпадение рентгеновских спектров с основной структурой (различие не всегда фиксируется в рутинных спектрах). Поэтому часто гексагональную форму (называемую HT-LiCoO<sub>2</sub>), определяют только по соотношению параметров решётки *c/a*, рассчитанных в гексагональном представлении, поскольку эта величина у двух модификаций кобальтата лития разная (4,990 и 4,915 соответственно).

Реакция заряда кобальтата лития может быть записана следующим образом:



Обратимость этой реакции резко ухудшается при  $x > 0,5$ , поэтому циклирование ограничивают составом Li<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> (140 мА·час/г). Наряду с практическими удельной ёмкостью и удельной энергией, важнейшей характеристикой является циклируемость. Можно выделить две основные группы причин, приводящих к потере ёмкости. В ходе циклирования происходят необратимые процессы в структуре электрода, и частицы материала исключаются из активного участия в заряде-разряде. Дегградация материалов на микроуровне приводит к появлению второй, неактивной фазы. Относительная устойчивость деинтеркалированной фазы обусловлена только тем, что процесс фазового перехода в более устойчивую «заморожен» при н.у. Образовавшиеся в ходе её распада разупорядоченные области служат «зародышами» второй фазы и растут по мере циклирования материала, все значительно уменьшая долю электрохимически активного материала [7]. Наличие дефектов кристаллической структуры в исходном материале ускоряет этот процесс. Следовательно, **скорость деградации электродного материала существенно зависит от его исходной дефектности**, выявление которой возможно только с помощью физико-химических исследований. Такие методы в последние годы стали гораздо более доступными и могут использоваться для аттестации LCO.

Результаты исследований современных замещённых аналогов LCO [8] позволяют распространить эти методы и на новый класс материалов.

## Литература

- [1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough *Mater. Res. Bull.* **15** 783 (1980)
- [2] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, St. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov *Solid State Comm.* **99** 4 221 (1996)
- [3] В.С. Горшков, Д.Г. Келлерман, В.В. Карелина *ЖФХ* **73** 6 1041 (1999)
- [4] S. Levasseur, M. Menetrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, C. Delmas *Chem. Mater.* **15** 348 (2003)
- [5] P. Novak, E. Shembel, D. Kellerman, V. Gorshkov, O. Volkov, N. Globa, R. Apostolova *LIBD-2001 Extended abstracts* **64** (2001).
- [6] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David, S. Hull *Mater. Res. Bull.* **27** 3 327 (1992)
- [7] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang *J. Electrochem. Soc.* **146** 2 473 (1999)
- [8] Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, В.В. Каичев, Д.Г. Келлерман *Электрохимия* **44** 5 587 (2008)

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЬ-СОЛЬВАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО ПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

Н.И. Глоба, В.А. Сирош

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

*gnl-n@ukr.net*

Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) — один из наиболее эффективных электродных материалов литиевых источников тока, который вызывает значительный интерес с точки зрения повышения его эксплуатационных характеристик в процессе гальваностатического циклирования. Одним из ключевых вопросов при исследовании циклических характеристик пирита является взаимосвязь между потерей емкости и составом электролита. Наиболее устойчивые удельные характеристики при циклировании ячеек  $\text{Li-FeS}_2$  получены в полимерных электролитах, работающих в интервале температур 120–140°C. При циклировании пирита в электролитах, содержащих апротонный растворитель или смесь растворителей с одной из известных литиевых солей, удельная емкость пирита в процессе циклирования снижается. Этот процесс обусловлен образованием в качестве конечного продукта разряда — дисульфида лития, который является одним из продуктов, участвующим в заряде, в процессе которого образование исходного  $\text{FeS}_2$  не является характерным и окисление протекает с образованием различных форм полисульфидов. Природа аниона литиевой соли также как и природа апротонного растворителя существенно влияет на стабильность удельной емкости образующихся серосодержащих продуктов. Механизм ассоциации полисульфидов лития зависит от природы аниона литиевой соли и ее концентрация. Поэтому можно предположить, что растворимость полисульфидов лития (как продуктов заряда и разряда пирита) в концентрированных и разбавленных растворах литиевых солей будет существенно отличаться, и это в свою очередь отразится на устойчивости удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в процессе циклирования. Кроме того использование традиционных растворов электролитов ограничивается относительно малым интервалом температур. Исследование электрохимических характеристик  $\text{FeS}_2$  в более широком интервале температур может быть осуществлено с использованием растворов соль-сольватов.

В докладе представлены результаты гальваностатического циклирования  $\text{FeS}_2$  в соль-сольватных электролитах, включающих апротонный растворитель, выбранный из класса линейных эфиров, карбонатов или ацетатов и соль лития  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  интервале температур (25–70) °C.

В качестве объекта исследований был использован природный пирит ( $\text{FeS}_2$ ) с размером частиц менее 40 мкм. Кристаллический  $\text{FeS}_2$  измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Полученный порошок смешивали с ацетиленовой сажой и связующим-Ф42Л при массовом соотношении компонентов: 50:35:15. Электрохимические исследования проводили в макетах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала колебалась от 3,5 мг до 5,0 мг.

Составы исследуемых электролитов и их удельная электропроводность при температуре 25°C и 60°C представлены в таблице 1.

Проведенные исследования циклических характеристик  $\text{FeS}_2$  в соль-сольватных электролитах показало, что природа апротонного растворителя, концентрация и природа соли лития, а также температура и плотность тока суще-

ственно влияют на удельную емкость (Q) FeS<sub>2</sub> как на первом цикле, так и в процессе циклирования. В соль-сolvатных электролитах наиболее стабильные удельные характеристики в процессе циклирования в условиях комнатных температур получены в растворах ДМК. Стабильность удельной емкости в зависимости от природы аниона литиевой соли уменьшается в ряду LiImid > LiClO<sub>4</sub> > LiBF<sub>4</sub> (концентрация соли в составе электролита – 0.33 мольные доли).

Таблица 1. Характеристики используемых соль-сolvатных электролитов

Наименование апротонного растворителя	Соль лития	Концентрация соли, мольные доли, ( м.д.)	Удельная электропроводность, мСм/см	
			20° С	60° С
МГ (моноглим)	LiImid	0,33	3,08	10,1
ДГ (диглим)	LiImid	0,20	7,52	14,83
ДГ (диглим)	LiImid	0,44	0,43	2,42
ПЕГ (м.м. 200) (диметиловый эфир полиэтиленгликоля)	LiImid	0,44	0,42	2,25
ТГ (тетраглим)	LiImid	0,18	2,7	6,6
ТГ (тетраглим)	LiImid	0,50	1,65	6,8
ДМК (диметилкарбонат)	LiBF <sub>4</sub>	0.33	1,65	3.60
ДМК	LiClO <sub>4</sub>	0.33	1.44	4.42
ДМК	LiImid	0.33	1.17	3.50
ЭАЦ (Этилацетат)	LiClO <sub>4</sub>	0.33	2.90	5.86

Удельная емкость FeS<sub>2</sub> на первом цикле изменяется в обратной последовательности и максимальна в растворе с LiBF<sub>4</sub>.

В электролитах на основе глимовых растворителе Q изменяется в ряду МГ>ТГ>ДГ, что может быть обусловлено соответствующим изменением удельной электропроводности растворов, которая уменьшается в аналогичной последовательности. Увеличение температуры ведет к росту электропроводности и разрядной емкости пирита, как на первом цикле, так и при циклировании. При температуре 60 °С значения удельной емкости FeS<sub>2</sub> на первом цикле разряда в электролитах состава ДГ-0,44 м.д. LiImid и ТГ-0,5м.д. LiImid становятся близкими к теоретическим значениям и при циклировании составляет примерно 600–500 мАч/г. Показано, что ход кривых НРЦ при разряде FeS<sub>2</sub> для разбавленных и соль-сolvатных электролитов отличается, что особенно проявляется в ходе циклирования.

Методом электронной микроскопии и электронного микроанализа показано, что после циклирования, как в разбавленных, так и соль-сolvатных электролитах наблюдаются существенные изменения как в морфологии поверхности, так и составе электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.

# НАНОРАЗМЕРНЫЙ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

В.В. Косилов<sup>1</sup>, С.И. Чернухин<sup>1</sup>, И.В. Романова<sup>2</sup>, С.А. Кириллов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев

тел: (044) 424-3572, (044) 423-1516, эл. почта: kir@i.kiev.ua

Создание литий-ионных аккумуляторов высокой мощности часто связывают с получением электродных материалов в наноразмерной форме [1]. Одним из приемов синтеза  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является модифицированный цитратный метод, который позволяет получать прекурсоры с гомогенным распределением компонентов на молекулярном уровне [2]. При пиролизе прекурсора на основе углеродсодержащих соединений в инертной атмосфере выделяющийся углерод образует покрытие на наноразмерных продуктах разложения, не давая им укрупняться. Во время последующего отжига на воздухе при температурах 700–1000 °С происходит выгорание углерода и формирование наноразмерных материалов с узким распределением частиц по размеру. Этот метод уже применен нами при синтезе наноразмерных материалов, перспективных в качестве катодов для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности [3, 4].

Целью настоящего сообщения является изложение результатов физико-химического и электрохимического исследования наноразмерного  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , синтезированного модифицированным цитратным методом. Термическую обработку прекурсора проводили в два этапа: пиролиз нагревом до 400 °С в токе аргона, а затем отжиг на воздухе в течение 18 часов при 800 °С. Рентгенофазовый анализ (ДРОН-2М) свидетельствует об образовании кубической шпинели с незначительной примесью моноклинного  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (рис. 1). Расчет среднего размера кристаллитов по Шерреру дал значения 19-21 нм. Результаты порометрии (Nova, Quantachrome) показали удельную поверхность по БЭТ ~ 3,6 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,03 см<sup>3</sup>/г, радиус пор 17 нм (рис. 2). Подобное соотношение между данными рентгенофазового анализа и порометрии свидетельствует о том, что частицы материала представляют собой отдельные кристаллиты.

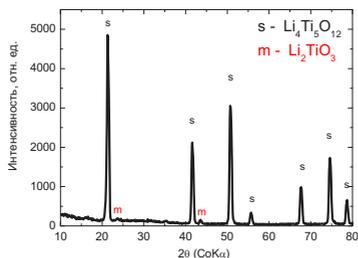


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образца  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

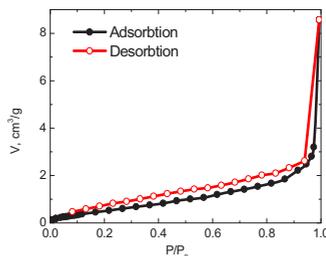


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных макетах пугвичного типа с литиевым вспомогательным и электродом сравнения. Рабочие электроды изготавливали нанесением суспензии 81%  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  + 5% SFG-6 + 6%

Super P +8% PVdF в N-метилпирролидоне на алюминиевую фольгу. Суспензию готовили смешением компонентов с использованием высокооборотной мешалки и ультразвуковой обработки. Electrodes were pressed with a pressure of 12,5 kN/cm<sup>2</sup> to a porosity of the electrode of about 30 %. The thickness of the electrode layer was about 21 μm at the amount of electrode mass 4 mg/cm<sup>2</sup>. Working half-cells were dried under vacuum at 115–120 °C during the night. As an electrolyte, 1M LiPF<sub>6</sub> in a mixture of EC+DMC (1:1). Electrochemical measurements were conducted on an automatic stand in potentiodynamic, galvanostatic and combined (CCCV) modes. The potential range was from 3,0 V to 1,0 V.

Форма разрядной кривой для полученного материала (рис. 3) характерна для интеркалирования-деинтеркалирования иона лития в структуру кубической шпинели Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. При токе 0,1С емкость составляет около 150 мА·ч/г. Кулоновская эффективность при циклировании близка к 100 %. При увеличении разрядных токов от 0,017 А/г до 8,75 А/г (50С) разрядная емкость изменяется от 150 мА·ч/г до 34 мА·ч/г (рис. 4). Важно отметить, что после проведения повторного циклирования при малых токах значения емкости возвращаются к исходным величинам.

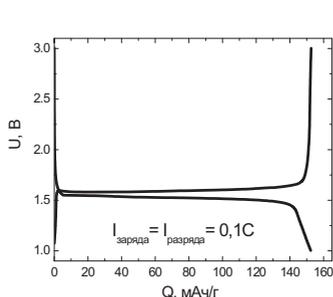


Рис. 3. Зарядно-разрядная характеристика электрода

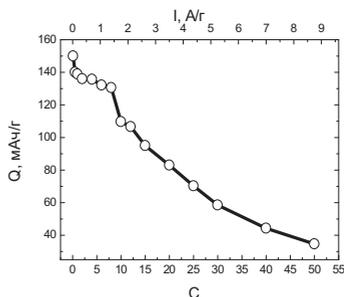


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости электрода от величины разрядного тока

### Литература

- [1] A.S. Arico, P. Bruce, V. Scrosati, J.M. Tarascon *Nature Mats* **4** 366 (2005)
- [2] I.A. Farbun, I.V. Romanova, S.A. Kirillov *J Sol-Gel Sci Technol* DOI 10.1007/s10971-013-3024-7 (2013)
- [3] А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов *Хімія, фізика та технологія поверхні* **2** 175–181 (2011)
- [4] А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов *Уч. Зап. Тавр. нац. ун.-та им. В.И.Вернадского, сер. «Биология, химия»*, **24** (63) 167–171 (2011)

# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.А. Кедринский<sup>1</sup>, Е.А. Чудинов<sup>1</sup>, Е.В. Махонина<sup>2</sup> В.С. Первов<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

<sup>3</sup>Московский государственный машиностроительный университет, Москва

эл. почта: kedr-vip@inbox.ru, evma@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее популярными энергоёмкими устройствами для хранения и снабжения электроэнергией мобильной техники. Их основной недостаток – невысокая мощность, связанная с ограничениями в ионной проводимости (по литию) электродных материалов. Мы предполагаем а priori, что сопротивление переносу электронов существенно ниже, чем ионному переносу и скорость всех процессов определяется в первую очередь переносом ионов лития.

До сих пор в коммерческих ЛИА в качестве анода используются только углеродные материалы [1], хотя предпринимались многочисленные попытки найти подходящие заменители. Рассмотрим ионный перенос в углеродном аноде. Важной особенностью развития процесса интеркаляции в графитовую матрицу графита является наличие определённого порядка при заполнении межуглеродных слоев. Вначале заполняется каждый восьмой слой, затем каждый четвёртый, третий, второй, и заполнением каждого первого слоя завершается процесс интеркаляции. (рис.1).

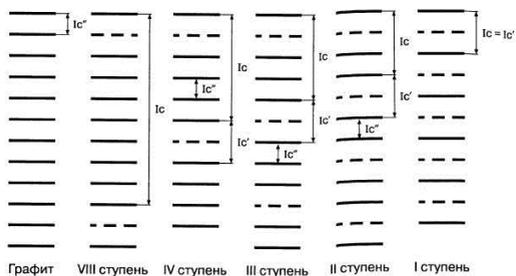


Рис. 1. Распределение слоев графита (сплошная) и лития (пунктирная) линии в слоистых соединениях (интеркалятах) графита.  $I_c$  — период идентичности в соединениях внедрения;  $I_c'$  — толщина заполненного слоя;  $I_c''$  — толщина незаполненного слоя. [2]

Видно, что процесс заполнения слоев графита литием является ступенчатым процессом. Каждая из ступеней представляет отдельную фазу. Переход при заполнении графита литием от ступени к ступени является фазовым переходом. При этом выделяют (см. рис. 1) восьмую, четвертую, третью, вторую и первую ступени интеркаляции. Как видно из рисунка, номер ступени определяется числом углеродных слоев (сеток графита), приходящихся на один слой лития [2].

Внедрение лития раздвигает слои графита (рис. 2). Это приводит к изменению кристаллографических параметров решетки. Последнее находит отражение как в значениях электродных потенциалов, так и в рентгеноструктурных данных. Следствием увеличения расстояния между углеродными плоскостями является также рост проводимости графита.

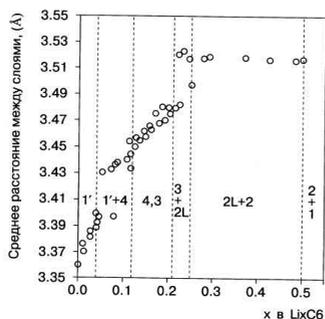


Рис. 2. Изменение среднего расстояния между углеродными плоскостями как функция  $x$  в  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Пунктирными вертикалями наложена информация фазовой диаграммы. [3].

В таблице 1 представлены численные значения проводимости в зависимости от глубины заряда, взятые из [1].

Таблица 1.

Проводимость графита в зависимости от степени заполнения (стадий) решетки.

$x$ в $\text{Li}_x\text{C}_6$	0.1	0.2	0.3-0.4	0.5	0.6-1.0
Стадия	4	4,3	3+2L-2L+2	2+1	1
$\sigma \text{ см}^2\text{с}^{-1}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-7} - 10^{-8}$	$10^{-8}$	$10^{-6} - 10^{-5}$

Эти данные обработаны нами на рис. 3 в виде зависимости проводимости графита от степени интеркаляции. Из графика видно, что в процессе заряда/разряда сопротивление графитового электрода снижается/возрастает на пять порядков (в 100 тысяч раз) и процесс этот обратим. Такой же анализ проведен нами для гелеполимерного электролита и катода. Один из практических выводов этого анализа: в батареях высокой мощности необходимо ограничение глубины разряда.



Рис. 4. Проводимость графита в зависимости от степени заполнения решетки (степени интеркаляции, величины  $x$  в  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 11-03-00412 и 12-03-00756.

### Литература

- [1] M. Park, X. Zhang, M.Chung, G.B. Less, A. M. Sastry **195** 7904 (2010)
- [2] Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин *Успехи химии* **51** 1568 (1971)
- [3] J.R. Dahn *Phys. Rev. B.* **44** 9170 (1991)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕГРАДАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

В.А. Галперин<sup>1</sup>, Е.П. Кищук<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>2</sup>, А.М. Скундин<sup>2</sup>, Е.К. Тусеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НПК «Технологический центр», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

тел.: 8(916) 159-18-46; эл. почта: Kitsyuk.E@gmail.com

Деградация параметров аккумулятора при циклировании определяется несколькими разными процессами, в том числе, потерей активного вещества на каждом электроде (за счет его растворения, растрескивания и отслаивания, потери контакта отдельных фрагментов активного вещества с токоотводом и т.п.), образованием пассивных пленок, обладающих заметным омическим сопротивлением (которое может увеличиваться при циклировании), различными структурными изменениями в электродах, изменениями в электролите и т.п. Количественная зависимость ёмкости аккумулятора от номера цикла может быть очень сложной. Даже изменение ёмкости отдельных электродов по мере циклирования может подчиняться разным закономерностям. В настоящей работе рассматривался характер снижения ёмкости при циклировании электродов с кремнием.

Исследуемые электроды состояли из синтезированного на подложке массива многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и слоя кремния, нанесенного на массив нанотрубок. [1]. На подложки из нержавеющей стали методом магнетронного напыления наносили диффузионно-барьерный слой (200 нм Ta/W) и каталитический слой для роста МУНТ (30 нм TiN/ 5 нм Ni). Далее методом плазмонтигулированного химического парофазного осаждения были выращены МУНТ диаметром 40–50 нм. Синтез МУНТ проводили в протоке этилена при температуре 680°C [2]. Для улучшения адгезии, управляемости роста МУНТ и качества массива применялась триодная система с управляющим электродом из нержавеющей сетки, на которую подавалось смещение -52 В на время синтеза. После синтеза массива МУНТ на него магнетронным методом наносился слой аморфного кремния толщиной 400 нм.

Процессы внедрения и экстракции лития исследовали гальваностатическим методом в стандартных трёхэлектродных ячейках. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития, накатанного на никелевую сетку. Электроды были разделены сепаратором ПОРП толщиной 25 мкм, в качестве электролита использовали 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1, в весовом соотношении). Содержание влаги в электролите составляло 50 ppm. Потенциалы на графиках указаны относительно литиевого электрода сравнения.

В самом общем виде можно рассматривать изменение ёмкости электрода  $Q$  с изменением номера цикла  $n$  как мгновенную скорость деградации электрода  $dQ/dn$ . При циклировании кремниевых электродов оказалось, что скорость деградации снижается по мере циклирования ( $d^2Q/dn^2 > 0$ ). Если бы снижение ёмкости электрода при циклировании было связано только с уменьшением количества активного вещества, то можно было бы ожидать, что скорость снижения ёмкости  $dQ/dn$  будет пропорциональна оставшейся ёмкости

$$dQ/dn = kQ \quad (1)$$

$$\ln Q = kn - \ln Q_0 \quad (2) \quad \text{или}$$

$$\ln q = kn \quad (2')$$

где  $q \equiv Q/Q_0$ , а  $Q_0$  – ёмкость перед началом циклирования.

Оказалось, что реальная зависимость  $\ln q$  от  $n$  нелинейна. С определённым приближением выполняется линейная зависимость

$$d \ln q / dn = k + \beta n \quad (3)$$

где  $\beta$  — подгоночный параметр. В таком случае зависимость ёмкости электрода от номера цикла выражается уравнением

$$Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2 / 2) \quad (4)$$

На рис. 1 и 2 приведено сравнение экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе и заимствованных из литературы, от расчёта по уравнению (4). Хорошее совпадение расчётных и экспериментальных данных свидетельствуют о справедливости предположений, положенных в основу расчёта.

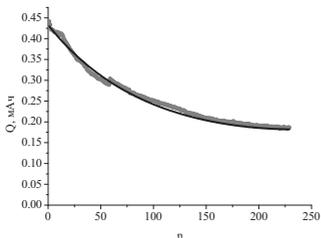


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (серые значки) и расчётных (сплошная кривая) значений ёмкости для электрода настоящей работы.

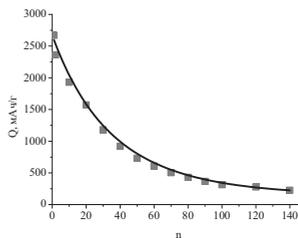


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (серые значки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода из работы [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (пр. № 12-08-12014-офи\_м)

### Литература

- [1] В.А. Галперин, Е.П. Кицюк, А.М. Скундин, Е.К. Тусеева, Ю.П.Шаман, С.Н. Скорик *Известия Вузов. Электроника* №4 38 (2013)
- [2] Галперин В.А., Павлов А.А., Шаман Ю.П., Шаманаев С.В., Шулицкий Б.Г. *Инновационные технологии. Сб. работ под ред. проф. Булярского С.В.* Ульяновск: Изд-во УлГУ 196–202 (2010)
- [3] S. Rousselot, M. Gauthier, D. Mazouzi, B. Lestriez, D. Guyomard, L. Roué *J. Power Sources.* **202**, p. 262 (2012)

# ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ОТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В.В. Галкин<sup>1</sup>, Е.В. Ланина<sup>1</sup>, Н.В. Шельдешов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Сатурн», Краснодар

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

тел: 8(861)252-02-33, эл. почта [ikc@zit.kuban.ru](mailto:ikc@zit.kuban.ru)

Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиации, где необходимы высокие удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углубленного изучения влияния структурных параметров на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

Снижение ресурса может происходить как вследствие уменьшения удельной энергии, так и увеличения внутреннего сопротивления в процессе циклирования. Эти нежелательные процессы могут возникать в результате изменений активных материалов электродов [1, 2, 3], приводящих к деградации аккумулятора.

Известно [3, 4], что основной вклад во внутреннее сопротивление литий-ионного аккумулятора вносит положительный электрод (катод). Влияние структурных параметров положительного электрода литий-ионного аккумулятора на длительность циклического ресурса изучено в меньшей степени.

Поэтому целями данной работы являлись выявление зависимости внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора, как исходного, так и после длительного циклического ресурса от структурных параметров положительного электрода, а также обоснование зависимости циклического ресурса аккумулятора от его внутреннего сопротивления и структурных параметров положительного электрода.

Для исследования электрохимическими методами были использованы призматические литий-ионные аккумуляторы, а также электрохимические группы электродов аккумулятора, разработанные и изготовленные в ОАО «Сатурн». Исследованиям были подвергнуты конструктивно идентичные аккумуляторы и электрохимические группы электродов, отличающиеся только материалом положительного электрода. Материалом положительного электрода при изготовлении аккумуляторов служил кобальтат лития  $\text{LiCoO}_2$  разных производителей. В качестве материалов положительного электрода электрохимических групп использовались смешанные оксиды Li, Ni, Co и Mn.

Для измерения спектров импеданса аккумуляторов и электрохимических групп без нагрузки использовали потенциостат/гальваностат/анализатор частотного отклика PARSTAT 2273 в диапазоне частот  $10 \text{ МГц} \div 1 \text{ МГц}$  и амплитуде переменного сигнала 5 мВ. Исследования хронопотенциометрических кривых проводили с помощью импульса стабильного тока плотностью  $0,005 \text{ А/см}^2$  длительностью 5 с для аккумуляторов и 10 с для электрохимических групп в режиме разряда при напряжении конца заряда ( $U_{кз}$ ) 3,8 В [5]. Измерение хронопотенциометрических кривых и годографов импеданса проводили как на аккумуляторах свежизготовленных, так и прошедших циклический ресурс (от 200 до 1200 циклов).

Так как исследованные аккумуляторы имеют разное поляризационное сопротивление и разную ресурсоспособность (табл.1), была исследована взаимосвязь

между этими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами разных образцов кобальтата лития.

Таблица 1

Сопротивления исходных и ресурсных аккумуляторов, определенные методом хронопотенциометрии

Тип аккумулятора	1		2		3	4
	Исх.	Рес.	Исх.	Рес.	Исх.	Рес. <sup>1</sup>
$N$ , циклов	0	214	0	1200	0	910
$R_{\text{внут}}$ , МОм	4,59	7,74	3,89	3,84	4,16	6,90
$R_{\text{ом}}$ , МОм	3,54	2,43	3,66	3,58	3,67	4,40
$R_{\text{пол}}$ , МОм	1,05	5,31	0,22	0,26	0,49	2,50

По данным рентгенофазового анализа, были рассчитаны отношения интенсивностей  $I_{(003)}/I_{(104)}$  и  $R$ -факторы (табл. 2).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа образцов кобальта лития, использованных в исходных и ресурсных аккумуляторах

Тип аккумулятора	2	3	1	2	4	1
	Исх.	Исх.	Исх.	Рес.	Рес.	Рес.
$N$ , циклов	0	0	0	1200	910	214
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,2	2,2	5,3	1,2	1,7	5,3
$R$ -фактор	0,76	0,64	1,38	0,76	0,71	1,38

Анализ зависимостей между результатами рентгенофазового анализа и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумуляторов показывает, что аккумуляторы, изготовленные с применением кобальтата лития с близкими к оптимальным значениями  $I_{(003)}/I_{(104)}$  и  $R$ -фактора имеют меньшее поляризационное сопротивление и больший циклический ресурс.

Использование этой зависимости, позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора.

### Литература

- [1] И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев *Li-ионные аккумуляторы* (Красноярск: Платина) 268 с. (2002)
- [2] S.A. Walter van, B. Scrosati *Advances in lithium-ion batteries* (New York: Kluwer Academic Publishers) (2002)
- [3] J. Zhou *Lithium metal microreference electrodes and their applications to Li-ion batteries* (Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven) (2007)
- [4] Y. Zhang, C.-Y. Wang *J. Electrochem. Soc.* **156** p. 527–535 (2009)
- [5] Е.В. Сахно, Е.В. Холодов, Н.В. Шельдешов *Материалы XII Междунар. конф.* с.198 (2012)

<sup>1</sup> Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением

## КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )

Н.Р. Хасанова, О.А. Дрожжин, Д.А. Сторожилова, С.С. Федотов, Е.В. Антипов  
Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

тел: (495) 939-3490, факс: (495) 939-4788, эл. почта: [nellie@icr.chem.msu.ru](mailto:nellie@icr.chem.msu.ru)

Будучи внедренными в промышленное производство, литий-ионные аккумуляторы являются предметом интенсивных исследований, направленных на улучшение их электрохимических характеристик. В первую очередь это относится к проблемам улучшения качеств катодного материала, среди которых следует выделить вопросы повышения удельных показателей энергии и мощности.

Фторидофосфаты лития и переходных металлов  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) рассматриваются как перспективные высоковольтные катодные материалы ЛИИ [1-3]. Для этого класса соединений существует потенциальная возможность извлечения более одного иона лития с теоретической емкостью  $>200$  мАч/г. Однако отсутствие коммерчески доступных электролитов с широким окном электрохимической стабильности ( $>4.8$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) затрудняет исследование электрохимических свойств соответствующих катодных материалов. Одним из возможных способов понижения рабочего потенциала до приемлемых значений является частичное или полное замещение  $\text{Co}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$ , которые демонстрируют более низкие потенциалы пары  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ . В настоящей работе впервые были получены и исследованы фторидофосфаты  $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$  и  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ). Результаты исследования структурных и электрохимических свойств новых катодных материалов будут представлены в докладе.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00495а), Министерства образования и науки РФ (ГК №16.526.11.6011 от 27 октября 2011 г.), компании LG (TCM) и Московского государственного университета (программа развития Московского Государственного Университета).

### Литература

- [1] Okada, S.; Ueno, M.; Uebou, Y.; Yamaki, J. *Journal of Power Sources* **146** 565 (2005)
- [2] Khasanova, N.R.; Gavrilo, A.N.; Antipov, E.V.; Bramnik, K.G.; Hibst, H. *Journal of Power Sources* **196** 355–360 (2005)
- [3] Wang, D.; Xiao, J.; Xua, W.; Nie, Z.; Wang, C.; Graff, G.; Zhang, J.-G. *J. Power Sources* **196** 2241–2245 (2011)

# РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ НАСИКОН: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ЗАМЕЩЕНИЯ, УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

А.В. Ушаков, В.А. Булюкина, А.В. Иванищев, А.В. Чуриков

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского», Институт химии, г. Саратов

тел: (8452) 516413, факс: (8452) 271491, эл. почта: arsenivushakov@yandex.ru

Разработка новых электродных материалов и модификация существующих является важным направлением развития литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Наиболее перспективными материалами катода в настоящее время считаются интеркалируемые литием твердые соединения оксидной и фосфатной природы, среди которых следует отметить ванадофосфат лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой типа НАСИКОН. Наряду с высоким значением теоретической удельной емкости (~197 мА·ч/г), циклируемой обратимо при сравнительно высоких потенциалах (3,6–4,5 В), данное соединение обладает хорошей ионной проводимостью. Это свойство, при условии оптимизации состава композитного электрода и достижения приемлемых показателей электронной проводимости, позволяет достичь высокой скорости заряда-разряда (более 10 С) (рис. 1). К недостаткам  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  относится нестабильность циклируемой емкости, особенно при использовании плохо совместимой электролитной системы. В литературе имеется ряд сообщений о положительном влиянии частичного замещения атомов катионной и анионной подрешеток [1, 2], а также поверхностного модифицирования частиц [3, 4] на структурную и морфологическую устойчивость материала.

В настоящей работе было изучено влияние различных факторов на электрохимические свойства электродного материала на основе ванадофосфата лития и его производных. Среди них: роль природы прекурсора углеродной матрицы; влияние содержания углерода в конечном продукте (варьировалось в пределах 0,5–20 масс.%); влияние температуры и длительности термообработки (500–900 °С, 4–12 часов) на электропроводящие свойства углеродной матрицы; влияние катионного замещения атомами Na, Mg, Al, La, и анионного замещения атомами Cl, F (1–10 ат.%). Выполнены структурная и морфологическая характеристика синтезированных материалов методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и лазерной дифракции; электрохимические исследования методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР) в широком диапазоне токовых нагрузок (0,1 С–20 С). Установлена взаимосвязь структурных, морфологических и электрохимических характеристик материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00492а и № 12-03-31839мол\_а).

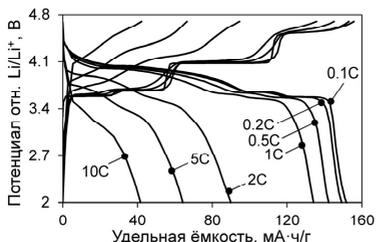


Рис. 1 Кривые гальваностатического заряда и разряда электрода на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . На рисунке указаны плотности тока.

## Литература

- [1] Q. Chen, X. Qiao, Y. Wang, T. Zhang, C. Peng, W. Yin, Li Liu *J. Power Sources* **201** 267 (2012)
- [2] J.N. Son, G.J. Kim, M.C. Kim, S.H. Kim, V. Aravindan, Y.G. Lee, Y.S. Lee. *J. Electrochem. Soc.* **160** A87 (2013)
- [3] F. Wu, F. Wang, C. Wu, Y. Bai *J. Alloys Compd.* **513** 236 (2012)
- [4] C. Deng, S. Zhang, Z. Dong, Y. Gao, Y. Shang, Y.H. Sun *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** 6951 (2012)

# ЛИТИЙ-ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТНЫХ МЕМБРАН

Ю.А. Добровольский, Е.А. Сангинов, Е.Ю. Евщик

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка  
тел: (496) 522-1657, факс: (496) 522-1657, эл. почта: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

В настоящее время из-за роста глобального спроса на компактные источники энергии значительное внимание уделяется созданию литий-ионных аккумуляторов. В большинстве современных коммерческих литий-ионных аккумуляторов используют жидкие и гелевые электролиты [1]. По сравнению с ними, полимерные электролиты являются особенно привлекательными, поскольку позволяют обеспечить создание гибких и компактных устройств, свободных от утечек.

В данной работе представлены результаты исследования литий-ионных электролитов на основе коммерческой мембраны Нафлон в литиевой форме и органических растворителей. Степень набухания мембраны сильно зависит от природы растворителя, при этом максимальное набухание (130-150%) обнаружено для диметилсульфооксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА). В этиленкарбонате (ЭК), классическом электролите для литий-ионных аккумуляторов, набухание мембраны значительно ниже (40%). Исследована зависимость литий-ионной проводимости от природы растворителя и температуры. Наибольшую проводимость при комнатной температуре имеют мембраны, набухшие в ДМФА и ДМСО (6,0 и 1,5 мСм/см), проводимость мембраны в ЭК – 0,6016 мСм/см.

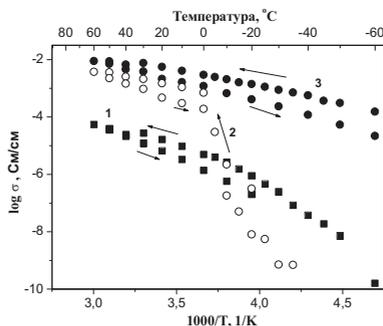


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости литированного Нафлона в разных растворителях (1 — ЭК, 2 — ДМСО, 3 — ДМФА).

Температурная зависимость проводимости представлена на рис. 1. Для мембраны, набухшей в ДМФА, не обнаружено фазовых переходов во всем исследуемом диапазоне. В случае ДМСО, в районе 0°C наблюдается скачок проводимости, обусловленный высокой температурой плавления растворителя.

Исследование электрохимической стабильности показало, что электролит на основе ДМСО стабилен в широком диапазоне потенциалов (до ~5 В, отн. Li/Li+). В случае ДМФА обнаружено его взаимодействие с литиевым электродом.

## Литература

- [1] К. Xu *Chem. Rev* **104** 4303 (2004)

# НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Н.В. Смирнова<sup>1</sup>, А.Б. Куриганова<sup>1</sup>, Д.В. Леонтьева<sup>2</sup>, К.С. Новикова<sup>1</sup>, И.Ю. Бринк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет

тел.: (8635) 255-328, эл. почта: smirnova\_nv@mail.ru

В настоящее время композиционные материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используются в качестве электрокатализаторов низкотемпературных топливных элементов, для электролиза воды. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных  $Al_2O_3$  или другие оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Оксид никеля с высокой удельной поверхностью используются в гибридных суперконденсаторах. Наноструктурированные олово и оксиды олова известны как эффективные катализаторы окисления и элементы газовых сенсоров.

Сегодня для приготовления различных композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», как многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.).

Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных растворах под действием переменного тока. В щелочных растворах многие переходные металлы, например, Ni, Al, Cu, разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла; благородные металлы (Pt или Pd) диспергируются с образованием наночастиц металла [1]. Важными стадиями электрохимического диспергирования металлов являются: электрохемосорбции воды, выделение кислорода и водорода при положительных и отрицательных импульсах соответственно.

Получен ряд композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов или оксидов металлов: Pt/C, Pd/C;  $Al_2O_3$  и Pt/ $Al_2O_3$ ; Sn,  $SnO_2$  и Pt/ $SnO_2$ /C; NiO, NiO/C, Pt/NiO/C. Методами PCA, SEM, TEM, BET, ТГ-ДСК, EDAX исследованы структурные характеристики материалов, их химические и электрохимические свойства для различных приложений. Показано, что состав, структура и функциональные свойства продуктов электролиза под действием переменного тока зависят от свойств металлов, природы электролита, температуры, плотности тока.

## Литература

[1] I.Leontyev, A. Kuriganova, Yu. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova *Applied Catalysis A: General* **431–432** p. 120–125 (2012)

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО РАЗРЯДА

Фатеев С.А.<sup>1</sup>, Никольская Н.Ф.<sup>2</sup>, Полякова Н.В.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью «НПО «Медисток»

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им А.Н.Фrumкина РАН

<sup>3</sup>ФГУП «Научно-исследовательский институт электроугольных изделий»

*e-mail: cardio\_saf@mtu-net.ru*

В ряду известных высокоэнергоемких источников тока литий-фторуглеродная система обладает явным преимуществом с точки зрения надежности и безопасности. В последнее десятилетие новое поколение Li-CF<sub>x</sub> химических источников тока широко внедряется для питания различных приборов (в том числе для имплантируемых медицинских устройств) с улучшенными техническими и электрохимическими характеристиками.

При работе с этими источниками тока было замечено, что при интенсивном разряде даже в режиме короткого замыкания в течение длительного времени не происходит разгерметизации, значительного перегрева, вздутия и потери энергоотдачи источников тока. Интересно было выяснить влияние предварительного интенсивного разряда на дальнейшую работоспособность источников тока. Были выбраны источники тока литий-фторуглеродной электрохимической системы серии ВР, используемые для имплантируемых электрокардиостимуляторов. Предварительно выбранные источники тока разряжались на нагрузке 0,13 Ом, 25 Ом, 69 Ом. в течение 5 часов. Номинальные нагрузки в режиме работы кардиостимулятора составляют 90 – 120 кОм. Номинальная емкость фторуглеродного катода в этих источниках тока составляет ~ 1 Ачас. Состав катода: 90% фторуглерод, 7% технический углерод, 3% фторопластовое связующее. Было замечено, что после длительного короткого замыкания источников тока при вскрытии во всех источниках тока не было обнаружено следов электролита. Предполагалось, что видимое исчезновение электролита связано с его присутствием в глубоких порах катодного материала, который разряжается неравномерно в условиях интенсивного разряда. Для количественной оценки влияния режимов разряда на изменение пористой структуры катодов проводили порометрические измерения. Перед проведением измерений катоды тщательно отмывались от соли электролита (LiBF<sub>4</sub>) и продукта реакции (LiF). В качестве измерительной жидкости использовался октан. Из полученных порометрических данных следует, что при разряде мало изменяется объем мелких пор с размером до 0,1 мкм, а основные изменения пористой структуры касаются области пор с размером от 0,1 до 63 мкм (верхний предел измерений). Разряд фторуглеродных катодов повышенными токами (и тем более, близкими к току короткого замыкания, когда напряжение элемента снижается до нескольких милливольт) приводит к локальному разрушению пористой структуры.

Кроме того, был поставлен эксперимент по определению энергоотдачи источников тока после предварительного разряда на используемые выше нагрузки, затем разряд на номинальной нагрузке 120 кОм до напряжения 2,4 В. Были взяты источники тока ВР-3256. Было установлено, что даже при таком жестком разряде в течение длительного времени источники тока серии ВР способны реализовывать требуемые уровни разрядного напряжения при номинальной нагрузке и реализо-

ывать близкие к ТУ энергетические показатели. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Таблица. Результаты испытаний элементов литий-фторуглеродной системы в условиях интенсивного разряда

№ источника тока	13-00600	13-00645	13-00623	13-00629
Нагрузка, Ом	120 000	0,13	25	69
Внутреннее сопротивление, Ом	25	44	15	27
Ток короткого замыкания после 5 часов разряда, мА	300	220	350	290
Реализованная емкость при разряде на нагрузку 120 кОм, мАч	1100	1061	986	880

Уникальность данных источников тока связана с выбранным составом катода, его толщиной и пористостью.

# АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АККУМУЛЯТОРА В ЦЕЛОМ

М.В. Иванов, В.А. Иванов

ОАО Московский завод полиметаллов, Москва

тел: (911)723-6582, эл. почта: [ivamisha@mail.ru](mailto:ivamisha@mail.ru)

Использование оптимальных алгоритмов расчета характеристик аккумулятора является основой успешного решения задачи проектирования. Задача проектирования аккумулятора является многопараметрической, в силу этого, для уменьшения степени неопределенности, некоторые параметры задаются либо жестко, либо как числовая последовательность, а другие же рассчитываются по формулам.

Обычно алгоритм расчета выбирают, исходя из следующих начальных условий: при заданных массовых и/или габаритных параметрах получить максимально возможную энергоемкость; при заданной энергоемкости получить минимальные массово-габаритные параметры; при заданном напряжении, токе и времени работы получить минимальные массово-габаритные параметры; при массово-габаритных параметрах, энергоемкости получить минимальную себестоимость изделия. При этом надо учесть, что на все вышеперечисленные начальные условия могут накладываться ограничения по параметрам окружающей среды, конструктивные требования, например, такие как механическая прочность или форма корпуса.

Основные задачи решаемые при расчете: выбор фиксируемых параметров; выбор электрохимической схемы; построение области существования, исходя из основных параметров (такие как удельная емкость и максимальный удельный ток электродных материалов); накладывание ограничений на область существования среды эксплуатации изделия; выбор неосновных материалов по стоимости или доступности их на рынке на основании области существования.

В докладе рассмотрены алгоритмы расчета аккумуляторов по заданным массово-габаритным характеристикам, заданной энергоемкости, заданном токе и времени работы, а также описано влияние характеристик используемых активных электродных материалов на характеристики изделия в целом.

Разработанные алгоритмы позволяют обоснованно и целенаправленно в минимальные сроки проводить разработку аккумуляторов различных конструкций.

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ШПИНЕЛИ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ И $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

А.В. Потапенко<sup>1</sup>, И.В. Романова<sup>2</sup>, С.И. Чернухин<sup>1</sup>, С.А. Кириллов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

тел: (044) 424 35 72, (044) 423 15 16, эл. почта: kir@i.kiev.ua

Применимость литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в устройствах специального назначения во многом определяется мощностью. Одним из путей достижения высокой мощности ЛИА является получение электродных материалов в наноразмерной форме [1]. Благодаря этому происходит увеличение площади контакта электрод/электролит и сокращение диффузионных расстояний для транспорта электронов и ионов лития. В настоящей работе сообщается о синтезе и электрохимических исследованиях наноразмерных литий-марганцевой ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) и литий-никель-марганцевой шпинели ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ), пригодных для мощных ЛИА в качестве электродных материалов.

Для синтеза  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  использовали модифицированный цитратный метод [2]. Исходными компонентами служили нитрат лития, нитрат марганца (II) и нитрат никеля (II). Согласно данным дифференциального термического анализа пиролиз проводили при 400 °С на воздухе и в инертной атмосфере аргона (образец  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ), а последующую термообработку – при 700 °С на протяжении 24 ч.

Предварительные исследования [3, 4] показали, что в образцах  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  частицы склонны к агрегации. Поэтому проводя пиролиз прекурсоров в инертной атмосфере, руководствовались идеей об образовании соединения марганца в нижней степени окисления и углерода и считали, что при дальнейшей термообработке на воздухе агрегации частиц не произойдет. Данные рентгеновской дифрактометрии подтверждают такое предположение. Пиролиз в инертной атмосфере приводит к формированию  $\text{MnO}$  (JPDS 07-0230), а при дальнейшем отжиге на воздухе — к образованию  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (JPDS 35-782).

Данные циклической вольтамперометрии для электродов на основе литий-марганцевой шпинели и литий-никель-марганцевой шпинели с литиевым противоз электродом представлены на рис. 1, 2. Для  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  вольтамперограммы характеризуются присутствием в катодной и анодной областях двух пиков интеркалирования/деинтеркалирования ионов лития в соответствующие позиции кристаллической решетки. Видно, что токи для электродов, изготовленных из образца, пиролизованного в инертной атмосфере, выше по сравнению с токами для электродов, изготовленных из воздушного образца. Для электродов, изготовленных из  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , наличие двух пиков интеркалирования/деинтеркалирования ионов лития соответствует более высоким значениям потенциалов (4,7–4,8 В при интеркалировании и 4,6–4,7 В при деинтеркалировании). Волна при 4В принадлежит  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Зависимости ёмкостей от плотностей тока разряда для электродов на основе  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  показаны на рис. 3. Оказывается, что плотности токов для электродов, изготовленных из материала, пиролизованного в инертной атмосфере, намного выше по сравнению с токами для электродов на основе материалов, прошедших термическую обработку на воздухе. Данные циклирования электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  в гальваностатическом режиме представлены на рис. 4. Как можно наблюдать, электрод на основе образца, полученного при 750 °С демонстрирует

лучший результат, и при токах 15С значения его практической ёмкости составляют более половины от теоретического значения, а именно,  $80 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

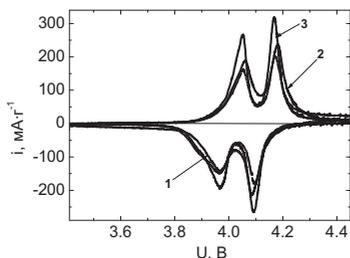


Рис. 1. Вольтамперограммы электродов на основе  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ : 1 – электрод на основе образца, пиролизованного и термообработанного при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе; 2 – электрод на основе образца, пиролизованного в аргоне и термообработанного при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе; 3 – электрод на основе образца, пиролизованного в аргоне и термообработанного при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе.

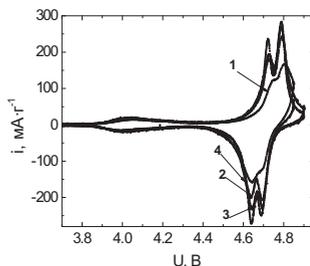


Рис. 2. Вольтамперограммы электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : 1 – материал, отожжённый при  $600^\circ\text{C}$ ; 2 – материал, отожжённый при  $700^\circ\text{C}$ ; 3 – материал, отожжённый при  $750^\circ\text{C}$ ; 4 – материал, отожжённый при  $800^\circ\text{C}$ .

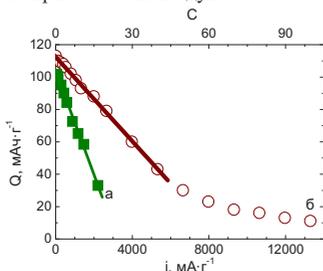


Рис. 3. Данные циклирования электродов на основе  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  в гальваностатическом режиме. Заряд током 1С с дозарядом до 0.1С: а – электрод на основе образца, пиролизованного и термообработанного при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе; б – электрод на основе образца, пиролизованного в аргоне и термообработанного при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе.

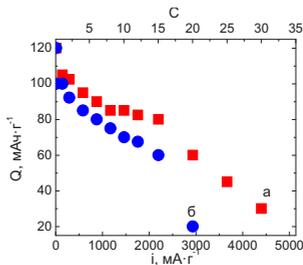


Рис. 4. Данные циклирования электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  в гальваностатическом режиме. Заряд током 1С с дозарядом до 0.1С: а – электрод на основе образца, термообработанного при  $750^\circ\text{C}$  на воздухе; б – электрод на основе образца, термообработанного при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе.

### Литература

- [1] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon *Nature Mats* 4 366 (2005)
- [2] I.A. Farbun, I.V. Romanova, S.A. Kirillov *J Sol-Gel Sci Technol* DOI 10.1007/s10971-013-3024-7 (2013)
- [3] А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов *Хімія, фізика та технологія поверхні* 2 175–181 (2011)
- [4] А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов *Уч. Зап. Тавр. нац. ун.-та им. В.И.Вернадского, сер. «Биология, химия»*, 24 (63) 167-171 (2011)

# РАЗЛИЧНЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

О.В. Ярмоленко

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел: (496) 522-5625, эл. почта: oyarm@mail.ru

В настоящее время в связи с совершенствованием нанотехнологий бурно развивается не только направление, связанное с разработкой электродных материалов, но также и электролитов. В первую очередь это касается полимерных электролитов, но в последнее время появились работы и по жидким системам.

Изначально, проводимость твердых полимерных электролитов была крайне низка и наряду с предложением повышать ее путем введения органических растворителей, возникла идея вводить порошки неорганических оксидов, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiAlO}_2$  и др. При этом преследовалось несколько целей. Во-первых, уменьшалась кристаллизация полимера, которая препятствовала транспорту ионов лития вдоль полимерных цепей. Во-вторых, порошки оксидов выступали в роли осушителя и забирали влагу, которая вызывает пассивацию поверхности электродов. В третьих, вводились дополнительные центры координации ионов лития по атомам кислорода, что способствовало повышению проводимости. Сначала это были частицы микронного размера и сильного вклада в проводимость не вносили, но положительный эффект этих добавок подталкивал исследователей двигаться в данном направлении. По мере совершенствования технологии получения неорганических оксидов размер вводимых добавок уменьшался и достиг в настоящее время 5–7 нанометров.

Если в 1980-х годах работы по модификации полимерных электролитов путем введения растворителей и неорганических порошков развивались параллельно, то в середине 2000-х годов они объединились. Цель была одна — совместить высокие проводящие свойства гель-электролитов и повысить механические свойства пленок с помощью наночастиц различного состава. С этого момента начинают исследоваться в роли добавок не только неорганические оксиды, но также глина и органические вещества (хитозан, целлюлоза и др.).

К 2010 году, когда коммерческое распространение получил полимерный электролит на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП) на первое место по количеству научных публикаций выходит новое направление — получение нанокомпозитных полимерных мембран. Нанопорошки вводят на стадии получения ПВДФ-ГФП – сепаратора, а затем вымачивают его в растворе жидкого электролита. При этом, как отмечают все исследователи, не только повышаются прочностные свойства мембраны, но и ее впитывающая способность. Именно последнее качество нанокомпозитной мембраны сильно повышает проводимость, которая, как известно, осуществляется по жидкой фазе.

Кроме вышеперечисленных достоинств нанодобавок все авторы указывают на уменьшение сопротивления на межфазной границе электрод/электролит и увеличение электрохимической стабильности нанокомпозитного электролита.

Недавно появились работы по введению нанопорошков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в жидкие органические электролиты. Добавки оксидов способствуют диссоциации ионных пар в неводном растворе, а также с их помощью можно довести консистенцию электролита до промежуточного состояния между жидкостью и твердым веществом (мокрый песок), что в целом повышает безопасность аккумулятора.

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИФфуЗИИ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, В.О. Романова, А.В. Ушаков

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», Институт химии, г. Саратов

тел: (8452) 516413, факс: (8452) 271491, эл. почта: ivanischevav@inbox.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – наиболее мощные и энергоемкие среди перезаряжаемых электрохимических систем. Сфера их применения весьма широка: от портативных электронных устройств до крупных систем хранения энергии и электротранспорта. В зависимости от назначения ЛИА приоритетными становятся те или иные характеристики (мощность, энергия, ресурс). Наряду с экспериментальным поиском оптимума характеристик все большее значение приобретает расчетный путь с использованием математических моделей, входными параметрами которых являются фундаментальные характеристики компонентов ЛИА, в том числе коэффициент диффузии ( $D$ ) лития в электродных материалах. Корректное определение коэффициента диффузии требует учета особенностей геометрии электродной системы, фазового состава, структуры и морфологии электродного материала. Нами был разработан ряд теоретических подходов [1–3] к описанию электроаналитического отклика интеркаляционного электрода в рамках методов импульсного потенцио- и гальваностатического включения, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электродного импеданса. Предложенные теоретические подходы были использованы для определения  $D$  в ряде пленочных ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ) и дисперсных композитных ( $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) электродных материалах в условиях варьирования концентрации лития ( $x$ ) и потенциала электрода ( $E$ ) [1–6]. Подтверждено влияние фазового состава электродного материала на характер зависимостей  $D(E)$ . Так, для соединений с широкой областью гомогенности твердых растворов наблюдались монотонные зависимости (рис. 1а), тогда как при образовании химических соединений и разрыве сплошности твердых растворов наблюдались в разной степени выраженные экстремальные зависимости  $D(E)$  (рис. 1б,в).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00492а и № 12-03-31839мол\_а).

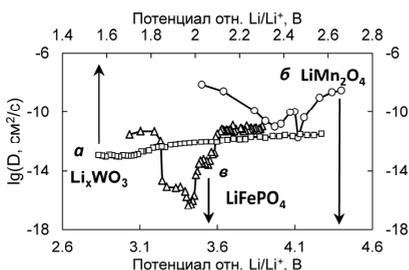


Рис. 1 Зависимости  $\lg D(E)$  для интеркалируемых литием электродных материалов с широкой (а) и узкой (б,в) областью гомогенности.

## Литература

- [1] А.В. Чуриков, М.А. Volgin, К.И. Придатко *Electrochimica Acta* **47** 2857 (2002)
- [2] А.В. Чуриков, А.В. Иванищев *Electrochimica Acta* **48** 3677 (2003)
- [3] А.В. Чуриков, А.В. Иванищев *Electrochimica Acta* **55** 2939 (2010)
- [4] А.В. Чуриков, В.А. Зобенкова, К.И. Придатко *Электрохимия* **40** 74 (2004)
- [5] А.В. Чуриков, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева *Электрохимия* **44** 574 (2008)
- [6] А.В. Чуриков, В.О. Романова *Ionic* **18** 837(2012)

## НОВЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ С МАТРИЦЕЙ ИЗ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.Г. Пономарева<sup>1</sup>, К.А. Коваленко<sup>2</sup>, Д.Н.Дыбцев<sup>2</sup>, А.П. Чупахин<sup>3</sup>, Е.С. Шугова<sup>1</sup>,  
С.Б. Алиев<sup>2</sup>, В.П. Федин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск

тел: (383) 233-24-10\*468, факс: (383) 332-28-47, эл. почта: *ponomareva@solid.nsc.ru*

Развитие водородной энергетики связано с созданием новых функциональных материалов, среди которых эффективные протон-проводящие электролиты, работающие в интервале средних и низких температур и условиях относительно низкой влажности.

Исследование направлено на разработку методов синтеза новых гибридных материалов с высокой протонной проводимостью на основе металл-органических координационных полимеров (МОКП) и сильных кислот, а также кислых солей; изучение состава и свойств образующихся соединений.

В последнее десятилетие огромное развитие наблюдается в синтезе и изучении свойств пористых металл-органических координационных полимеров в связи с широкими возможностями функционального дизайна, а также их адсорбционными свойствами, перспективой использования в катализе и сенсорных технологиях. До недавнего времени имелись лишь немногочисленные работы по синтезу потенциальных протонных проводников на их основе. В данном исследовании для синтеза гибридных соединений используется новый подход в дизайне протон-проводящих материалов на основе МОКП, основанный на заполнении пор нелетучими соединениями с эффективным протонным транспортом. В качестве таких соединений включения использовались сильные кислоты:  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CF_3SO_3H$ , *n*-толуолсульфоновая кислота, а также  $CsHSO_4$ . В качестве матрицы выбран один из наиболее термически устойчивых МОКП — мезопористый терефталат хрома(III) CrMIL-101 с большим объемом регулярных пор и высокой удельной поверхностью.

В работе исследованы транспортные, структурные и термические свойства нанокompозитов методами импедансной спектроскопии, дифракционными, спектральными методами и дифференциально сканирующей калориметрией. Определены условия синтеза, наиболее оптимальные составы, изучены физико-химические и протон-проводящие свойства полученных гибридных материалов, определены энергии активации переноса протонов, исследовано влияние влажности атмосферы на электропроводность, сделаны предположения о возможном механизме протонного транспорта.

Показано, что CrMIL-101 устойчив ко всем вводимым сильным кислотам, и гибридные материалы сохраняют кристаллическую структуру полимера. Соединения внедрения устойчивы в диапазоне температур 60–200°C, в зависимости от введенной добавки. Новые гибридные материалы имеют высокую протонную проводимость (до  $\sim 10^{-1}$ – $10^{-3}$  См/см) в области температур 60–150°C, сопоставимую с Nafion при низкой влажности. Проводимость зависит от парциального давления паров воды и характеризуется низкими энергиями активации, соответствующими переносу протона по механизму Гроттгуса. Протонная проводимость в нанокompозитах  $CsHSO_4 - xMIL-101$  ( $x = 0.01$ – $0.07$ ) на 2 порядка выше, чем для индивидуальной  $CsHSO_4$  в низкотемпературной области вследствие ее разупоря-

дочения в мезопорах, зависит от состава и имеет максимум при  $x=0,02-0,04$  ( $f_{VMIL} \sim 36-54$  %об). Наибольшей протонной проводимостью среди исследованных гибридных соединений обладает система  $CF_3SO_3H - CrMIL-101$ , однако высокая проводимость наблюдается в более узком диапазоне температур. Высокая протонная проводимость полученных соединений при низкой влажности превышает проводимость других материалов на основе МОКП. Данный подход может быть реализован для создания других функциональных материалов.

### **Литература**

- [1] V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, E. S. Shutova, V. P. Fedin. *Solid State Ionics* **225** 420 (2012)
- [2] V. G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova and V.P.Fedin *J.American Chemical Society* **134** 15640 (2012)

## НОВАЯ АРХИТЕКТУРА КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, В.Б. Воронков

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7957, факс: (812) 297-1017, эл. почта: [cheal@mail.ioffe.ru](mailto:cheal@mail.ioffe.ru)

Кремний является перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов, т.к. позволяет получить высокую разрядную емкость 4200мА·ч/г, почти на порядок превышающую емкость углеродных электродов. Основной проблемой на пути его использования является разрушение и деградация электродов в результате механических напряжений, обусловленных трех-четыре-кратным увеличением объема при интеркаляции лития. Одним из путей решения проблемы является использование наноструктурированного кремния [1]. В настоящей работе сообщается о технологии формирования высокоаспектных структур, состоящих из тонких гофрированных стенок монокристаллического кремния.

Для получения анодов используются мембраны макропористого кремния, изготовленного с помощью фотоэлектрохимического травления  $n$ -Si (100) [2], с последующей обработкой его в различных анизотропных травителях. Анизотропное травление в щелочных растворах позволяет изменить форму сечения макропор с круглой на квадратную [3]. В водном растворе КОН скорость травления плоскостей (110) больше, чем (100):  $V(110) > V(100)$ . При добавлении изопропилового спирта это соотношение можно изменить на обратное  $V(100) > V(110)$  [4]. Мембраны с разной ориентацией рядов макропор, организованных в тригональную решетку, обрабатывали в двух разных анизотропных травителях [5].

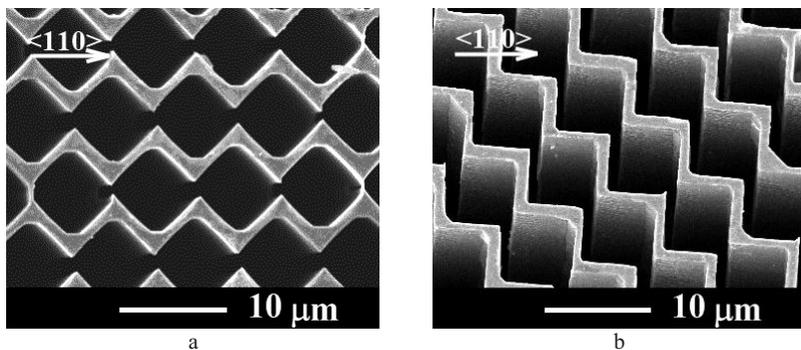


Рис.1. Зигзагообразные кремниевые электроды, полученные в результате анизотропной обработки макропористого кремния с разной ориентацией рядов пор: (а)  $0^\circ$  относительно оси  $\langle 110 \rangle$  (вид по нормали к поверхности электрода), (б)  $45^\circ$  относительно  $\langle 110 \rangle$  (вид под углом  $20^\circ$ ).

Для образца, показанного на рис. 1а, был использован водный раствор КОН, а для образца на рис. 1б водный раствор КОН с добавлением изопропилового спирта (рис.1). Структуры на основе макропористого кремния с периодом  $a=8\ \mu\text{m}$  имеют стенки толщиной  $t \approx 1\ \mu\text{m}$ , а для периода  $a=4\ \mu\text{m}$   $t \approx 0,5\ \mu\text{m}$  при пористости 57,5 %.

Контакты изготавливались с помощью вакуумного напыления меди с подслоем хрома на одну из сторон структуры и последующего гальванического осаждения меди толщиной ~20 мкм.

Зигзаг структуры представляются перспективными для использования в качестве кремниевых анодов. Во-первых, как и для макропористого кремния, большая толщина анодов (200-300 мкм) позволяет получать высокие значения емкости на единицу поверхности анода  $Q_s \approx 60 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$  [6]. По сравнению с нанопроволоками или отдельно стоящими столбиками полученные нами гофрированные стенки позволяют сохранить связность структуры в нескольких направлениях, т.е. ток может протекать по Si не только в вертикальном, но и в горизонтальном направлении, что должно снизить омическое сопротивление. Можно ожидать, что зигзаг структура позволит амортизировать напряжения, возникающие при интеркаляции лития. В зигзаг конфигурации монодисперсные стенки образуются при более низкой пористости, чем в случае решетчатой архитектуры на основе квадратной решетки макропор [5]. Последнее обстоятельство не только увеличивает механическую прочность исходного анода, но и обеспечивает более высокое содержание кремния на единицу плоской поверхности анода, приводя к большим  $Q_s$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-0031 и гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-3008.2012.2.

### **Литература**

- [1] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui Nature nanotechnology, Letters **3** 31 (2008)
- [2] V. Lehmann., H. Foll. *J. Electrochem. Soc.* **137** 653 (1990)
- [3] V. Lehmann *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** (5) 1318 (2007)
- [4] M. Elwenspoek, H.V. Jansen *Silicon micromachining* (Cambridge: Cambridge University Press) 406 p. (2004)
- [5] А.В. Черниенко, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова *Письма в ЖТФ* **39** (22) 17 (2013)
- [6] Е.В. Астрова, Г.В. Федулова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременюк, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин *Письма в ЖТФ* **37** (15) 87 (2011)

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

Шматок Ю.В., Глоба Н.И., Присяжный В.Д.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины  
тел. (38044) 423-22-23, эл.почта: gnl-n@ukr.net, shmat.lucky@gmail.com

Литированные оксиды переходных металлов – один из основных компонентов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Их характеризует высокое значение разрядного напряжения и достаточно большая удельная емкость, устойчивая при длительном циклировании.

Синтез литированных оксидов - сложный технологический процесс, который состоит из нескольких стадий, включающих получение прекурсора (температура 400–500°C) и термический отжиг при температурах 700–1000°C

Альтернативой термическому методу может служить метод микроволновой обработки (МВО) при использовании которого термический разогрев осуществляется благодаря взаимодействию электромагнитных волн с заряженными или полярными частицами, т. е. разогрев компонентов происходит как бы «изнутри». Вследствие этого скорость разогрева существенно повышается. Также предполагается, что достигается и более равномерное распределение температуры в объеме реагирующих веществ. Это позволяет сократить энерго-затраты, необходимые для синтеза [1].

Методами электронной микроскопии, гальваностатического и потенциодинамического циклирования, а также рентгенофазового и термогравиметрического анализа исследованы структурные, морфологические и электрохимические характеристики катодов на основе  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , синтезированных с использованием метода МВО.

В качестве исходных компонентов для синтеза литированных оксидов были использованы карбонаты или ацетаты марганца, кобальта, никеля и лития. Как дисперсионная среда для гомогенизации смеси исходных соединений методом ультразвукового диспергирования была использована вода. Необходимость применения воды как дисперсионной среды связана с ее наиболее высокой чувствительностью к микроволновому излучению с частотой 2,45 ГГц, генерируемого обычными бытовыми микроволновыми печами. Мощность МВО на первом этапе синтеза составляла 220 Вт ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) или 260 Вт ( $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ). После испарения большей части воды мощность печи повышали до 350 Вт ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) или 460 Вт ( $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ). Температура, которая достигалась в процессе МВИ, зависела от времени и мощности облучения и колебалась от 230°C до 490°C. При этом примерно 85% всех компонентов в виде летучих соединений были удалены из объема реагирующих веществ. Полученные прекурсоры затем отжигали в течение 4 часов в муфельной печи.

Установка DRON-UM1 с CoKa излучением была использована при проведении рентгенофазовых исследований. Значения параметров решетки, рассчитанные методом наименьших квадратов, составляли: для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – 8,2393 Å (в литературе приводится значение 8,247 Å [2]), для соединения  $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$   $a$  – 2,8591 Å и  $c$  – 14,2074 Å (в литературе  $a$  – 2,8665 Å и  $c$  – 14,2571 Å [3]). Основными примесями, обнаруженной в составе шпинели, был оксид марганца в виде  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

По данным электронной микроскопии, все синтезированные материалы являются кристаллическими порошками с размерами частиц, которые зависят от состава литированного соединения и составляют: для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  1–2 мкм, для  $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  1–2 мкм, для  $\text{LiCoO}_2$  до 10 мкм.

Электрохимические исследования проведены в макетных образцах элементов дисковой конструкции 2016. Электролит - раствор  $\text{LiClO}_4$  (1 моль/кг) в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат (1:1 объемных частей).

Удельная емкость синтезированных катодных материалов определена методом гальваностатического циклирования. При использовании в качестве исходных компонентов ацетатов синтезированные литированные оксиды имели более низкие удельные и мощностные характеристики. При применении карбонатов удельная емкость синтезированных материалов составляла:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - 125 мАч/г (при скорости разряда – 0,2С),  $\text{LiCoO}_2$  – 103 мАч/г (при скорости разряда – 0,1С),  $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  от 135 мАч/г до 60 мАч/г, (при скорости разряда – 0,2С). Отличия в значениях удельной емкости для различных образцов  $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  могут быть связаны с неравномерным распределением микроволнового поля при использовании смеси оксидов, что требует дополнительных исследований. Проведен сравнительный анализ катодных материалов, синтезированных с применением МВО и полученных термическим разложением аналогичных по составу исходных смесей или с данными, опубликованными в литературе.

Проведенные исследования показали, что использование микроволнового поля для обеспечения получения прекурсора является эффективным способом интенсификации твердофазных процессов и позволяет существенно сократить время их синтеза.

Наиболее воспроизводимым при использовании МВО является синтез шпинели.

### **Литература**

- [1] S. Balaji, D. Mutharasu, N. Sankara Subramanian *Ionic***15** p. 765 – 777 (2009) В.-L.
- [2] He, W.-J. Zhou, S.-J. Bao, Y.-Y. Liang, H.-L. Li *Electrochimica Acta* **72** p. 3286 –3293 (2007)
- [3] M. Ma, N.A. Chernova, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* p.K11.3.1-K11.3.6. (2005)

# ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_{2\pm x}\text{ZrO}_{3\pm x/2}$ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.В. Калашнова, М.И. Пантюхина, С.В. Плаксин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

тел: (343) 362-3479, эл. почта: [tsuaya@el.ru](mailto:tsuaya@el.ru)

Одна из важнейших задач современных химических исследований является создание новых источников тока. Особенностью твердых электролитов является высокая ионная проводимость. Благодаря наличию данного свойства такие материалы широко применяют в электрохимии. В то же время в большинстве случаев кроме высокой ионной проводимости к используемым материалам предъявляют ряд других требований, обусловленных спецификой того или иного процесса или аппарата. С их учетом свойства исходных материалов являются далеко не оптимальными. Можно выделить ряд проблем, ограничивающих применение существующих твердых электролитов. Это в первую очередь сравнительно низкая прочность, особенно характерная для тонких пластин, применяемых при изготовлении топливных элементов. Кроме того, проводимость твердого электролита зависит от разных факторов: степени дисперсности ионного кристалла, инертной фазы, размера и формы пор в последней, степени гомогенизации смеси компонентов температуры и других условий обработки смеси, существенно влияющих на формирование структуры границ раздела [1].

В предыдущих работах [2] соединения  $\text{Li}_{2\pm x}\text{ZrO}_{3\pm x/2}$  синтезировали твердофазным методом. На основании полученных рентгеновских данных был сделан вывод, что область существования фазы  $\text{Li}_{2\pm x}\text{ZrO}_{3\pm x/2}$  составила от 0 до 0,07 моль.% с недостатком  $\text{Li}_2\text{O}$ . Технологические приемы не позволили получить плотные керамические образцы и достичь рентгеновской плотности, соответствующей кристаллической структуре керамики. Реальная, кажущаяся плотность образцов ниже, что обусловлено в основном ее пористостью. Относительная плотность образцов колеблется от 58 до 68 % от теоретической.

В настоящей работе с целью получения образцов с лучшей плотностью была использована другая методика синтеза, основанная на предварительном соосаждении из жидких прекурсоров исходных материалов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ ), с последующим синтезом по керамической технологии. Исходные компоненты смешивали в соответствующих стехиометрических соотношениях. В качестве прекурсора использовали этиленгликоль. Дальнейший синтез вели в реакторе из жаропрочной стали в инертной среде при температурах от 573 до 1073 К. Полноту прохождения синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа полученных соединений. Кроме того, проводили сравнения массы полученного продукта с расчетной. Таким образом, были получены однофазные образцы.

С помощью метода импедансной спектроскопии определено соотношение сопротивления объема и границ зерен для синтезированных материалов. Доля электронной составляющей проводимости для всех полученных составов не превышала 0,1% от общей проводимости.

## Литература

- [1] А.Б. Ярославцев. А.Б. Ярославцев *Успехи химии* **78** 1094–1112 (2009)
- [2] А.В. Калашнова, М.И. Пантюхина *Тез.док. 16 Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»* 111-113 (2013)

## CORE/SHELL (ЯДРО-ОБОЛОЧКА) НАНОЧАСТИЦЫ LNMCO/C ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.А. Воронов<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Корнилов<sup>2</sup>, С.П. Губин<sup>1</sup>, Е.С. Краснова<sup>2</sup>, Е.Г. Рустамова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>ООО АкКоЛаб, Москва

тел.: (495) 684-4910, эл. почта: [voronovs89@gmail.com](mailto:voronovs89@gmail.com), [akkolab@gmail.com](mailto:akkolab@gmail.com)

В течение последних десятилетий, в связи с более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с другими типами аккумуляторов, литий-ионные аккумуляторы преобладали в портативных устройствах. В настоящее время данные системы требуются не только для применения в мобильных телефонах, ноутбуках и другой портативной технике, но также для гибридных и электрических транспортных средств и для других перспективных направлений.

В последнее время активно исследуются материалы со слоистыми структурами на основе  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_d\text{O}_2$  [1, 2, 3], которые обладают потенциально более высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный  $\text{LiCoO}_2$ . Тем не менее, на сегодняшний день, электропроводность, стабильность при циклировании и реальная ёмкость являются важнейшими факторами и должны быть улучшены для удовлетворения постоянно растущих требований к накопителям энергии.

Существует множество методов получения данных электроактивных материалов: твердофазный, микроволновой, соосаждение гидроксидов или нерастворимых солей, криохимический [4,5] и другие, но они обладают недостатками: длительный процесс синтеза, высокая температурная обработка (900 - 1200°C), недостаточная гомогенизация, большой размер частиц (0,3 – 20µm), низкая электропроводность и энергоёмкость.

В данной работе предложен новый метод получения катодных наноматериалов LNMCO/C, в которых оксиды металлов находятся в виде core/shell (ядро-оболочка) наночастиц (<100nm), где оболочкой служит слой углерода (рисунок 1), что обеспечивает повышение электропроводности и стабильности электродного материала. Благодаря просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что толщина углеродного слоя не превышала 5nm.

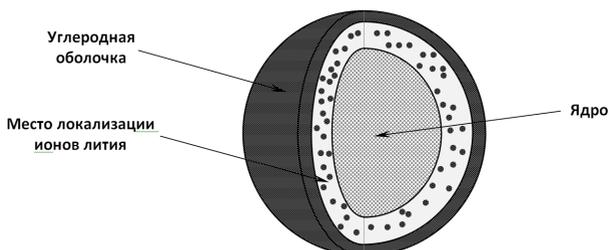


Рис. 1. Схематическое изображение электроактивной core/shell (ядро-оболочка) наночастицы.

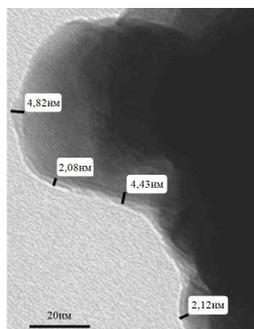


Рис. 2. Микрофотография просвечивающего электронного микроскопа LNMCO/C

### Литература

- [1] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere Layered  $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$  Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries (J. Electrochem. Soc.) **153** A 261 (2006)
- [2] Y.M. Todorov, K. Numata Effects of the Li:(Mn+ Co+Ni) molar ratio on the electrochemical properties of  $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$  cathode material (Electrochim. Acta) **50** 495 (2004)
- [3] M.M. Thackeray, S.H. Kang, C.S. Johnson Comments on the structural complexity of lithium-rich  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  electrodes ( $M = Mn, Ni, Co$ ) for lithium batteries (Electrochemistry Com) **8** 1531–1538 (2006)
- [4] T. Ohzuku, Y. Makimura Layered lithium insertion material of  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ : a possible alternative to  $LiCoO_2$  for advanced lithium-ion batteries (Chem. Letters) **8** 744–745 (2001)
- [5] F. Cheng, Y. Xin, J. Chen Enhanced electrochemical performances of 5 V spinel  $LiMn_{1.58}Ni_{0.42}O_4$  cathode materials by coating with  $LiAlO_2$  (J. Materials Chem.) **1** 5301–5308 (2013)

# $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$ ( $0 \leq x < 1,5$ ) — НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.Р. Подугольников, Н.В. Косова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

тел: (383) 2332410\*450, факс: (383) 3322847, эл. почта: Podugolnikov.V.R@gmail.com

Недавно был предложен новый класс натрий-содержащих катодных материалов  $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$ ) для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1]. Соединение  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  кристаллизуется в ромбической сингонии (Пр. гр. *Pbcn*) и характеризуется наличием двумерных (2D) каналов для диффузии щелочного металла и однофазным механизмом циклирования (механизм твердых растворов); рабочее напряжение составляет 3,3 В.

В данной работе методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза получены и исследованы соединения состава  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$  в интервале концентраций  $0 \leq x < 1,5$ .  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  получали в две стадии: на первой стадии был синтезирован прекурсор  $\text{NaFePO}_4$ , на второй — реализовано его взаимодействие с  $\text{NaF}$ . Обе стадии включали в себя предварительную механическую активацию (МА) на планетарной мельнице АГО-2. Последующий отжиг проводили при температурах 550–700°C. Соединения состава  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$  синтезировали с использованием смеси следующих реагентов:  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{LiF}$ , взятых в соответствующей стехиометрии. Кристаллическую и локальную структуру, размер частиц и электрохимические свойства полученных соединений исследовали методами РФА с уточнением структуры по методу Ритвельда, СЭМ, ПЭМ, ИКС, ЯГРС, ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{23}\text{Na}$  и  $^{31}\text{P}$  и гальваностатического циклирования. Фазовые превращения во время нагревания и охлаждения активированной смеси  $\text{NaFePO}_4+\text{NaF}$  контролировали с помощью *in-situ* РФА в высокотемпературной камере НТК 1200N дифрактометра.

Показано, что на стадии МА смеси  $\text{NaFePO}_4$  с  $\text{NaF}$  образуется плохоокристаллизованный  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ . Завершение синтеза и кристаллизация продукта происходит при нагревании до 600°C. Структура хорошо описывается пространственной группой симметрии *Pbcn*; уточненные параметры решетки ( $a=5,2273(4)$  Å,  $b=13,8206(9)$  Å,  $c=11,7495(8)$  Å,  $V=848,8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $R_{\text{wp}} = 5,78\%$ ) коррелируют с литературными данными [1]; средний размер частиц около 100 нм. Напротив, взаимодействие в смесях состава  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$  ( $0,5 \leq x \leq 1,4$ ) приводят к образованию продуктов с пространственной группой симметрии *Pnma*. Наиболее однофазный продукт образуется в смеси  $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$  из  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{NaF}$ .

Гальваностатическое циклирование полученных образцов проводили в диапазоне 2–4,5 В при комнатной температуре с использованием ячеек типа Swagelok с литиевым анодом и раствором  $\text{LiPF}_6$  в ДМК и ЭК в качестве электролита. Разрядная емкость составила 20 мАч/г и 115 мАч/г для  $\text{NaFePO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  соответственно. Установлено, что электрохимический Li-Na обмен в катодном материале  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  завершается на 5-6 цикле с образованием фазы  $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ . При этом структура продукта сохраняется (Пр. гр. *Pbc*), а параметры решетки уменьшаются.

## Литература

[1] В. Ellis, W.R.M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L.F. Nazar *Nat. Mater.* **6** 749–753 (2007)

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LiCoPO}_4$

О.А. Подгорнова, Н.В. Косова

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

тел: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: podgornova.nsk@gmail.com

$\text{LiCoPO}_4$  с структурой оливина является одним из главных кандидатов для использования в качестве высоковольтного катодного материала благодаря высокому рабочему напряжению (4,8 В относительно пары  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) и высокой теоретической емкости (167 мАч/г). Однако существует ряд проблем, которые ограничивают его использование, такие как низкие электронная проводимость и литий-ионная диффузия, а также заметная деградация при циклировании в результате разложения электролита при высоких напряжениях. Ранее было показано, что частичное замещение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{LiMnPO}_4$  значительно сдвигает окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  в область более низких напряжений [1].

В данной работе исследовали влияние замещения ионов  $\text{Co}^{2+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на структуру и электрохимические свойства  $\text{LiCoPO}_4$ . Твердые растворы  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 < y < 1$ ) были получены методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной мельнице АГО-2; последующий отжиг осуществляли при 750 °С в токе аргона.

Согласно данным РФА, все синтезированные твердые растворы  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 < y < 1$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой *R3m*. Параметры элементарной ячейки *a* и *b*, рассчитанные методом Ритвелда, прямолинейно возрастают с увеличением содержания Fe вследствие большего радиуса ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по сравнению с радиусом ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а параметр *c* уменьшается. Формирование твердых растворов подтверждается данными ИК и ЯГР спектроскопии. На спектрах ЯГР твердых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 < y < 1$ ) наблюдается один дублет, соответствующий ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом окружении в структуре оливина. По данным СЭМ наблюдается рост размера частиц от 150 нм до 500 нм с увеличением содержания железа.

Гальваностатическое циклирование твердых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 < y < 1$ ) проводили в диапазоне напряжений 3 - 5 В при комнатной температуре, используя полуячейку с литиевым анодом и электролитом на основе 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этилен- и диметилкарбоната. На зарядной кривой  $\text{LiCoPO}_4$  наблюдается 2 плато, что соответствует формированию промежуточной фазы  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ , а на разрядной кривой - одно плато. На зарядно-разрядном профиле твердых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 < y < 1$ ) присутствует два плато при 3,4 и 4,8 В, соответствующие двум окислительно-восстановительным парам  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . При этом потенциал пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  остается практически неизменным, а потенциал пары  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  сдвигается в сторону более низких значений напряжения с увеличением содержания железа. Проведено сравнение электрохимических свойств полученных твердых растворов и механических смесей  $(1-x)\text{LiCoPO}_4-x\text{LiFePO}_4$ .

## Литература

[1] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk, S.A. Petrov *Electrochim. Acta* **59** 404–411 (2012)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРОВОДИМОСТИ СМЕШАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(\text{Mn}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ ( $\text{M}=\text{Cs}, \text{K}$ )

И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

тел: (383) 233-24-10\*468, факс: (383) 332-28-47, эл. почта: *ponomareva@solid.nsc.ru*

Несмотря на значительное число публикаций, смешанные соли семейства  $\text{M}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$  ( $\text{M}=\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ;  $n, m, p$  – целые числа) на основе гидросульфатов–дигидрофосфатов цезия и калия исследованы в недостаточной степени. В то же время они являются перспективными протонными мембранами для электрохимических устройств, и изучение структурных и физико-химических свойств солей, особенно при небольших изменениях состава крайне важны.

Данная работа посвящена исследованию транспортных и структурных свойств соединений  $(\text{CsH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$  и  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$ . Показано, что в системе  $(\text{CsH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$   $x \leq 0.3$  наблюдается формирование двух фаз, изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . В диапазоне составов  $x \leq 0.1$  происходит образование непрерывного ряда твердых растворов изоструктурных  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{P}2_1/\text{m}$ ) и значительный рост проводимости вследствие появления свободных кристаллографических позиций для протонов, ослабления водородных связей и увеличения подвижности носителей. Примечательно, что при  $x=0.15-0.3$  наблюдается стабилизация фазы, изоструктурной высокотемпературной (ВТ)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{P}m\bar{3}\text{m}$ ), которая существует длительное время при комнатной температуре. В соответствие с этим изменяются и транспортные свойства: при снижении проводимости суперионной фазы в 1.5–2 раза, проводимость в низкотемпературной (НТ) области возрастает до 4 порядков, приближаясь по величинам к суперионной фазе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  при снижении энергии активации от 0,9 до 0,42 эВ; суперионный фазовый переход исчезает. Стабильность ВТ фазы при комнатных температурах существенно зависят от относительной влажности. Исследована динамика релаксации кубической фазы с использованием методов: РФА, ЯМР и импедансной спектроскопии. Проведен анализ полученных данных и причин стабилизации ВТ фазы.

В системе  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{CHSO}_4)_x$  в широком диапазоне составов  $x=0,01-0,99$  наблюдается образование смешанных солей сложного состава с различными кристаллическими структурами, транспортными, термодинамическими свойствами.

При  $0.5 < x < 0.05$  наблюдается образование соединения изоструктурного  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{P}2_1/\text{c}$ ). При  $x \geq 0.7$  наряду с  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  в виде отдельной фазы сосуществует  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , содержание которого значительно возрастает при  $x \leq 0.1$ . Система  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{CHSO}_4)_x$  при  $x=0,4-0,05$  характеризуется низкими значениями проводимости с высокими энергиями активации, близкими к  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Наряду с изменениями структурных свойств наблюдается снижение и термической устойчивости фаз. Так, фазы с большим содержанием  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $x=0,1-0,4$ ) характеризуются меньшей термической устойчивостью, близкой к индивидуальной  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

В смешанных соединениях  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{(1-x)}(\text{CsHSO}_4)_x$  при  $x=0,5 \div 0,95$  происходит формирование твердых растворов изоструктурных  $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  ( $\text{C}2/\text{c}$ ). Протонная проводимость новой высокопроводящей разупорядоченной фазы до трех порядков превышает исходные соли в НТ фазе и зависит от доли добавки, достигая максимума  $\sim 10^{-2}$  См/см при  $x=0,33$  и  $T=180^\circ\text{C}$ . Рост проводимости связан с дальнейшим разупорядочением структуры вследствие наличия тетраэдров различного типа и ослабления системы водородных связей. Суперионный фазовый переход сдвинут в низкотемпературную область до  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ №12-08-01339 и №И 105 СО РАН.

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР

С.В. Васильев<sup>1</sup>, В.Н. Гусев<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>2</sup>, А.А. Мироненко<sup>1</sup>,  
В.В. Наумов<sup>1</sup>, А.С. Рудый<sup>1</sup>, А.М. Скудин<sup>2</sup>, А.Б. Чурилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН г. Ярославль

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН  
г. Москва

тел: (0852) 24-6552, факс: (0852) 24-6552, эл. почта: [amironenko55@mail.ru](mailto:amironenko55@mail.ru)

Наиболее реальным и практически единственным способом решения проблемы увеличения времени эффективной работы литий-ионного аккумулятора является использование новых активных материалов, обладающих существенно большей удельной ёмкостью, чем соединения на основе углерода. Одним из таких материалов является аморфный кремний, пленки которого могут быть подвергнуты обратимому циклированию без значительных потерь емкости. Оптимальной является толщина плёнок от 50 до 300 нм [1–2], поскольку дальнейшее ее увеличение приводит к ускорению деградации при циклировании, обусловленному разрушением и частичным отслаиванием материала тонкопленочных электродов литий-ионных аккумуляторов.

Стабильность плёнок при циклировании может быть увеличена за счёт применения композитных материалов, из которых наибольшую популярность приобрели композиты кремния с углеродом. [3–4].

Коммерчески оправданным использование новых электродов становится в том случае если ёмкость в расчёте на единицу поверхности будет не менее, чем 2 мАч/см<sup>2</sup>. При удельной ёмкости кремния 4200 мАч/г такой результат может быть обеспечен при толщине пленки не менее 2,26 мкм. Уменьшение фактического значения удельной ёмкости, соответственно требует увеличения толщины слоя активного материала.

В работе исследовались пленки композитных структур на основе кремния (Si–O, Si–O–C, Si–O–Al) нанесенные методом магнетронного напыления в плазме аргона и кислорода на титановую фольгу. Толщина пленок варьировалась от 300 нм до 3000 нм. При подготовке образцов в качестве источника Al использовалась алюминиевая мишень, а источником углерода служил газ CO<sub>2</sub>. Комплексное исследование подготовленных пленочных структур проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (SUPRA 40), рентгеновского микроанализа (INCA), рентгеноструктурного анализа (ARL X'TRA), инфракрасной спектроскопии (IFS 113V).

На рис. 1–2 представлены результаты циклирования электролитических ячеек, изготовленных на основе анодных пленок различной морфологии. Лучшие результаты получены для образцов, имеющих слоистую структуру, ориентированную параллельно подложке, где слоистость образуется за счет обогащения или обеднения границ слоя элементами С, О (рис. 1) и пористую столбчатую структуру с преимущественным направлением пор перпендикулярно к подложке со слоями обогащенными и обедненными Al (рис. 2). Такие структуры имеют возможность растяжения-сжатия при литировании и делитировании в двух направлениях без катастрофического разрушения. Как видно из рис.1 для первой серии образцов максимальная удельная емкость составляла ~ 2010 мАч и уменьшалась к 275

циклу «заряд-разряд» до 1100 мА/ч. Для второй серии (рис. 2) начальные значения составляли 2000–2500 мА/ч и практически не изменялась до 60 цикла. Зависимости 1 и 2 на рис. 1–2 относятся к разному количеству слоев в исследованных образцах.

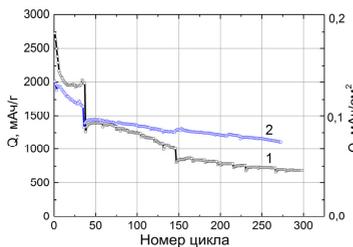


Рис.1 Изменение разрядной емкости анодных пленок слоистой структуры Si–O–C, с ориентацией слоев параллельно подложке. Слоистость образована за счет обогащения границ слоев С и О. Толщина пленки 355 нм. Плотность тока 0,1 мА/см<sup>2</sup>

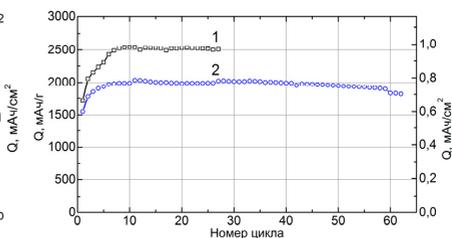


Рис.2 Разрядная емкость анодных пленок пористой столбчатой структуры Si–O–Al, с преимущественным направлением пор перпендикулярно к подложке. Слоистость образована за счет чередования слоев обогащенных и обедненных Al. Толщина пленки 1893 нм. Плотность тока 0,11 мА/см<sup>2</sup>

Две другие серии изученных образцов анодных пленок – аморфный кремний толщиной  $d=160$  нм практически без добавок С, О, Al и  $d=2510$  нм с равномерным распределением С, О, Al также показали высокую начальную удельную емкость (~2000 мА/ч и ~1500 мА/ч соответственно), которая, однако, значительно снижалась (на 20–30%) уже к 20 циклу «заряд-разряд».

В результате проведенных исследований установлено, что лучшие результаты по циклированию достигаются на анодных пленках слоистой морфологии толщиной до 2 мкм, позволяющие получить удельную емкость кремниевых анодов 1,0 – 1,2 мАч/см<sup>2</sup>.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

### Литература

- [1] A Netz, R A. Huggins, W. Weppner. *J. Power Sources.* **119–121.** p. 95–100. (2003)
- [2] Ye Zhang, Zheng-Wen Fu, Qi-Zong Qin. *Electrochem. Comm.* **6.** P. 484–491. (2004)
- [3] Т.Л. Кулова, А.М. Скундин *Электрохимия.* **48** с. 362–368. (2012)
- [4] А.Е. Бердников, В.Н. Герашенко, В.Н. Гусев, Т.Л. Кулова, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, А.С. Рудый, А.М. Скундин. *Письма в ЖТФ.* **39** № 7. с. 73–78. (2013)

# ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ИНДИЯ-ОЛОВА ПРИВИТЫМИ РАДИКАЛ- СОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТОД-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.А. Королёв<sup>1</sup>, Д.Е. Русаковский<sup>1</sup>, К. Такахаши<sup>2</sup>, Е.В. Брюзгин<sup>1</sup>, А.В. Навроцкий<sup>1</sup>,  
И.А. Новаков<sup>1</sup>, Х. Нишиде<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия

<sup>2</sup>Университет Васеда, г. Токио, Япония

эл. почта: [viskositat@vstu.ru](mailto:viskositat@vstu.ru)

Использование редокс-активных полимеров, способных обратимо заряжаться и разряжаться, в качестве электрод-активных материалов является перспективным направлением эволюции химических источников тока [1]. Среди редокс полимеров поли(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси метакрилат) (поли-ТПОМ), считается одним из перспективных для создания катод-активных материалов. К сожалению, полимер легко растворяется в органических растворителях, применяемых в качестве электролита, что снижает плотность энергии, производительность и жизненный цикл батареи [2]. Основными подходами по решению данной проблемы является изготовление композитного электрода или закрепление редокс полимерного покрытия на поверхности подложки.

В качестве субстрата использовали пластинки оксида индия-олова (ITO)(12×12 мм), т.к. данный материал обладает электрической проводимостью и оптически прозрачен.

По результатам проведенных исследований было получено устойчивое привитое полимерное покрытие на поверхности ITO (схема 1).

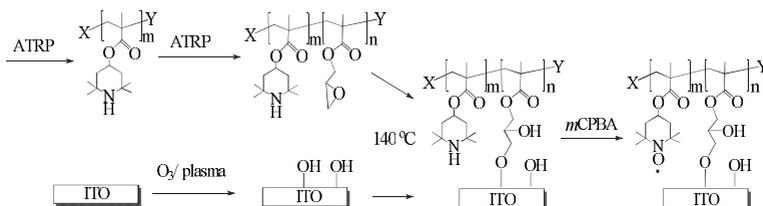


Схема 1. Общая схема модификации поверхности ITO блок-сополимером поли(ТМОПМ-6-ГМА).

В качестве модифицирующего агента использовали блок-сополимер поли(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил метакрилат-6-глицидилметакрилат)поли(ТМПМ-6-ГМА), с последующим окислением блока поли-ТМПМ до формы поли-ТПОМ. Функция блока поли-ТПОМ заключается в хранении и передаче заряда, в свою очередь функцию якорных групп выполняют оксирановые циклы, входящие в состав поли-ГМА.

Исследование синтезированных полимеров проводили при помощи методов <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии и диффузионно-упорядоченной ЯМР спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и гель проникающей хроматографии (ГПХ). Морфологию поверхности с привитым полимерным покрытием изучали с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, также исследовали электрохимические свойства полимерного покрытия методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и потенциометрии.

Результаты микроскопических исследований свидетельствуют, что модификация поверхности ИТО блок-сополимером поли(ТМППМ-6-ГМА) по методу «привитие к» позволяет получить развитую морфологию привитого полимерного покрытия с различными надмолекулярными образованиями (Рис. 1).

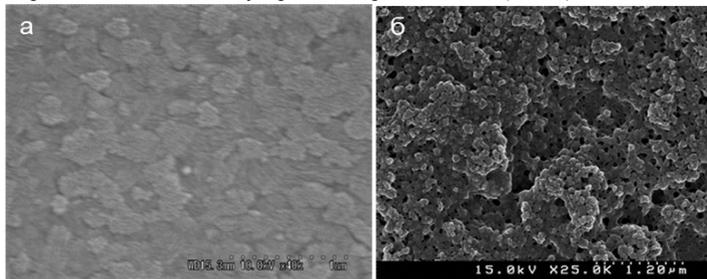


Рис. 2. СЭМ изображение а) чистой поверхности ИТО, б) модифицированной блок сополимером поли(ТМППМ-6-ГМА)

Полученное покрытие обладает высоким коэффициентом диффузии  $3,4 \times 10^{-10}$  см/с, электрическая емкость для 10-ти привитых слоев при скорости сканирования 1 мВ/с составляет  $Q=0,195$  Кл/см<sup>2</sup>, что соизмеримо с композитными электродами с аналогичным полимером. Электрохимические исследования показали, что последовательное нанесение полимерных слоев блок-сополимера приводит к увеличению электрической емкости с линейным характером (рис. 2).

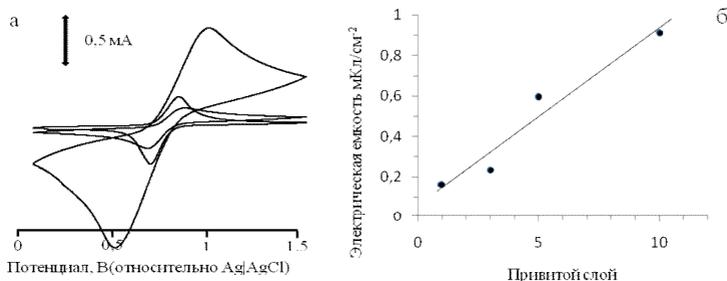


Рис. 3. а) Циклическая вольтамперометрия привитого блок-сополимера поли(ТМППМ-6-ГМА) (слои от 1 до 10) при скорости сканирования 5 мВ/с. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор тетрабутиламмоний перхлората в ацетонитриле; б) Зависимость электрической емкости от количества привитых слоев блок-сополимера на поверхности ИТО.

Таким образом, показан способ получения привитого редокс-полимерного покрытия на поверхности ИТО с высокими электрохимическими свойствами, что позволяет их использовать в качестве аналога современным катод-активным материалам в химических источниках тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-92104-ЯФ\_а

### Литература

[1] K. Oyaizu, H Nishide. *Polyradicals in Batteries* (Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials) 2012

[2] / K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro. *Rechargeable batteries with organic radical cathodes* (Chemical Physics Letters) p. -351–354 (2002)

# EFFECT OF PARTICLES SIZE AND SURFACE CHEMISTRY OF GRAPHITE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF LITHIUM-ION BATTERY ANODES BASED ON PVDF

V. Khomenko, V. Barsukov

Kiev National University of Technologies and Design, Kiev, Ukraine

tel: (+38067) 646-2294, fax: (+38044) 284- 8266, email: v.khomenko@i.ua

In the lithium ion batteries, anodes predominantly consist of graphite and polymeric binders like poly(vinylidene fluoride) (PVDF). Polymeric binder, which is necessary to provide sufficient mechanical strength to the electrodes, can affect an electrochemical intercalation of lithium ions into graphite materials. It is well known that the type and amount of polymer binder effect on electrochemical performance of anodes such as reversible and irreversible capacity, efficiency, charging-discharging rate and capacity fading. In this work we have examined the influence of PVDF and graphite properties on the binding mechanism of PVDF binders at the surface of graphite materials and copper current collector by using different molecular weight and functionality of PVDF. The special attention has been paid to investigation the effect of this interaction on the electrochemical properties of the anodes. We used different grades of graphite materials from Superior Graphite Co., USA and Timcal Co. Ltd., Switzerland. Anodes were prepared by mixing slurries that contained graphite materials, 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, anhydrous, Aldrich) as a solvent and 5wt% solution of PVDF binder in the same solvent. To investigate the effect of molecular weight and functionality, we used a PVDF produced by SOLVAY SOLEXIS S.P.A. (SOLVAY). SOLVAY have synthesized new fluoropolymers bearing special hydrophilic moiety (for binding) in a very large range of monomeric composition, molecular weight and macromolecular architecture (linear or branched) having the desired mechanical properties and adhesion strength, measured on the polymer used in electrodes formulation. We have performed electrochemical and physical-chemical investigation in order to investigate the effect of the properties of PVDF on electrochemical performance of anode. In the present work we have shown that interaction between graphite and PVDF influences the viscosity of slurries as a processing parameter, and it causes the different homogeneity of distribution of PVDF at the graphite surface in final composite anodes. Also it has been shown that physical properties of the anodes such as adhesion and cohesion strength are affected by the crystallinity and molecular weight of PVDF and nature of surface and particle size distribution of graphite materials. These surface chemistry and morphology are influenced by the chemical properties of PVDF, which is manifested by functional groups modified PVDF and high molecular weight of PVDF. It was shown that incorporation of hydrophilic functional groups in PVDF backbone can help increasing both cohesion between particles and adhesion to metallic collector. In order to optimize the composition of anode to improve power density, the appropriate balance of materials needs to be determined. It has been found that decreasing PVDF content (6%w/w vs 8–10% w/w commonly use ) in the anode improve conductivity and power performance of anode. An optimal balance between the conductive additives and polymeric binders was also specified. It has been suggested that the electrical and ionic conductivities of the anode depend strongly on the final structure of electrode materials. That structure is directly affected by the interaction of the constituents during electrode fabrication.

## **Acknowledgement**

We thank the 7th European Programme “Materials, technologies and processes for sustainable automotive electrochemical storage applications”, AMELIE Project n.265910 for financial support. SOLVAY is acknowledged for providing PVDF samples and for the useful discussions.

# АНОДЫ ЛИА, ВКЛЮЧАЮЩИЕ СПЛАВЫ ОЛОВО-НИКЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Н.И. Глоба<sup>1</sup>, В.С. Кублановский<sup>2</sup>, Ю.В. Шматок<sup>1</sup>, В.Н. Никитенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Вернадского НАН Украины

телефон – 38-044-243-21-23, факс 38-044-243-21-27, эл. почта gnl-n@ukr.net

Одними из перспективных материалов, используемых как аноды литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) рассматриваются оловосодержащих композиционные покрытия, в частности, сплавы олово-никель, получаемые методом электролиза водных растворов соответствующих солей. Максимальная удельная емкость сплавов олово никель при циклировании в апротонных растворителях достигает 730 мАч/г.

Осаждения из водных растворов методом электролиза является достаточно простым и контролируемым способом получения осадков сплавов. В современной гальванотехнике для осаждения сплавов, используются полилигандные электролиты, такие как: фторидно-аммонийные, тартратно–трилонатные и пирофосфатно-тартратно-глицинатные. Выбор лигандов, входящих в состав электролитов, позволяет управлять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых осадков.

В настоящей работе представлены результаты исследований электрохимических характеристик сплавов олово-никель, полученных из полилигандного тартратно-трилонатного электролитов как анодов ЛИА. Исследования проведены методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования с использованием электролита состава ЭК: ДМК (1:1 по массе), LiClO<sub>4</sub> (1 моль/кг).

Для изготовления растворов электролитов для процесса электролиза, использовали 2 и 4-валентные соли олова в виде станата натрия и хлорида олова. Осадки, полученные из растворов, включающих станат натрия, содержали сплав Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, что было подтверждено рентгеновскими дифрактограммами и электронным микроанализом. Данные электронной микроскопии электродов [СЕМ, ТЕМ] показали, что покрытия с массой сплава 0,4 мг/см<sup>2</sup> характеризуется высокой пористостью и относительно большими размерами частиц. Осадок с массой покрытия 0,7 мг/см<sup>2</sup> характеризуется наличием хорошо сформировавшихся плотно упакованных кристаллов, размеры которых находятся в пределах 2–5 мкм. Результаты ТЕМ–микроскопии показывают, что полученные покрытия являются равномерными, без посторонних включений или включений металлического олова.

Осадки, полученные из растворов хлоридов олова и никеля, с рН 8–9 и рН 5–6 содержали в своем составе олово, что подтверждено данными электронного микроанализа. Выход по току при электроосаждении зависел от рН электролита, однако процесс электроосаждения протекал со значительным выделением водорода. В щелочных электролитах, выход по току был выше, чем в подкисленных, однако процесс электролиза в щелочных электролитах осложняется реакцией гидролиза скорость, которой существенно увеличивается с ростом температуры. По данным электронной микроскопии полученные осадки являются пористыми и достаточно мелкокристаллическими. Размеры кристаллов олова составляют примерно 200–300 нм.

Удельная емкость электролитических осадков определяется качественным и количественным составом получаемого интерметаллида, состав которого зависит от условий электролиза. При этом характер гальваностатических кривых (напряжение циклирование) практически не зависит от массы сплава олово-никель на поверхности электродов. Значения удельной емкости осадков, полученных из станатных электролитов, на первых циклах составляют около 700 мАч/г, что по величине близко к теоретическому значению 730 мАч/г, характерному для сплава олово-никель состава  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  с содержанием 60 ат. % олова при включении 4.4 М лития. Полученные осадки характеризуются высокой эффективностью в процессе циклирования, поскольку соотношение емкостей заряда и разряда близко к 1. Удельная емкость осадков, полученных из хлоридных щелочных растворов, была достаточно низкой и не превышала 250–300 мАч/г. Покрытия, полученные из электролитов с рН 5–6, имели удельную емкость примерно 700–720 мАч/г.

Исследования зависимости удельной емкости от плотности тока циклирования показали, что более эффективно при высоких плотностях тока (мА/г) используются тонкие осадки в отличие от осадков с большей массой. Это связано с тем, что в заряд-разрядном процессе в основном участвуют поверхностные слои осажденных сплавов олово-никель, что обусловлено их относительно низкой пористостью. Возвращение величины удельной емкости к своему исходному значению после заряда-разряда при повышенных плотностях тока свидетельствует, об отсутствии изменений как в составе сплава олово-никель, так и в его электрохимических свойствах. Электроды способны выдерживать относительно высокие значения заряд-разрядных токов без механических разрушений.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», договор № 24-13 и договор №11-12 от 07.02.2013 при финансовой поддержке НАН Украины.

# ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА РТ ЭЛЕКТРОДАХ КАК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС С ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

А.М. Трунов

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина

тел: (+38 048) 7283132, эл. почта: trunov\_am@paco.net

В работе [1] при анализе ORR на различных электродных материалах использована концепция электрохимического процесса с замедленной стадией гетерогенной химической реакции (ЭХП\_ГХР) [2]. Использование концепции ЭХП\_ГХР позволило понять, какие факторы способствуют протеканию ORR как 4-х электронному процессу на различных электродных материалах.

В приложении к ORR на Pt электродах концепция ЭХП\_ГХР позволяет понять, какие факторы вызывают проявление широкой гаммы наклонов Тафеля на различных типах электродного материала (гладкий металл, металл высокой дисперсности, монокристаллы). Анализ обзорных публикаций [3] позволяет констатировать, что в литературе отсутствует описание применения этой концепции в приложении к ORR.

В соответствии с концепцией ЭХП\_ГХР [2] процесс ORR должен описываться уравнением Тафеля с коэффициентом:

$$b = \nu RT / (pnF) \quad (1)$$

где  $\nu$  — стехиометрическое число (количество повторений замедленной стадии многостадийной ГХР),  $p$  — порядок реакции по кислороду,  $n$  — количество электронов, переносимых на замедленной стадии.

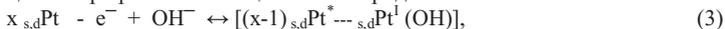
Энергетическая неоднородность поверхности по Темкину в уравнении Тафеля учитывается с помощью параметра  $0 < \beta < 1$ :

$$b = \nu RT / (p\beta nF) \quad (2)$$

Характерным признаком ЭХП\_ГХР является особенность результатов графической обработки поляризационных кривых. В случае замедленности *последующей* стадии ГХР *катодный* процесс (ORR) описывается уравнением Тафеля  $\eta = a + b \ln i$ . Для *анодного* процесса (OER) уже при небольшой поляризации наступает *предельный* ток. Именно такой характер по литературным данным имеют характеристики кислородного Pt электрода в широком диапазоне поляризации [4].

В случае ORR на Pt электродах в щелочной среде для многостадийной ГХР можно принять значение  $\nu = 1$ , так как замедленной может быть только одна из трех основных стадий: I — ослабление связей в хемосорбированной молекуле O<sub>2</sub> (кратность связей 2) и образование кислородной частицы O<sub>2</sub><sup>-</sup> (кратность связей 1.5); II — разрыв одной связи в кислородной частице O<sub>2</sub><sup>-</sup> и образование пергидроксидной группы <sup>-</sup>O—O<sup>-</sup> (кратность связей 1); III - разрыв связи в пергидроксидной группе и образование ионов OH<sup>-</sup>. Сопоставление энергий разрыва связей в упомянутых кислородных частицах приводит к заключению, что замедленной должна быть стадия III, так как это наиболее энергоемкий процесс. В таблице 1 приведены результаты сопоставления литературных данных по параметрам ORR на Pt разного типа с параметром энергетической неоднородности  $\beta$ , рассчитанного по формуле (2) для случая, если  $\nu = 1, p = 1, n = 1$ .

Концепция ЭХП\_ГХР предполагает участие в ORR поверхностных нанокластеров (S<sub>n</sub>Cl), которые возникают в результате последовательных электрохимических процессов при разных потенциалах электрода:





Символы “s” и “d” означают, что *поверхностный* атом  $_{s,d}Pt$  является *дефектом* кристаллической решетки. Символы “I” и “II” отражает валентное состояние атома  $_{s,d}Pt$ , так как величину положительного заряда поверхностного атома интерпретировать крайне сложно. Аббревиатуры  $_{s,d}Pt^*$  и  $_{s,d}Pt^{**}$  обозначают атомы с наведенным положительным зарядом в результате тесного электронного взаимодействия с окисленным атомом  $_{s,d}Pt^I$  или  $_{s,d}Pt^{II}$ . Параметр ‘x’ отражает количество атомов  $_{s,d}Pt$  в исходном блоке, из которого возникают SNcl после электрохимического окисления одного поверхностного атома платины. Этот параметр зависит от типа монокристалла. Анализ показывает, что ‘x’ равен 7, 3 и 5 соответственно для Pt(111), Pt(110) и Pt(100). Очевидно, что этот параметр определяет различие энергетической неоднородности SNcl на поверхности разных монокристаллов. В случае поликристаллических образцов Pt влияние параметра ‘x’ разных кристаллов проявляется при повышенных плотностях тока.

Таблица 1

Энергетическая неоднородность поверхности разных типов Pt электродов (гладкий металл, дисперсный металл, монокристаллы) в процессе ORR

Электродный материал	Интервал потенциалов, В	Наклон Тафеля $b$ , мВ декада <sup>-1</sup>	Параметр энергетической неоднородности поверхности, $\beta$
Pt гладкий металл	1.0–0.87	60	1,0
Pt high-area	0.87–0.75	120	0,5
Pt(111)	1.15–1.20	120	0,5
Pt(111)	0.95–0.85	86	0,7
Pt(110)	0.95–0.8	92	0,6
Pt(110)	0.8–0.6	190	0,3
Pt(100)	0.95–0.8	112	0,5

Согласно концепции [1], оба типа SNcl могут принимать участие в ORR на Pt. Предложено два редокс цикла для ORR с участием SNcl. Редокс циклы составлены на основе концепции ЭХП\_ГХР как внутрикластерное окисление предварительно электрохимически восстановленных атомов  $_{s,d}Pt^{II}$  или  $_{s,d}Pt^I$ . Особенностью составленных редокс циклов является отсутствие стадий образования гипотетических *индивидуальных* адсорбированных промежуточных частиц-радикалов (например,  $^*O_2^-$ ,  $O^*$ ,  $OH$ ,  $HO_2^*$ ).

### Литература

- [1] A. Trunov *Electrochimica Acta* **105** 506 (2013)
- [2] А. Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина *Теоретическая электрохимия* (Л.: Химия) 424 с. (1981)
- [3] A. Appleby, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **357** 117 (1993)
- [4] О.Г. Дерягина, Е.Н. Палеолог *Электрохимия* **8** 431 (1972)

# СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА, ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА И ДИМЕТИЛКАРБОНАТА

М.М. Гафуров<sup>1</sup>, М.Б. Атаев<sup>1</sup>, М.И. Горобец<sup>2</sup>, Д.О. Третьяков<sup>2</sup>, С.А. Кириллов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН и Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Российская Федерация

<sup>2</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

<sup>3</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

тел: (380 44) 424 35 72, факс: (380 44) 423 21 27, эл. почта: kir@i.kiev.ua

Хотя применимость растворов солей лития в качестве электролитов литий-ионных источников тока во многом определяется их взаимодействием с электродными материалами, не менее важными являются сведения о молекулярном и ионном составе и строении таких растворов, позволяющие понять, какие именно частицы ответственны за процессы, происходящие в растворе и на электродах. Колебательная спектроскопия дает возможность установить наличие в растворах сольватированных катионов и анионов, сольватно разделенных и контактных ионных пар и более сложных агрегатов, а также охарактеризовать взаимодействия между ними. Плодотворность спектроскопического подхода к анализу состава и межчастичных взаимодействий в растворах электролитов литий-ионных источников тока была показана нами в исследованиях систем соль лития - диметилсульфон [1, 2]. Здесь мы сообщаем о составе и строении растворов солей лития в диметилсульфоксиде (ДМСО), пропиленкарбонате (ПК) и диметилкарбонате (ДМК).

Методом исследования служила спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Для выяснения влияния аниона на равновесия исследовали растворы  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  в ДМСО. Роль растворителя изучали на примере растворов  $\text{LiClO}_4$  в ДМСО, ПК и ДМК. Интервал концентраций составлял от 5 до 25 мольных долей соли (от разбавленных растворов до жидких смесей расплавленных сольватов состава  $\text{LiX} \cdot 4\text{Solv}$ , где  $\text{Solv}$  – растворитель, с солью лития  $\text{LiX}$ ). Кроме спектров КР, для всех растворов были построены фазовые диаграммы и получены изотермы электропроводности.

При анализе результатов учтены равновесия между частицами в индивидуальных растворителях. Для ДМСО это — образование димеров за счет диполь-дипольных взаимодействий [3], для ПК — димеризация за счет водородных связей, а для ДМК - образование димеров за счет диполь-дипольных взаимодействий и конформационные равновесия.

Для суждения о взаимодействиях в растворах были получены временные корреляционные функции колебательной дефазировки и переориентации существующих частиц. Их анализ дал возможность оценить времена жизни молекул растворителя в составе сольватированных ионов и анионов в составе ионных пар.

С использованием этих данных, впервые в одном эксперименте был исчерпывающе, без произвольных допущений охарактеризован состав растворов, в которых сосуществуют взаимодействующие друг с другом молекулы растворителя, сольватированные катионы, сольватированные анионы, сольватно разделенные ионные пары и контактные ионные пары. Наиболее характерными особенностями строения растворов солей лития в ДМСО, ПК и ДМК являются следующие:

1. Равновесия катионной сольватации во всех изученных системах подобны и мало зависят от аниона. Во всех случаях координационные числа катионов

- оказываются меньшими четырех. В частности, в расплавленных сольватах  $\text{LiX} \cdot 4\text{DMSO}$  структурные единицы  $\text{Li}(\text{DMSO})_4^+$ , ожидаемые исходя из фазовых диаграмм, не обнаружены, а вместо них в растворах присутствуют сольватно разделенные ионные пары и контактные ионные пары.
2. Во всех без исключения системах (как с участием ДМСО, так и с участием ПК и ДМК) анионы сольватированы растворителем за счет водородной связи; координационные числа анионов составляют до четырех. Как и в случае сольватации катионов, сольватация анионов не обнаруживает зависимости от анионов.
  3. В системах на основе ДМСО природа солей проявляется в равновесиях образования ионных пар. Зависимости концентраций «свободных» (точнее, Н-связанных или сольватированных) анионов, сольватно разделенных ионных пар и контактных ионных пар от содержания соли во всех системах различны. К примеру, анион  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  демонстрирует наиболее низкую способность к ассоциации с анионом и, в отличие от других анионов, не образует контактных ионных пар.
  4. Наиболее интересной особенностью растворов  $\text{LiClO}_4$  в ПК и ДМК даже при малых концентрациях соли является полное отсутствие сольватированных катионов и наличие лишь сольватно разделенных ионных пар и контактных ионных пар. В отличие от этого растворы  $\text{LiClO}_4$  в ДМСО демонстрируют наличие значительного количества сольватированных катионов. Такое поведение отражается на электропроводности, которая для растворов на основе ДМСО оказывается как минимум на порядок более высокой, чем для растворов на основе ПК и ДМК.
  5. Частота столкновений молекул растворителя, входящих в сольватную сферу катионов и анионов, и анионов, входящих в состав ионных пар, с окружающими частицами существенно (до двух порядков) меньше, чем частота столкновений с окружением «свободных», несвязанных частиц. Это явление можно рассматривать как динамический критерий сольватации и образования ионных пар.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 16.552.11.7092.

### **Литература**

- [1] S.A. Kirillov, M.I. Gorobets, M.M. Gafurov, M.B. Ataev, K.Sh. Rabadanov *J. Phys. Chem. B* **117** 9439–9448 (2013)
- [2] D.O. Tretyakov, V.D. Prisiazhnyi, M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, S.A. Kirillov *J. Chem. Eng. Data* **55** 1958–1964 (2010)
- [3] М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, В.Д. Присяжный, Д.О. Третьяков, М.И. Горобец, С.А. Кириллов, М.Г. Какагасанов, М.Б. Атаев *ЖФХ* **85** 1615–1620 (2011)

## РАСПЛАВ–ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ И ОЦЕНКА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Пакальнис В.В, Агафонов Д.В.

СПб государственный технологический институт (технический университет).

*phti@lti-gti.ru elchemorg@gmail.com*

Создание нетоксичных и дешевых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов массового выпуска остается одной из актуальных задач, особенно при разработке батарей высокой мощности для электротранспорта.

В этой связи определенный интерес представляют материалы на основе замещенного никелата лития. Замещение части ионов никеля (до 30%) в  $\text{LiNiO}_2$  на Co, Mn, Al, Mg, Fe, Ti позволяет повысить стабильность кристаллической структуры материала. Кроме этого ключевые рабочие характеристики аккумулятора (в том числе мощность) зависят от степени дисперсности частиц катодного материала. Поэтому задача получения мелкодисперсных допированных никелатов является довольно интересной.

В данной работе для решения этой задачи был изучен простой способ синтеза чистого и допированного никелатов лития с использованием нитрата аммония в качестве плавня.

Навески нитратов никеля и допантов смешивались с навеской нитрата аммония и подвергались термическому разложению в аллундовом тигле. На начальном этапе процесса за счет кристаллизационной воды нитратов образовывался расплав. При дальнейшем повышении температуры расплав начинал интенсивно кипеть с разложением нитратов и выделением бурого газа. Кипение расплава способствует равномерному перемешиванию компонентов, а так как кипение продолжается до конца разложения, то это позволяет, на наш взгляд, в значительной степени решить хорошо известную в случае смешанных оксидов проблему гомогенизации материала. Образовавшийся в результате разложения спек подвергался отжигу при  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 часов и последующему медленному охлаждению ( $10^\circ/\text{ч}$ ) в воздушной атмосфере.

К настоящему времени для синтезированных таким образом материалов  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  получены порошковые дифрактограммы, подтверждающие образование слоистых структур типа  $\text{NaFeO}_2$ , результаты элементного анализа, подтверждающие получение соединений заданного состава, и получены разрядные кривые материалов относительно лития и графита в пятичасовом режиме, дающие информацию о начальной удельной емкости и среднеразрядном напряжении полученных материалов. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

h	LiNiO <sub>2</sub>			LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>			LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>					
	2θ	d, Å	FWHM	I	2θ	d, Å	FWHM	I	2θ	d, Å	FWHM	I
рентгенофазовый анализ <sup>a</sup>	18,6884	4,74425	0,1573	100	18,7301	4,73378	0,1741	100	18,6909	4,74362	0,1776	100
	36,4940	2,46013	0,1646	37	19,0200	4,66228	0,1500	4	19	4,66714	0,153	4
	37,9600	2,36842	0,1860	7	36,6597	2,44939	0,1903	34	36,5522	2,45634	0,1855	39
	38,1510	2,35700	0,1711	16	38,0600	2,36243	0,2518	5	37,98	2,36722	0,1662	6
	44,2952	2,04327	0,1789	83	38,3135	2,34738	0,1913	11	38,2132	2,35331	0,1778	14
	48,4871	1,87596	0,1739	11	44,4659	2,03582	0,2134	64	44,3569	2,04057	0,1964	78
	58,5377	1,57555	0,2321	10	44,8600	2,01885	0,1790	3	48,5336	1,87355	0,197	11
	64,3200	1,44716	0,2214	18	48,6659	1,86949	0,1996	9	58,6208	1,57352	0,2837	10
	64,6000	1,44156	0,2034	18	58,7529	1,57029	0,2505	9	64,4	1,44555	0,2426	16
	67,9189	1,37897	0,2115	9	64,5409	1,44274	0,2630	13	64,72	1,43917	0,2246	18
77,4745	1,23100	0,3090	4	64,9013	1,43559	0,2927	13	68,0524	1,37659	0,2487	9	
				68,2630	1,37285	0,2431	8					
элементный анализ, %	Li	6,7			6,9				7,2			
	Ni	59,6			50,8				50,5			
	Co				9,0				9,0			
	Al								1,3			
удельная разрядная емкость на 1-ом цикле, мАч/г <sup>б</sup>	O	33,7			33,3				33,0			
		201,5			173				180			
среднеразрядное напряжение на 1-ом цикле, В <sup>б</sup>		3,745			3,62				3,69			

Таблица

a — d — межплоскостное расстояние

FWHM — полуширина пика на половине высоты

I — относительная интенсивность пика

б — значения получены при циклировании относительно металлического Li в интервале 2,8–4,2 В током 0,2С

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ $\text{LiFePO}_4 - \text{LiMnPO}_4$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА: ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

В.А. Булюкина, А.В. Чуриков, А.В. Иванищев, А.В. Ушаков

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», Институт химии, г. Саратов

тел: (8452) 516413, факс: (8452) 271491, эл. почта: arsenivushakov@yandex.ru

Использование феррофосфата лития (оливина)  $\text{LiFePO}_4$  в качестве интеркаляционного материала катода литий-ионного аккумулятора (ЛИА) сопровождается исследованиями, направленными на повышение его характеристик, таких как удельная емкость, рабочее напряжение, способность к циклированию на высоких скоростях, а также стабильность этих показателей. Одним из вариантов улучшения характеристик является частичное замещение железа в  $\text{LiFePO}_4$  на атомы переходных металлов, таких как Mn, Co, Ni. Существует немало сообщений в литературе об успешных результатах разработки электродных материалов системы  $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ , однако существуют и проблемы: как общие для материалов оливинового ряда, так и присущие данной системе. Среди них: ограничение характеристик материалов низкой электропроводностью, недостаточная структурная и морфологическая стабильность и, как следствие, деградация характеристик в процессе длительного циклирования. Как известно, основным способом повышения электропроводности материалов является создание проводящей углеродной оболочки. Для стабилизации характеристик материала используется вариация соотношения Fe : Mn, а также задание подходящей морфологии материала. Задачи создания проводящей матрицы и заданной морфологической организации являются взаимосвязанными. Мы подошли к их решению путем разработки методики синтеза, в основу которой положены принципы золь-гель синтеза и механохимической активации смеси прекурсоров. Смесь, содержащую соли Li, Fe, Mn, фосфат аммония, а также хелатирующий агент и прекурсор углеродной компоненты, диспергируют с использованием шаровой мельницы-активатора, высушивают и подвергают термической обработке в инертной атмосфере [1]. Полученный продукт демонстрирует высокую емкость и стабильность при длительном циклировании (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00492а и № 12-03-31839мол\_а).

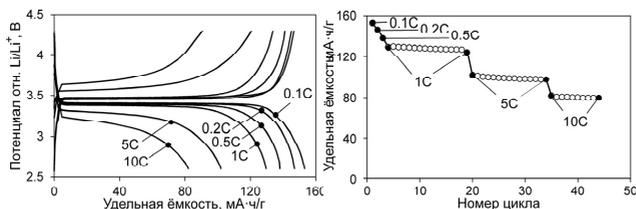


Рис. 1 Кривые гальваностатического заряда и разряда образца оливина стехиометрии  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4$  (слева) и циклируемая ёмкость (справа) при указанных плотностях тока.

## Литература

- [1] A. Churikov, A. Gribov, A. Bobyl, A. Kamzin, E. Terukov. *Ionic*, DOI: 10.1007/s11581-013-0948-4 (2013)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ, ВЛИЯЮЩИЕ НА САМОРАЗРЯД ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА

О.А. Загребельный, А.Г. Иванова, О.А. Шилова

Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург,

тел.325-21-13, эл. почта: agp-13@inbox.ru

Наряду с удельной емкостью и рабочим напряжением скорость саморазряда является одним из важнейших параметров, определяющих эксплуатационное качество суперконденсатора (псевдоконденсатора). У псевдоконденсатора накопление энергии происходит не только за счет двойного слоя, но и за счет обратимых фарадеевских реакций на поверхности электрода. В этом заключается преимущество этого устройства перед суперконденсаторами, а также и аккумуляторами. Однако саморазряд псевдоконденсатора выше, чем у суперконденсаторов и тем более аккумуляторов. Причины высокой скорости саморазряда обусловлены термодинамической неустойчивостью системы, так как процессы восстановления-окисления в псевдоконденсаторе протекают на поверхности электродов, в отличие от аналогичных процессов в аккумуляторах [1].

Механизм накопления заряда, процессы и причины саморазряда в псевдоконденсаторе до конца не изучены, что является актуальной проблемой, решение которой позволит перейти на новый уровень развития в конденсаторостроении.

Падение напряжения на псевдоконденсаторе в бестоковом режиме при отключении внешних цепей может обуславливаться, как фарадеевскими реакциями на границе электрод – электролит, так и ограниченным временем диффузии ионов, что приводит к перераспределению потенциалов в массе электрода [2].

В докладе будут представлены результаты исследований процессов, происходящих на поверхности раздела электрод/ электролит, при изменении условий проведения эксперимента (тип подложки, особенности электродных материалов, тип электролита) при разряде, заряде и саморазряде образцов псевдоконденсаторов.

### **Литература**

[1] Conway, B. E. Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy-Storage. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1539–1548 (1991)

[2] Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цигас А.А., Шилова О.А. Синтез и электрофизические свойства наноксидного слоя псевдоконденсатора *Журнал физ. и хим. стекла*, **38** №6 (письма в редакцию), с 433-439 (2012)

# КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРЁХ ОРТОТЕЛЛУРАТОВ ЛИТИЯ-НИКЕЛЯ

М.А. Евстигнеева<sup>1</sup>, А.В. Ушаков<sup>2</sup>, В.Б. Налбандян<sup>1</sup>, Н.А. Гридина<sup>2</sup>,  
Б.С. Медведев<sup>1</sup>, А.В. Чуриков<sup>2</sup>

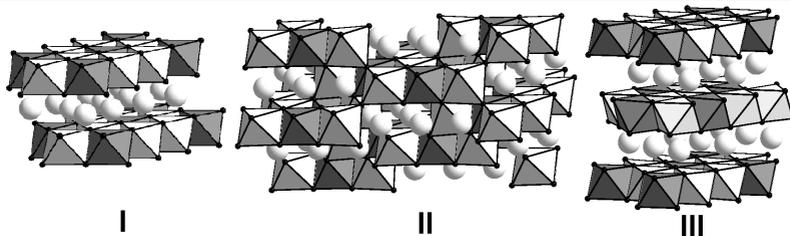
<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет, Саратов

тел.: (863) 297-5145, эл. почта: maevstigneeva@gmail.com

Два теллурата лития-никеля – фазы I и II – получены высокотемпературным твёрдофазным синтезом, а третья, метастабильная фаза III, – низкотемпературным ионным обменом из предварительно синтезированного катионного проводника  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  [1]. Их структуры определены порошковым полнопрофильным рентгеновским анализом. Слоистая структура I (политип O'3) и каркасная структура II – это сверхструктуры, производные от типа NaCl, где все компоненты находятся в октаэдрической координации. Структура III (политип T2) основана на таких же «сотообразных» слоях, что и I, но их взаимное расположение иное, и координация межслоевого лития тетраэдрическая. В структуре II позиции лития соединены в трёх измерениях и содержат вакансии, что позволяет ожидать такой же относительно лёгкой диффузии при окислительном извлечении лития, что и в слоистых фазах I и III. Ниже в таблице относительно жёсткая часть структуры взята в скобки, а на рисунках она показана в полиэдрическом представлении (кислород показан чёрными точками в вершинах октаэдров). Предположительно подвижные ионы лития изображены светлыми шариками.

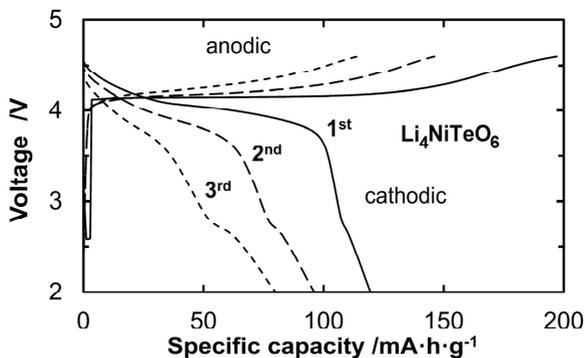
	Формула	Прототип	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å
I	$\text{Li}_3(\text{LiNiTeO}_6)$	$\text{Li}_3(\text{Ni}_2\text{SbO}_6)$ [2]	C2/m	5,157	8,895 $\beta=110,11^\circ$	5,139
II	$\text{Li}_{2,65}(\text{Li}_{0,65}\text{Ni}_{1,35}\text{TeO}_6)$	$\text{Li}_3(\text{Ni}_2\text{TaO}_6)$ [3]	Fddd	5,879	8,548	17,695
III	$\text{Li}_2(\text{Ni}_2\text{TeO}_6)$	$\text{Li}_2(\text{NiMn}_2\text{O}_6)$ [4]	Cmca	8,967	5,157	10,188



Электрохимические эксперименты выполнены при комнатной температуре в ячейках с апротонным электролитом и двумя литиевыми электродами при плотности тока 10 мА/г активного вещества. К теллуратам были добавлены корундовый порошок (инертный внутренний стандарт для рентгенографии), сажа (электронный проводник) и раствор PVDF в N-метилпирролидоне (связующее). Изложенные ниже данные — лишь предварительные и требуют продолжения работ.

Наиболее интересные результаты получены с фазой I. Её заряд протекает по двухфазному механизму: параметры элементарной ячейки исходной фазы оста-

ются практически неизменными, а её количество монотонно убывает; одновременно возрастает содержание новой, пока неидентифицированной фазы. В со-



ласии с этим, на зарядной кривой наблюдается плато (см. рисунок).

При первом заряде до потенциала 4,6 В относительно лития ёмкость достигает 197 мА·ч/г, что заметно превосходит величину, ожидаемую при переходе  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$  (173 мА·ч/г), и предполагает протекание побочных процессов, тем более, что ещё сохраняется ~20% исходной фазы. При первом разряде рентгенография показывает частичную обратимость: исходная фаза I восстанавливается, но лишь на 75%. Разрядная ёмкость (120 мА·ч/г) уже значительно меньше зарядной, и при последующих циклах далее уменьшается, что тоже указывает на деградацию материала. Однако это может быть обусловлено чрезмерно высоким зарядным напряжением. Очевидно, впредь не следует выходить за пределы плато 4,15 В.

Фаза II в тех же условиях тоже демонстрирует плохую обратимость: зарядная и разрядная ёмкости в первом цикле составляют 147 и 106 мА·ч/г; здесь тоже наблюдается плато около 4,1 В. В противоречии с этим, рентгеновские данные не показывают ни существенной убыли исходной фазы, ни заметного изменения параметров решётки; наблюдается лишь снижение совершенства кристаллической структуры. В последующих циклах и потенциалы, и ёмкости быстро падают.

Фаза III заряжается с сильной поляризацией при потенциале 4,25–4,3 В, и после извлечения лишь 10% лития демонстрирует практически полную перестройку структуры. Строение новой фазы детально не установлено, но резкое уменьшение межслоевого расстояния (с 5,09 до 4,86 Å) ясно указывает на такое смещение слоёв, при котором тетраэдрическое окружение лития сменяется октаэдрическим. По аналогии с литературными данными по манганитам [4] можно предполагать перестройку в политип O2 или O6. После этой перестройки становится возможным воспроизводимое циклирование, но лишь на небольшую глубину и при невысоких напряжениях 2,2–3,5 В.

Работа в ЮФУ поддержана грантами РФФИ (11-03-01101) и Международного центра дифракционных данных (00-15).

### Литература

- [1] M.A. Evstigneeva, V.B. Nalbandyan et al. *Chem. Mater.* **23** 1174 (2011)
- [2] E.A. Zvereva, M.A. Evstigneeva et al. *Dalton Trans.* **41** 572 (2012)
- [3] G.C. Mather et al. *J. Mater. Chem.* **5** 1177 (1995)
- [4] J.M. Paulsen, R.A. Donaberger, J.R. Dahn. *Chem. Mater.* **12** 2257 (2000)

# ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева

Лаборатория электрохимии, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа  
тел./факс: (374) 235-58-00, эл. почта: kuzmina@anrb.ru

Литий-серные аккумуляторы относят к химическим источникам тока с жидким катодом, поскольку молекулярная сера и полисульфиды лития (промежуточные продукты электрохимических превращений серы и сульфида лития) растворимы в электролитах на основе апротонных диполярных растворителей (АДР).

Следует ожидать, что сольватационные свойства и молекулярное строение растворителей, входящих в состав электролитов литий-серных ячеек, будут оказывать влияние на растворимость и закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития. Особенно сильно может сказываться наличие и строение заместителей вблизи функциональных групп молекул растворителей.

В настоящей работе были изучены растворимость полисульфидов лития в эфирах и сульфонах линейного и циклического строения, свойства образующихся насыщенных растворов полисульфидов лития, а также зарядно-разрядные характеристики литий-серных ячеек с электролитами на основе этих растворителей.

Во избежание окисления и гидролиза растворов полисульфидов лития все исследования проводили в атмосфере сухого аргона. Растворы полисульфидов лития готовили прямым взаимодействием серы и сульфида лития в соответствующем растворителе [1]. Состав растворов полисульфидов лития определяли методами окислительно-восстановительного и осадительного титрования [2]. Удельную электропроводность и динамическую вязкость растворов измеряли классическими методами.

Зарядно-разрядные характеристики литий-серных ячеек с выбранными растворителями изучали методом гальваностатической хронопотенциометрии с помощью батарейного тестера ВТ-100РГ (ИОХ УНЦ РАН) [3].

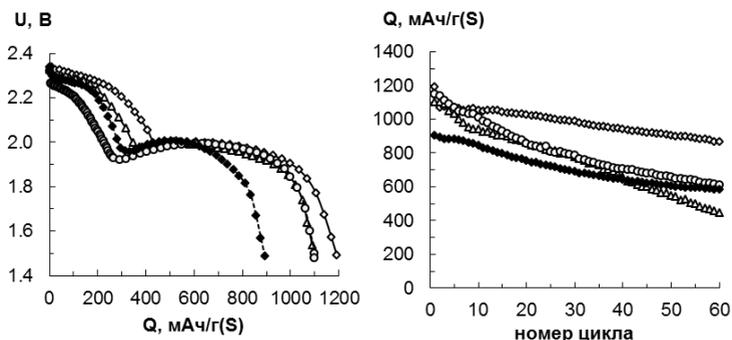
Исследования показали, что растворимость полисульфидов лития изменяется сложным образом в зависимости от физико-химических свойств и строения молекул растворителей. Независимо от полярности ( $\epsilon = 4\div 44$ ) и донорно-акцепторных свойств ( $DN = 20\div 10$ ,  $AN = 8\div 20$ ) растворителя растворимость полисульфидов лития варьируется в узком диапазоне  $0,25\div 0,44$  моль/кг, за исключением тех случаев, когда вблизи функциональных групп находятся объемные заместители. В этом случае растворимость полисульфидов лития резко снижается.

В растворах полисульфиды лития склонны к самоассоциации, на которую оказывают влияние строение молекул, донорно-акцепторные свойства и полярность растворителей, а также наличие и концентрации фоновых солей. Наличие алкильных заместителей вблизи функциональных групп несколько снижает самоассоциацию полисульфидов лития в растворах.

Как и следовало ожидать, электропроводность растворов полисульфидов лития увеличивается с ростом полярности растворителей за исключением растворителей, обладающих объемными заместителями вблизи функциональных групп. В этом случае электропроводность растворов полисульфидов лития значительно ниже.

Физико-химические свойства растворов полисульфидов лития оказывают сильное влияние на характеристики литий-серных ячеек. Так, с повышением электропроводности растворов полисульфидов лития скорость электрохимических превращений серы и полисульфидов лития увеличивается, также увеличивается глубина электрохимического восстановления серы.

Растворимость полисульфидов лития не оказывает прямого влияния на скорость и глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках (рис.). Однако увеличение растворимости полисульфидов лития повышает скорость снижения емкости литий-серных ячеек на начальных этапах циклирования вследствие вытеснения реакции на лицевую поверхность положительного электрода.



**Рис.** Влияние строения сульфонов и растворимости полисульфидов лития на характеристики литий-серных ячеек.

- ◇ — Сульфолан, растворимость  $\text{Li}_2\text{S}_n$  0.30 моль/кг.
- △ — Метилпропилсульфон, растворимость  $\text{Li}_2\text{S}_n$  0.44 моль/кг.
- — Этилпропилсульфон, растворимость  $\text{Li}_2\text{S}_n$  0.36 моль/кг.
- ◆ — Этилизобутилсульфон, растворимость  $\text{Li}_2\text{S}_n$  0.054 моль/кг.

Таким образом можно заключить, что присутствие объемных заместителей вблизи функциональных групп в молекулах апротонных растворителей вне зависимости от их природы оказывает значительное влияние на растворимость полисульфидов лития, свойства образующихся растворов полисульфидов лития и характеристики литий-серных аккумуляторов.

### Литература

- [1] В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Л.В. Шеина, Е.В. Карасева, А.А. Яковлева *Изв. Вузов Сер. «Химия и химическая технология»*, **55** 22 (2012)
- [2] В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Л.В. Шеина, Е.В. Карасева, А.А. Яковлева *Башкирский химический журнал*, **20** 143 (2013)
- [3] С.Э. Мочалов, А.В. Антипин, В.С. Колосницын *Научное приборостроение*, с. **19** 88 (2009)

## О РОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТА В ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

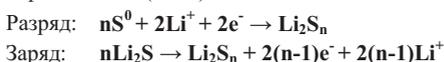
В.С. Колосницын, Е.В. Карасева, Е.В. Кузьмина, Л.В. Шеина, А.Л. Иванов,  
С.Э. Мочалов

Лаборатория электрохимии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа

тел: (347) 235-5800, факс: (347) 235-5800, эл. почта: karaseva@anrb.ru

В последние годы активно разрабатываются аккумуляторы на основе электрохимической системы литий-сера. Система литий-сера обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Вт·ч/кг), что позволяет на её основе создать аккумуляторы с рекордными энергетическими характеристиками – 250–400 Вт·ч/кг.

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) относят к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку при их заряде и разряде твердофазные активные вещества — сера и сульфид лития — превращаются в хорошо растворимые в электролитах соединения - полисульфиды лития ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ):



Функции электролита в аккумуляторах с жидкими катодами и, в частности, в литий-серных аккумуляторах более широки, чем в литий-ионных аккумуляторах. В литий-ионных аккумуляторах электролит выполняет лишь роль ионного проводника. В литий-серных аккумуляторах функции электролита более широки. Он обеспечивает не только межэлектродный ионный перенос, но и является растворителем электроактивных компонентов электрохимической системы (серы и полисульфидов лития), образующихся при заряде и разряде ЛСА. Физико-химические свойства электролитных систем оказывают существенное влияние на закономерности протекания химических, физико-химических и электрохимических процессов, происходящих в ЛСА при их заряде и разряде.

Физико-химические свойства электролитов в значительной степени определяют и наиболее важные эксплуатационные свойства литий-серных аккумуляторов, такие как мощность и температурный диапазон работоспособности, сохранность и безопасность. Особенности ЛСА делают более жесткими требования к используемым в них электролитным системам. При разработке электролитных систем для литий-серных аккумуляторов следует учитывать ряд факторов.

Полисульфиды лития являются химически активными соединениями и способны реагировать с некоторыми апротонными растворителями. Например, полисульфиды лития взаимодействуют с карбонатными и эфирными растворителями.



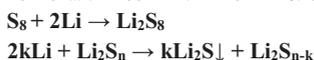
Полисульфиды лития являются солями полисульфановых кислот и в апротонных диполярных растворителях способны к электролитической диссоциации. Так как полисульфановые кислоты являются сильными кислотами, степень диссоциации  $\text{Li}_2\text{S}_n$  в растворах соизмерима со степенью диссоциации фоновых литиевых

солей. Степень диссоциации  $\text{Li}_2\text{S}_n$  определяется физико-химическими свойствами растворителей (диэлектрической проницаемостью, донорной и акцепторной способностью, молекулярным строением), концентрацией образующихся при разряде и заряде ЛСА электролитных растворов полисульфидов лития, а также свойствами и концентрацией фоновых солей, присутствующих в электролитах. Формы существования полисульфидов лития (молекулярная или ионная) в электролитных растворах определяют механизм превращений полисульфидов лития.

Электрохимические превращения серы и полисульфидов лития, происходящие в ЛСА при их заряде и разряде, включают как гомогенные жидкофазные химические реакции, например, реакции диспропорционирования  $\text{Li}_2\text{S}_n$ , так и гетерогенные электрохимические реакции, протекающие на поверхности углеродной составляющей положительного электрода. Скорости этих реакций определяются структурой и транспортными свойствами электролитных систем. В процессе электрохимических превращений полисульфидов лития образуются плохо растворимые в электролите вещества – элементарная сера и сульфид лития. Твердые фазы могут образовываться как в поровом пространстве положительного электрода, так и на поверхности углеродных частиц. В последнем случае происходит пассивация активной поверхности положительного электрода. Скорость фазообразования серы и сульфида лития также во многом зависит от сольватирующих и транспортных свойств электролитных систем.

Для электрохимических систем с растворимыми активными веществами характерно вытеснение активного материала на лицевую поверхность положительного электрода в ходе длительного зарядно-разрядного циклирования. Это крайне нежелательное явление, поскольку оно приводит к снижению емкости положительного электрода из-за необратимой пассивации твердофазными продуктами электрохимических реакций его лицевых поверхностных слоев. Характер перераспределения активного материала по объему серного электрода также в существенной степени зависит от свойств электролитной системы, в частности от её рассеивающей способности.

В электрохимических системах с жидким катодом возможно прямое взаимодействие активного материала положительного электрода, растворенного в электролите, с активным материалом отрицательного электрода. В случае ЛСА растворенные в электролите сера и полисульфиды лития могут непосредственно взаимодействовать с металлическим литиевым электродом:



Глубина и скорость этого взаимодействия также будут зависеть от свойств электролитного раствора. Для снижения скорости этих реакций желательно образование на поверхности литиевого электрода твердо-электролитной пленки, нерастворимой в электролите, обладающей высокой ионной электропроводностью и хорошими защитными свойствами. Состав, растворимость и свойства поверхностных пленок, образующихся на литиевом электроде в присутствии растворенных серы и полисульфидов лития, также будут определяться химическими и физико-химическими свойствами электролитных систем. Электрофизические и защитные свойства пассивирующих пленок определяют длительность циклирования литий-серных аккумуляторов.

Таким образом, даже краткое рассмотрение проблемы показывает, что разработка эффективных электролитов для литий-серных аккумуляторов представляет собой важную, сложную и интересную задачу.

## О ПРОБЛЕМАХ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, С.Э. Мочалов

Лаборатория электрохимии, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа  
тел/факс: (374) 235-58-00, эл. почта: kuzmina@anrb.ru

Внутреннее сопротивление аккумулятора является одной из наиболее важных характеристик, так как оно ограничивает мощность и определяет тепловые потери аккумулятора при заряде и разряде, особенно высокими плотностями тока.

Можно выделить две группы методов измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов. К первой группе относят калориметрические методы. Они наиболее точные, но трудно реализуемы. Ко второй группе методов относят методы, основанные на законе Ома ( $R = \Delta U / \Delta I$ ). Воздействующий сигнал может быть постоянным (DC), переменным (AC) или импульсным. Возмущение осуществляют либо током ( $\Delta I$ ), либо потенциалом ( $\Delta U$ ).

При использовании AC методов часто в качестве меры внутреннего сопротивления аккумулятора принимают его активное сопротивление, измеренное на фиксированной частоте, обычно это 1 кГц. Измерительная частота может значительно влиять на получаемый результат, поэтому такой простой и универсальный подход нельзя считать корректным, применительно ко всему многообразию конструкций электрохимических аккумуляторов.

Внутреннее сопротивление ячеек может быть определено импедансной спектроскопией. Однако измерение и анализ импедансного спектра аккумулятора, а тем более каждого элемента аккумуляторной батареи — сложная техническая задача.

Для измерения сопротивлений аккумуляторов широко применяются импульсные методы с поляризацией аккумуляторной ячейки прямоугольными импульсами тока заданной длительности и амплитуды [1]. Сопротивление аккумуляторных ячеек рассчитывают из закона Ома, используя значение потенциалов, найденных экстраполяцией на нулевое время. Основным недостатком этих методов является субъективность экстраполяции на нулевое время.

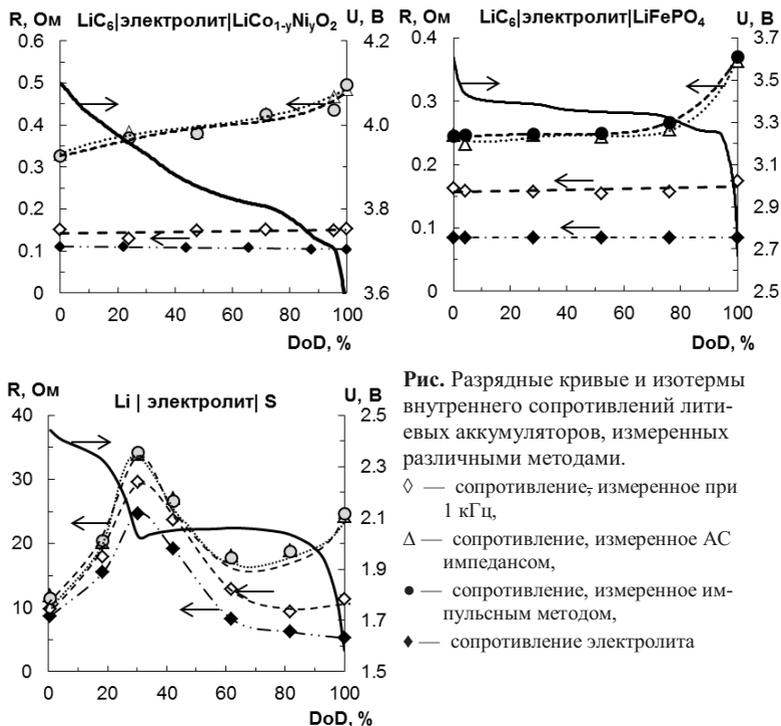
Анализ литературных данных показывает, что не существует простого и универсального метода измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов, дающего надежные результаты.

В настоящей работе нами изучена возможность применения импульсного метода определения внутреннего сопротивления химических источников тока с обработкой результатов экспериментов в частотной области с помощью прямого Фурье преобразования. Для оценки применимости и универсальности этого подхода мы изучили закономерности изменения внутреннего сопротивления литиевых аккумуляторов различного типа в зависимости от степени заряда (рис.).

В качестве объектов исследования использовали лабораторные прототипы дисковых литий-серных ячеек [2], а также коммерческие литий-ионные аккумуляторы (Li-Pol 3,7В 120 мАч, Energy Technology Co., Ltd. и LiFePO<sub>4</sub> 3,2В 200 мАч, Jiangmen Ronda Battery Co., Ltd.).

Регистрацию внутреннего сопротивления аккумуляторных ячеек осуществляли с помощью специального разработанного и изготовленного в нашей лаборатории аппаратно-программного комплекса. Сопротивление на фиксированной частоте измеряли с помощью измерителя иммитанса E7-21. При измерении внутреннего сопротивления во всех случаях возмущение на образце не превышало 10 мВ.

Наши исследования показали, что результаты измерения внутреннего сопротивления методами АС импеданса и импульсным методом совпадают в пределах ошибки измерения. Значения внутреннего сопротивления, измеренного на 1 кГц, сильно занижены по сравнению с суммарным сопротивлением электродов и электролита, и главным образом отражают характер изменения сопротивления электролита, а не электродов.



**Рис.** Разрядные кривые и изотермы внутреннего сопротивлений литиевых аккумуляторов, измеренных различными методами.

- ◇ — сопротивление, измеренное при 1 кГц,
- △ — сопротивление, измеренное АС импедансом,
- — сопротивление, измеренное импульсным методом,
- ◆ — сопротивление электролита

Таким образом, импульсный метод с обработкой данных в частотной области может быть рекомендован для измерения внутреннего сопротивления литиевых аккумуляторов.

### Литература

- [1] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller, P. Birke *Sensors* **10** 5601 (2010)
- [2] В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, С.Э. Мочалов *Электрохимия* **47** 845 (2011)

# ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ МИКРОПРОЦЕССОРНОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ЛИТИЙ-ИОННОЙ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕЕЙ НА ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЕ

А.Р. Хечинашвили

ОАО «Авиационная электроника и коммуникационные системы»

тел: (499) 257-6711, факс: (499) 257-7732, эл. почта: geodaleko@mail.ru

Разработками систем контроля и управления литий-ионными аккумуляторными батареями на сегодняшний день занимаются многие производители электронной промышленности. Номенклатура таких изделий достаточно широка. Конструктивно они могут быть выполнены в качестве единого электронного модуля или ряда блоков взаимосвязанных физической средой обмена данными. Широкое распространение получили системы контроля представленные в виде специализированной микросхемы. Недостаток последних заключается в жестко заданном алгоритме функционирования, что ограничивает их применение при разработке специализированных изделий. Основные функции системы контроля и управления заключаются в измерении напряжения, температуры, в ряде случаев тока (обычно для подсчета остаточного заряда) и нивелирования разбаланса напряжений аккумуляторов батареи [1].

Следует отметить, что рассмотренные системы, как правило, разрабатываются с применением импортной элементной базы, так как в своем большинстве предназначены для работы в составе батарей продукции общего применения. При проектировании систем контроля и управления для техники военного или двойного назначения необходимо ориентироваться на применение отечественной элементной базы, входящей в Ограничительный перечень электрорадиоизделий разрешенных к применению. Это ограничивает номенклатуру выбора и усложняет проектирование изделия. К тому же увеличиваются сроки изготовления самого устройства, так как многие комплектующие выпускаются предприятием-изготовителем только по предварительному заказу.

Предприятие ОАО «АВЭКС» рассматривает два направления при проектировании систем контроля и управления. Это системы на основе трансформаторного нивелирования разбаланса напряжений аккумуляторов и микропроцессорного управления. Рассмотрим проблемы, существующие при разработке микропроцессорной системы контроля и управления военного и двойного назначения.

Основная задача, которая возникает на начальном этапе проектирования, это выбор управляющего микроконтроллера. Разновидность и функциональность современных отечественных микроконтроллеров постепенно расширяется. Однако большинство таких микроконтроллеров имеют более высокий ток собственного потребления по сравнению с зарубежными аналогами. В качестве примера можно привести современный отечественный микроконтроллер 1886BE2U, разработанный на базе ядра 8-ми разрядного контроллера фирмы Microchip (США). Динамический ток потребления отечественной разработки достигает 50 мА, в то время как для аналогичного микроконтроллера производства США составляет 18 мА. К тому же, как показывает практика, при работе ядра ряда отечественных микроконтроллеров возникает более высокий уровень внутренних помех, что оказывает влияние на измерение параметров. Поэтому в ряде случаев процесс преобразования выполняется в режиме остановки ядра микроконтроллера. Необходимо отметить, что рассмотренный тип микроконтроллера не предназначен для применения

на борту космических аппаратов, ввиду низкой стойкости к воздействию излучения космического пространства.

8-ми разрядный микроконтроллер 1880VE81У имеет встроенный блок контроллера мультиплексного канала связи по ГОСТ Р 52070-2003 (для обмена данными с бортовой вычислительной машиной). Однако он не содержит встроенного модуля аналого-цифрового преобразователя. На сегодняшний день отечественными производителями ведется ряд ОКР по разработке такого модуля, как в составе микроконтроллера, так и в виде отдельной микросхемы, стойкой к воздействию космического излучения. При необходимости аналого-цифрового преобразования разработчикам аппаратуры приходится проектировать отдельные устройства, выполняющие данную функцию. К недостаткам можно отнести и то, что процессор данного типа имеет низкую нагрузочную способность портов ввода-вывода, поэтому для управления такими периферийными модулями, как например твердотельное реле, необходимо использовать промежуточную микросхему.

Для выполнения аналого-цифрового преобразования необходим опорный источник эталонного напряжения (источник опорного напряжения), относительно которого выполняется сравнение уровня измеряемого напряжения. На сегодняшний день существует достаточно широкая номенклатура таких микросхем иностранного производства, однако они не допустимы для применения в изделиях военного назначения. К сожалению, отечественная промышленность не выпускает подобных изделий, но работы в этом направлении ведутся. В связи с этим, разработчикам приходится выполнять дополнительную работу по проектированию электронного узла источника опорного напряжения.

Для подсчета остаточного заряда батареи в системе контроля и управления применяется модуль измерения величины тока заряда и разряда батареи. Выполнить измерение тока достаточно просто с применением зарубежных датчиков тока, принцип работы которых основан на эффекте Холла. Датчики выпускаются в виде электронного блока или интегральной микросхемы. В последнее время ведутся работы по разработке и изготовлению отечественных датчиков, однако их применение в военной технике на сегодняшний момент не допускается.

В результате перехода на отечественную элементную базу, схемотехника разрабатываемого изделия значительно усложняется. Ухудшаются массогабаритные показатели, значительно возрастают токи потребления изделия в целом, что является одним из критических показателей при разработке систем автономного энергообеспечения. Увеличиваются сроки разработки, изготовления и отладки аппаратуры.

Тем не менее, в последнее время заметна положительная тенденция в отечественной промышленности, относящейся к разработкам интегральных микросхем специального значения. В этом направлении ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, создаются современные технологические линии, внедряется опыт зарубежных коллег. Это позволит в будущем расширить возможности разработчиков по проектированию изделий военного назначения, создаст условия для более эффективного использования труда и распределения рабочего времени.

## **Литература**

[1] М.Ф. Ганзбург, А.И. Груздев, А.В. Кузовков *Принципы построения систем контроля и защиты литий-ионных аккумуляторных батарей* (СПб.: Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов V российской конференции) с. 205–206 (2009)

# СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ И ЛИТИЙ- ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

М.С. Щелканова, М.И. Пантюхина, А.В. Калашнова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

тел: (343) 362-3479, эл. почта: werty0@el.ru

Цель работы: создание новых материалов, пригодных к использованию в качестве твердых электролитов и катодов в химических источниках тока (ХИТ). Одна из проблем, стоящая перед создателями ХИТ — несовместимость твердого электролита с электродными материалами, а именно высокое сопротивление на границе электрод/электролит и неустойчивость электролита по отношению к электроактивным материалам на основе лития. Использование литий-ванадиевых бронз в качестве электродных материалов в сочетании с электролитом на основе твердого раствора  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ , вероятно, должно решить эту проблему.

Методики, используемые в работе: синтез в инертной среде (вакуум, He); РФА Rigaku DMAX-2200PC, (Cu K $\alpha$ -излучение); измерение общей электропроводности методом импедансной спектроскопии (импедансометр e7-25); измерение электронной проводимости поляризационным методом с блокирующими электродами; экспериментальное определение устойчивости керамики к литию.

В предыдущих работах [1] было показано, что соединения  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  обладает необходимыми для твердого электролита свойствами: ионная проводимость порядка  $2,5 \cdot 10^{-2}$  См/см при 873 К и устойчивость в контакте с литием. В статье [2] установлено, что возрастание проводимости дает допирование фазы  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  по циркониевой подрешетке соединениями родственной структуры типа  $\text{Li}_7\text{MO}_6$ .

В настоящей работе установлено, что гетеровалентное допирование фазы  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  по циркониевой подрешетке фазой « $\text{Li}_7\text{VO}_6$ » приводит к значительному увеличению проводимости твердых растворов. Самое высокое значение проводимости имеет состав  $\text{Li}_{7,99}\text{Zr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_6$  при 873 К  $4,1 \cdot 10^{-1}$  См/см. Доля электронной проводимости для образца  $\text{Li}_{7,99}\text{Zr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_6$  составила не более 0,1 % от величины общей проводимости при 873–673 К. Показано что, твердые растворы состава  $\text{Li}_{7,99}\text{Zr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_6$  являются устойчивыми в контакте с литием при температуре выше 533 К. Таким образом, твердый раствор состава  $\text{Li}_{7,99}\text{Zr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_6$  может быть рекомендован в качестве твердого электролита для ЛХИТ.

Твердофазным синтезом были получены катодные материалы на основе литий-ванадиевых бронз  $\text{Li}_{x+1}\text{V}_3\text{O}_8$  и  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , при температуре синтеза 843 К и 973 К, соответственно. С помощью метода импедансной спектроскопии определено соотношение сопротивления объема и границ зерен для синтезированных бронз. Установлены величины электронной и ионной составляющей проводимости литий-ванадиевых бронз  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  и  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Подтверждена возможность применения на практике этих катодов путем исследования взаимодействия на границе катод  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  ( $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ) /твердый электролит  $\text{Li}_{7,99}\text{Zr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_6$ .

Работа выполнена при поддержке гранта конкурса научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН в 2013 году.

## Литература

- [1] М.И. Пантюхина, М.С. Щелканова, *Известия РАН. Сер. Физ.* **74** 689 (2010)
- [2] М.И. Пантюхина, М.С. Щелканова, С.В. Плаксин, *Тез. док. 14-й Межд. симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»* 208–211 (2011)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СПЛАВА AL-V ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Ю.В. Литвинов<sup>1</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НКТБ «Феррит», Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

тел.:8-905-053-45-73, эл. почта: shalimov\_yn@mail.ru

Потенциал фольги на выходе контактного ролика везде одинаков и равен  $E$ , но по мере удаления по длине фольги будет уменьшаться на величину пропорциональную значению рабочего тока сопротивлению фольги до точки определения:

$$E_x = E - R \cdot I, \quad (1)$$

где  $E_x$  — определяемый потенциал,  $R$  — сопротивление фольги до координаты определения потенциала,  $I$  — ток электролиза.

Для удобства аналитических расчетов и более наглядного представления общей картины распределения плотности тока по определенным участкам электрода, запишем зависимость  $i_a = f(x)$  в виде следующего выражения:

$$i(x) = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \alpha), \quad (2)$$

где  $X$  — координата участка в направлении перпендикулярном перемещению фольги по объему электролизера,  $A$  — амплитуда тока, экспоненциально убывающая функция к центру (геометрическому) фольги:

$$A = i_{\max} \cdot \exp(x, i). \quad (3)$$

Кроме того, параметр  $\omega$  представляет собой частоту, величина которой является также функцией координаты « $X$ ». В относительных единицах она максимальна в точках  $(0$  и  $X)$  и минимальна в точке  $(X/2)$ .

Геометрические места точек, где амплитуда тока достигает максимального значения, можно представить следующей диаграммой, приведенной на рис. 1.

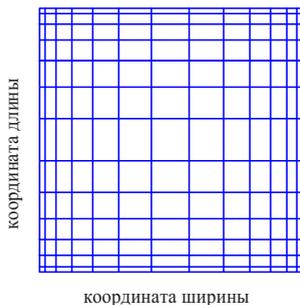
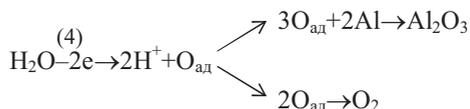


Рис. 1. Диаграмма геометрических мест точек с максимальной амплитудой плотности тока (максимум тока соответствует точке пересечения диагоналей образуемых квадратов)

При формулировке математической модели поры будем исходить из следующих предположений:

- 1) стенки поры находятся в пассивном состоянии;
- 2) концентрация  $C_k$  достигается на дне поры, так как концентрация ионов  $H^+$  возрастает в глубину поры;
- 3) при депассивации происходит взаимодействие ионов  $H^+$  со слоем окисла  $Al_2O_3$  с образованием  $Al^{3+}$  водн и  $H_2O$ , при этом слой окисла угончается и активируется процесс:



4) скорость разложения молекул  $H_2O$  на депассивированной поверхности зависит от потенциала  $E$  по формуле Тафеля и от концентрации ионов  $H^+$  – по уравнению Нернста;

5) плотность электрического тока в поре  $i = i_{cp} / \rho$ , где  $\rho$  – активная пористость (доля исходной площади поверхности фольги, преобразовавшаяся в растущие поры), поддерживается на необходимом уровне за счет самосогласованного изменения параметра  $\rho$  при возможных изменениях величины  $i_{cp}$ ;

6) характерное время диффузии в электролите вдоль длины поры составляет  $l^2 / 4D \sim 0,1$  с, что намного меньше времени роста поры  $\sim 180$  с, это позволяет использовать стационарные уравнения диффузии в поре;

7) растворимость ионов  $Al^{3+}$  водн в поре обеспечивается избыточной концентрацией ионов  $Cl^-$ , вызванной градиентом электрохимического потенциала.

Направим ось  $Ox$  вдоль длины поры, форму которой будем считать цилиндрической, начало координат поместим в точке входа в пору (рис. 2 а), переменную длину поры обозначим  $l(t)$ . Вследствие стационарности диффузии зависимость от времени параметрическая, определяемая скоростью растворения материала фольги. Качественный характер изменения концентраций ионов и потенциала  $E$  в поре показан на рис. 2 б).

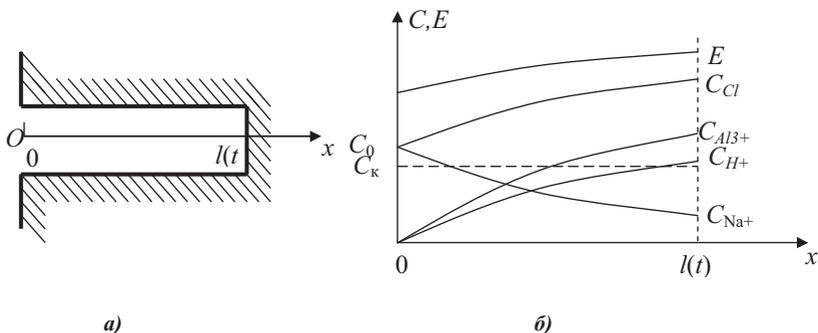


Рис. 2. Схема поры

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

О. Новитович<sup>2</sup>, И.Н. Трофимец<sup>1</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

*эл. почта: shalimov\_un@mail.ru*

<sup>2</sup>Высшая техническая школа металлургов, г. Ивица, Сербия,

Основными требованиями к электродным материалам для водородных аккумуляторов является следующее:

4. материал основы должен легко взаимодействовать с водородом с образованием гидридных связей;
5. поскольку водород наиболее легко взаимодействует по дефектам металлической структуры, то необходимо формировать структуры с наибольшим числом дефектов в единице объема;
6. дефекты структуры должны быть устойчивы к воздействиям температуры в допустимых пределах в зависимости от назначения аккумулятора водорода.

Согласно перечисленным выше требованиям наибольшей склонностью к взаимодействию с водородом обладают элементы IVB и VB подгрупп. Однако их использование не всегда может быть обосновано в следствие относительно высокой цены материала и спецификой его обработки.

Из других элементов периодической системы следует отметить триады группы железа и их аналоги. Но аналоги относятся к элементам с высокой стоимостью, и поэтому их практическое использование для накопления водорода нецелесообразно. К числу элементов, обладающих высоким сродством к водороду можно отнести и электролитический хром. Как показывают результаты исследований электролитические металлы на основе хрома, никеля и их сплавов аккумулируют водород в десятки и сотни раз больше, чем металлы полученные металлургическим способом.

В последнее время особый интерес с точки зрения аккумулирования водорода представляют легкие конструкционные материалы на основе бериллия и алюминия. Алюминий является наиболее предпочтительным, так как его стоимость сравнительно невысока. Что касается вопроса дефектности структуры, то их формирование (дефектов) электрохимическими методами является наиболее предпочтительным. В частности, при использовании импульсных режимов формирования металлических структур, используя импульсные токи с большой скажностью, позволяет формировать покрытия с наибольшим числом мест нуклеации, а следовательно и с более высокой дефектностью металлической структуры.

Таким образом, используя указанные выше материалы и технологии их производства, можно формировать металлические структуры с высокой степенью эффективности аккумулирования водорода в гидридной форме.

# ИМПЕДАНС КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

М.Е.Компан<sup>1</sup>, В.Г.Мальшкин<sup>1</sup>, В.Г.Гоффман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет (Политехнический институт)

тел: (812) 292-7396, факс: (812) 297-1017, эл. почта: kompan@mail.ioffe.ru

Ионные проводники (электролиты) используются во всех химических источниках тока. Аномально большая масса носителя заряда в этих материалах ( по сравнению с массой электрона) приводит к заметной связи электрических и механических явлений, к новым эффектам. В суперионных проводниках, например, удается наблюдать ЭДС, вызванное силой инерции [1].

В случае жидких электролитов большее количество степеней свободы приводит к более сложным явлениям. Здесь электрическое поле может обеспечивать перенос массы нейтрального электролита (эффект электроосмоса) [2,3]. Многообразие сценариев явлений обеспечивает существование большого количества эффектов, обусловленных связью электрических и механических явлений.

В работе исследован импеданс ионного проводника (электролита) в области частот 1 МГц – 0,02Гц в режиме постоянной амплитуды переменного электрического поля. Специальная конструкция измерительной ячейки и четырехзондовая схема измерений обеспечили выделение импеданса объемной части электролита.

При исследовании обнаружены критические явления при электроосмотическом течении. Дана интерпретация основных наблюдающихся фактов в рамках единой модели – авторы считают, что ступенчатое изменение импеданса есть проявление гидродинамического эффекта - отрыва пристеночного течения электролита. Такое предположение позволяет объяснить сложную форму экспериментальных кривых – асимметрию формы перехода, существование зависимости импеданса от тока при низких частотах.

Успешное применение электрических измерений для исследования гидродинамических явлений является одним из важных достижений этой работы. Данная работа является первой в этом направлении и развитие использованного подхода может обеспечить прогресс в понимании процессов в жидкостях.

## Литература

- [1] Компан М.Е. *Письма в ЖЭТФ*, т.37, в.6, с.275-278 (1983)
- [2] Левич В.Г. «*Физико-химическая гидродинамика*» (М. Гос.Изд.Физ.-мат.литературы), 700 с. (1959)
- [3] Probstein, R. F. “*Physicochemical Hydrodynamics*” (NY, John Wiley & Sons:), (1994)
- [4] Barsukov E., McDonalds J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications* (NY; Wiley-Interscience), 595 p. (2005)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ И ДИФFUЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{LiFePO}_4$

Е.М. Ершенко<sup>1</sup>, Д.В. Агафонов<sup>2</sup>, А.В. Бобыль<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет)

тел: (812) 323-4292, эл. почта: evgenii.ershenko@mail.ru

Проведены комплексные исследования катодных материалов для литий-ионных батарей с использованием следующих методик: сканирующая электронная микроскопия, микроанализ, мессбауэровская спектроскопия и порометрия. Исследования проведены на образцах, полученных по оригинальной технологии в СПбГТИ(ТУ)[1] и четырех промышленных катодных материалов. Установлена корреляция между наноструктурной морфологией катодных материалов, их химических составов и электрохимической емкостью. Обнаружено, что максимальной эффективностью обладают образцы, имеющие максимальную ёмкость, что объясняется отсутствием в этих образцах паразитных электрохимических процессов приводящих к образованию электрохимически неактивных продуктов

С использованием эффекта Мессбауэра на изотопе  $\text{Fe}^{57}$  исследованы валентное состояние и локальная координация ионов Fe и показано, что более 90% ионов железа имеют валентные состояние  $\text{Fe}^{2+}$ . Установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают образцы с размером частиц не более ( $d \sim 30\text{--}40$  нм) и наименьшим содержанием  $\text{Fe}^{3+}$ . Показано, что емкость катодного материала  $\text{LiFePO}_4$  зависит от количества бездефектных частиц (Рис. 1), полученных на основании данных по удельным поверхностям порошков (порометрия) и ОКР (рентген). Значительного влияния покрытие частиц пиролитическим углеродом на электрохимические свойства катодных порошков не обнаружено. Анализ литературных данных показал, что большинство исследователей считают, что ключевыми факторами, влияющими на емкость и эффективность катодного материала, являются размер частиц и содержание углеродной добавки. Установлено, что увеличение количества  $\text{Fe}^{3+}$  в исходном сырье приводит к уменьшению емкости и эффективности аккумулятора. Результаты исследований позволяют предположить, что важнейшими параметрами порошка для катодного материала перезаряжаемых литий-ионных батарей являются размер частиц и содержание  $\text{Fe}^{3+}$ .

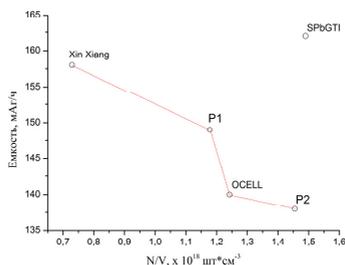


Рис. 1. Зависимость емкости от количества бездефектных частиц для 5 образцов

## Литература

[1] Быстров Ю.А., Е.Н. Кудрявцев, Б.В. Кирьянов и др., Известия СПбГТИ(ТУ). 2010. №7, С.3-8.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕДОКС-РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЛИТИЕМ В ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,  
Днепропетровск

*e-mail: shembel@onil.dp.ua*

С целью разработки эффективных тонкослойных электродов для литиевых пленочных аккумуляторных систем проведены электролитический синтез, исследования закономерностей синтеза электролитических биметалло-сульфидов переходных металлов и закономерностей редокс-реакции синтезированных сульфидных соединений с литием. В электролитических тонкослойных биметалло-сульфидных соединениях объединяются положительные свойства монофазных сульфидов, что приводит к повышению энергетических характеристик литиевых источников тока. Достоинства электролитического способа в простоте, доступности технического решения, дешевизне, экологической безопасности и возможности получения из водных растворов безбалластных электродов прямым нанесением на металлическую основу активного материала в виде компактных тонких пленок [1]. Объектами синтеза и исследований являются электролитические сульфиды переходных металлов ( $Me=Fe, Ni, Co$ ), их биметалло-композиции и электролитически графитизированные аналоги. Исследованы характеристики: структурные, морфологические, кинетические, термодинамические, энергетические, установленные по методам разрядно-зарядного гальваностатирования, импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, импульсного потенциостатического титрования, рентгеновской дифрактометрии и оптической микроскопии с целью определения закономерностей деградационных процессов редокс-реакции сульфидных соединений с литием с определением коэффициента твердофазной химической диффузии ионов лития и энергии активации отдельных стадий электродного процесса.

Бинарные  $Ni,Co-$ ,  $Fe,Ni-$  и  $Fe,Co-$ сульфиды осаждали на катоде из нержавеющей стали при комнатной температуре, перемешивании электролита состава, моль/л:  $MeSO_4 — (4,3–5,0) \cdot 10^{-2}$ ,  $Na_2S_2O_3 — (2,5–3,0) \cdot 10^{-2}$ ; лаурилсульфат, г/л – 0,1; pH 3.5–4.2;  $i_{катод} = 2–3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Графитизацию сульфидов проводили в суспензии природных графитов марок ЭУЗ-М, ГАК (0,2 г/л) в электролите осаждения. Синтезированы и исследованы электроды с активной массой 1,5–2,0 мг/см<sup>2</sup>.

На основе биметалло-сульфидов в отрицательных электродах с разрядной емкостью 500 мАч/г предложена 2-Вольтовая литий-ионная система с материалами  $LiMn_2O_4$  или  $LiCoO_2$  для положительного электрода. Это превышает разрядную емкость графита в отрицательных электродах коммерческих литий-ионных батарей, составляющей 300–350 мАч/г. Разрядные характеристики биметалло-сульфидов показаны на рис. 1.

Литирование тонких сульфидных пленок определяется скоростью разряда, толщиной пленок, транспортными, структурными и другими свойствами. Ключевым кинетическим параметром является химический коэффициент диффузии ионов лития в сульфидном материале ( $D_{Li}$ ). Значение ( $D_{Li}$ ) определено авторами с коррекцией на влияние омического падения потенциала и медленной кинетики

переноса заряда с помощью анализа обратного Cottrell-параметра  $(It^{1/2})^{-1} - t^{-1/2}$  по уравнениям (1–3), (рис. 2):

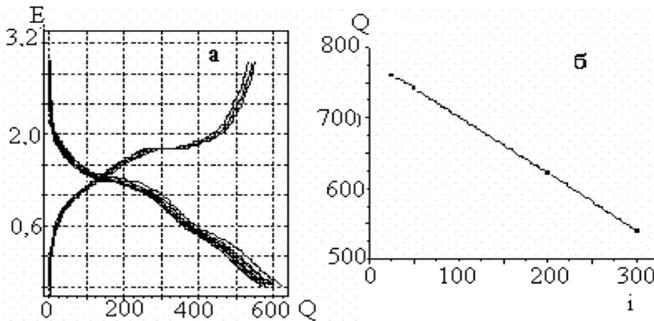


Рис. 1. Разрядно-зарядные характеристики электролитического графитизированного биметалло (Ni, Co)-сульфида ( $NiS, Co_9S_8$ ). E – потенциал, В; Q – емкость, мАч/г; i – разрядный ток, мА/см<sup>2</sup>.

$$\left[ (It^{1/2}) / \Delta E \right]^{-1} = \left[ (\pi\tau)^{1/2} / C_{dif} \right] + \left( \tau / \Lambda C_{dif} \right) t^{-1/2} \quad (1)$$

$$\Lambda = R_d / R_{ext} \quad (2);$$

$$R_{ext} = R_{\Omega} + R_{ct} \quad (3)$$

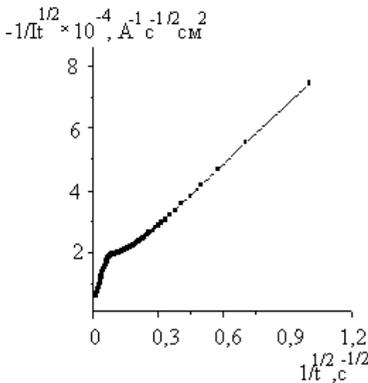


Рис.2. Обратная Cottrell-зависимость.

Абсолютное значение корректного  $D_{Li}$  приблизительно на порядок выше нескорректированного значения. Для  $e-Fe_xS_y$ -электрода с потенциалом 1,479 В их соответствующие значения:  $1,07 \cdot 10^{-10}$  и  $1,99 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с (диффузионная длина  $L=3 \cdot 10^{-4}$  см). В импедансных исследованиях определена ключевая роль сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела сульфид/электролит (ЭК, ДМК, 1 М LiClO<sub>4</sub>) и твердофазной поверхностной пленки на активном материале, которая образуется при взаимодействии с электролитом, в деградационных процессах редокс-реакции сульфидов с литием. Определена энергия активации отдельных стадий электродного процесса: сопротивление переноса зарядов, миграции ионов в

[1] В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель. *Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем* Днепропетровск ГВУЗ УГХТУ (2008) 246 с.



**Секция С.**

# **СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ**



# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИТА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ/ОКСИД МЕТАЛЛА НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Д.Г. Громов<sup>1</sup>, Е.А. Лебедев<sup>1</sup>, С.В. Дубков<sup>1</sup>, Я.С. Ясючя<sup>1</sup>, В.А. Галперин<sup>2</sup>,  
В.А. Воронов<sup>3</sup>, А.М. Маркеев<sup>4</sup>, А.Г. Черникова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

<sup>2</sup>НПК «Технологический центр»

<sup>3</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет «МФТИ»

*тел.: (926) 940-1993, факс: (499) 710-2233, эл. почта: dr.beefheart@gmail.com*

В настоящее время ученые все больше внимания и усилий уделяют вопросу исследования и создания гибридных устройств накопления электрической энергии, обладающих так называемой псевдоемкостью. Такие псевдоконденсаторы могут стать промежуточным звеном между современными суперконденсаторами и батареями.

Как известно, накопление заряда в суперконденсаторе (СК) происходит за счет быстрого процесса образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела электрод-электролит. При этом емкость в этом случае оказывается в прямой зависимости от эффективной площади поверхности электрода. Для создания подобных устройств используются всевозможные модификации углерода, в том числе и массивы углеродных нанотрубок (УНТ) [1]. Суперконденсаторы с ДЭС обладают относительно низкой емкостью, но развивают значительную мощность. Эффективность использования объема материала электрода в этом случае очень низкая, т.к. в накоплении энергии участвует только поверхность.

Батареи, в свою очередь, обладая высокой плотностью энергии, требуют дополнительного времени для накопления и высвобождения электрического заряда в результате интеркаляции ионов в объем электрода. При этом развиваемая мощность оказывается низкой, а структура электрода уже после нескольких циклов перезаряда подвергается значительным изменениям [2]. Тем не менее, объем материала электрода в батареях используется значительно более эффективно.

Для сочетания этих двух механизмов и был предложен псевдоконденсатор. В подобных устройствах должны использоваться материал с большой удельной площадью поверхности, как в СК, и функциональный материал, например оксид металла или проводящий полимер, в объеме которого может происходить накопления заряда за счет обратимых химических реакций. При этом эффективность использования материала электрода повышается. Однако важнейшим вопросом является выбор пропорции, в которой разные механизмы будут сочетаться в одном устройстве. Управлять этим соотношением можно не только вариацией толщин осаждаемых слоев, но и изменением структуры функционального материала – от нанокластеров до сплошной пленки [3].

В настоящей работе описан процесс создания электродов суперконденсатора на основе углеродных нанотрубок, покрытых тонкими слоями оксидов металлов TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом послойного осаждения (atomic layer deposition). Проведена сборка экспериментальных образцов конденсаторов и измерены их зарядно-разрядные характеристики, на основании которых определена емкость устройств. Выявлена зависимость емкости псевдоконденсатора от толщины слоя функцио-

нального материала. Показано, что использование подобных покрытий позволяет повысить емкость устройств на порядок, по сравнению с «чистыми» углеродными нанотрубками.

В качестве материала подложки, выполняющей роль токового коллектора, была выбрана нержавеющая сталь. Синтез УНТ производился методом ПСХПО (плазмостимулированного химического парофазного осаждения) из этилена. Массивы УНТ покрывались слоями  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  методом ALD. Часть образцов подвергалась предварительной функционализации углеродных нанотрубок. Исследование морфологии электродов производилось на растровом электронном микроскопе. Сборка экспериментальных образцов осуществлялась в атмосфере аргона. Электроды предварительно отжигались в безвоздушной среде, после чего между ними помещался сепаратор, пропитанный раствором  $LiPF_6$ , который выступал в качестве электролита. После чего эта сэндвич-структура помещалась в пластиковый корпус и герметизировалась. Площадь электродов во всех случаях равнялась  $5 \text{ см}^2$ . С помощью автоматизированного зарядного устройства производились циклические измерения зарядно-разрядных кривых, на основании которых определялись емкостные характеристики псевдоконденсаторов.

Результаты исследования морфологии поверхности электродов с помощью РЭМ показали, что оксиды металлов без предварительной функционализации покрывают поверхность УНТ частично, в виде отдельных «хлопьев», в то время как при проведении обработки, покрытия оказывались сплошными. Кроме того, толщины наносимых оксидов изменялись от тонкого, толщиной 2,5 нм, при этом пространство между отдельными трубками оказывалось заполненным не полностью, до толстого, толщиной 18 нм, когда все пространство между УНТ заполнялось функциональным материалом.

Измеренная емкость суперконденсатора на основе «чистых» УНТ составила всего 4,2 мФ. При осаждении тонких слоев оксида титана и алюминия емкость увеличивается почти в 10 раз и составляет 40,8 Ф и 19,9 Ф соответственно, что согласуется с приростом, описанном в литературе [4]. Осаждение более толстых слоев не дает такого значительного прироста - псевдоемкость устройств с толстыми слоями оксидов алюминия и титана 18 нм составила 8,1 и 11,0 мФ соответственно. Подобную нелинейную зависимость можно связать не только с уменьшением площади активной поверхности, но и с постепенным изменением механизма накопления заряда – от двойного электрического слоя в случае «чистых» УНТ, до фарадеевского, когда аккумуляция электрической энергии происходит за счет обратимых химических реакций. Максимальное значение емкости наблюдалось для самых тонких слоев оксида металла, когда оба механизма работают одинаково эффективно.

Дальнейшие усилия должны быть направлены на исследование влияние формы осаждаемых покрытий (нанокластеры, «хлопья», сплошные пленки, и т.д.) на емкостные и мощностные характеристики псевдоконденсаторов.

### **Литература**

- [1] S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, R. Rajasekar, N.H. Kim, J.H. Lee. *J. Mater. Chem.* **22** p. 767–784 (2012)
- [2] H. Jiang, J. Ma, C.Z. Li. *Adv. Mater.* **24**, p. 4197–4202 (2012)
- [3] Y. Jiang, P. Wang, X. Zang, Y. Yang, A. Kozinda, L. Lin. *NanoLett.* **13**, p. 3524–3530 (2013)
- [4] Z. Chen, Y.C. Qin, D. Weng, Q.F. Xiao, Y.T. Peng, X.L. Wang, H.X. Li, F. Wei, Y.F. Lu. *Adv. Funct. Mater.* **19**, p. 3420–3426 (2009)

# ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.Ю. Рычагов, Д.Ю. Грызлов

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Москва

тел: (915) 215-0569, эл. почта: rychagov69@mail.ru

Основой для электродов суперконденсаторов чаще всего являются материалы с высоким содержанием углерода (активированные угли, сажи, наноуглеродные материалы, графены и электроактивные полимеры). Несмотря на длительный период изучения свойств этих материалов, представления о механизмах, определяющих их электрохимическое поведение, часто являются дискуссионными. К примеру, отсутствует понимание факторов, определяющих очень большой разброс величин удельных емкостей двойного электрического слоя (ДЭС). В большинстве случаев углеродные электроды рассматриваются авторами как металлические (не-электронодефицитные) проводники. Такой подход искажает трактовку экспериментальных данных, приводя к серьезным ошибкам при моделировании процессов заряжения электродов. Характерные для углеродных материалов (УМ) низкая концентрация переносчиков заряда и высокая неравномерность свойств требуют рассматривать их как анизотропные полупроводники. В данной работе сделана попытка показать влияние полупроводниковых свойств на емкостные характеристики УМ.

Согласно литературным данным, удельная емкость базальных плоскостей имеет относительно низкие величины, зависящие от подложки. Так, для монографеновых листов, осажденных на металл емкость (5–10 мкФ/см<sup>2</sup>) оказывается выше, чем емкость базальных плоскостей высокоориентированного пирографита (2–5 мкФ/см<sup>2</sup>) [1]. При этом для кристаллического графита электропроводность и емкость боковых граней на 1,5 порядка превышает электропроводность и емкость базальных плоскостей. Затрудненный перенос электронов между графеновыми слоями должен приводить к проникновению скачка потенциала во внутрь твердой фазы. На это указывает значительное снижение удельной емкости многослойных углеродных нанотрубок (от 5 мкФ/см<sup>2</sup> до 2–3 мкФ/см<sup>2</sup>) в результате высокотемпературной (2800<sup>0</sup>С) графитизации. Такое строение ДЭС имеет место для большинства полупроводниковых материалов и является причиной их низкой удельной емкости. Во многих случаях на УМ наблюдается существенная зависимость емкости ДЭС от потенциала. В отличие от металлов, на УМ минимум емкости (даже в концентрированных электролитах) всегда соответствует потенциалу нулевого заряда (ПНЗ). Рост емкости отрицательнее ПНЗ часто имеет линейный характер и может быть связан с ростом электропроводности поверхности углеродного электрода за счет повышения ее отрицательного заряда (электронного допирования). Участие электронов проводимости в компенсации поверхностного заряда подтверждается резким ростом сопротивления микропористых активированных углей при глубокой катодной поляризации в растворах кислот. В этом случае адсорбция водорода приводит к связыванию электронов проводимости угля, основная часть которых находится в приповерхностном слое. Связь емкости и проводимости наблюдается также в случае поверхностного литирования УМ, которое приводит к росту емкости ДЭС на порядок и более.

Наиболее ярко влияние полупроводниковых свойств на характер заряжения проявляют материалы, обладающие ненулевой зоной запрещенной проводимости. К ним относятся однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и некоторые типы проводящих полимеров с выраженной анизотропией проводимости. На рис.1 показано сравнение вольтфарадных кривых ОСУНТ в кислом и щелочном электролитах. Наблюдаемый характерный минимум определяется наличием ОСУНТ полупроводникового типа, его интервал соответствует ширине запрещенной зоны. Соотношение токов в минимуме и средних токов за его пределами определяет соотношение ОСУНТ полупроводникового и полуметаллического типов. Центр минимума, как правило соответствует ПНЗ. Прямое доказательство влияния полупроводниковых свойств на механизм заряжения ОСУНТ получено в неводных электролитах [2]. На рис.1 хорошо прослеживается также близкий к линейному рост токов заряжения в области отрицательного заряда ОСУНТ, механизм которого обсуждался выше.

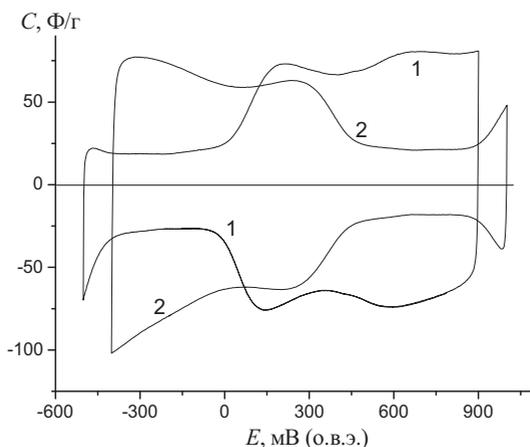


Рис.1 Емкостные (вольтфарадные) зависимости ОСУНТ из данных циклической вольтамперометрии при скорости развертки 20 мВ/с: 1 — в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M); 2 — в  $\text{KOH}$  (1M).

Таким образом, приведенные выше факты показывают необходимость учета полупроводниковых свойств УМ при анализе экспериментальных данных и моделировании их электрохимического поведения.

Авторы выражают благодарность А.В. Крестинину (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) и Л.В. Кузнецову (Сибирское отделение РАН, Новосибирск) за предоставленные образцы углеродных нанотрубок.

### Литература

- [1] A.D. Modestov, J. Gun, O. Lev *Langmuir* **16** 4687 (2000)
- [2] A. Al-zubaidi, T. Inoue, T. Matsushita, Y. Ishii, T. Hashimoto, S. Kawasaki *J. Phys. Chem.* **116** 7681 (2012)

## КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

М.Ю. Чайка<sup>1</sup>, В.С. Горшков<sup>2</sup>, В.В. Агупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

тел: +7 (473) 246-35-60, факс: +7 (473) 278-46-66, эл. почта: [chayka@ricon.ru](mailto:chayka@ricon.ru)

Для создания композитных электродов электрохимических конденсаторов чаще всего применяют различные углеродные материалы, что обусловлено уникальной комбинацией химических и физических свойств: высокой проводимостью, высокой площадью поверхности (до 3000 м<sup>2</sup>/г), коррозионной устойчивостью в растворах водных и неводных электролитов, температурной стабильностью, контролируемой пористой структурой. Емкость двойного электрического слоя зависит от площади поверхности углеродного материала и доступности его пор для ионов электролита. Поэтому наиболее широко используемым в качестве электродов электрохимических конденсаторов является порошкообразный активный уголь с размером частиц 5÷20 мкм.

Для снижения эквивалентного последовательного сопротивления в композитные электродные материалы на основе порошкообразного активного угля вводят электропроводящие допанты (технический углерод, графит, углеродные нанотрубки, нановолокна и другие). Кроме того электропроводящий кластер допантов обеспечивает электронную доступность отдельных частиц активного угля, увеличивая электрохимически активную площадь поверхности, на которой происходит формирование двойного электрического слоя. В результате происходит увеличение удельной емкости композитного углерод-углеродного материала.

Для приготовления образцов композитных углерод-углеродных электродов электрохимического конденсатора использовали порошкообразный активный уголь марки Norit DLC SUPRA 30 (Norit Nederland BV). Исходный активный уголь измельчался до размера частиц 5÷20 мкм (90%), смешивался с электропроводящим наполнителем и раствором полимерного связующего – фторопластовой суспензии Ф-4Д (ОАО «Галоген»). В качестве электропроводящих наполнителей использовали технический электрод марки УМ-76 (ООО «Омсктехуглерод»), выращенные в вакууме углеродные волокна (VGCF) (Showa Denka Co Ltd, Japan) и другие. Из углеродных композитов формировались листовые электроды толщиной 200 ± 20 мкм.

На рис. 1а представлена структура получаемых композитных электродов. На поверхность алюминиевой фольги (5) с помощью токопроводящего адгезива (4) нанесен электродный материал, состоящий из смеси частиц активного угля (1), электропроводящих допантов (3) и полимерного связующего (2).

В процессе формирования электродного материала, полимерное связующее образует многочисленные фибриллы толщиной порядка 20 нм (рис. 1б), что обеспечивает механическую стабильность композитных электродных материалов.

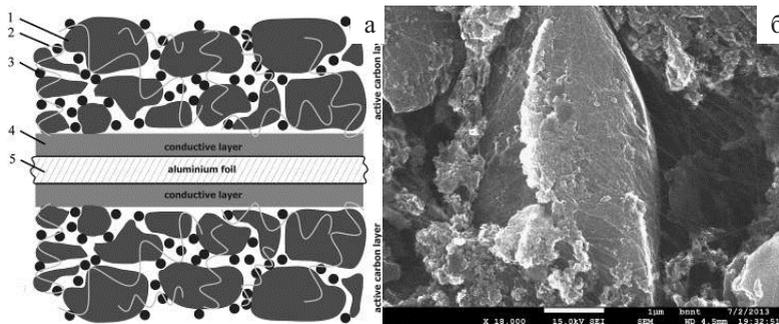


Рис. 1. Схематическая структура композитного электрода (а) и фотографии его поверхности при увеличении  $\times 18000$ .

Измерение электрического сопротивления электродов с различными электропроводящими наполнителями четырехзондовым методом указывает на отсутствие ярко выраженного порога перколяции проводимости, связанного с формированием проводящего кластера частиц допанта (рис. 2а). Увеличение концентрации электропроводящих наполнителей (до 25%) приводит к плавному росту проводимости электродных материалов. Зависимость удельной емкости электродных материалов от концентрации электропроводящих наполнителей показана на рис.2б.

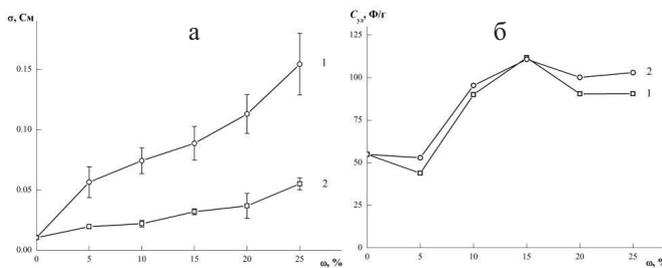


Рис.2. Зависимость электрической проводимости (а) и удельной ёмкости (б) углерод-углеродных электродов суперконденсатора от концентрации электропроводящего наполнителя: 1 –УМ-76; 2 –VGCF. Рабочий электролит 30 % раствор  $H_2SO_4$ .

При концентрации электропроводящих наполнителей 0–5% значение удельной емкости уменьшается, что обусловлено снижением содержания активного угля в электродном материале при незначительном увеличении электрической проводимости углеродного композита. Переход к электродному материалу с содержанием электропроводящего наполнителя 10–20% ведет к существенному увеличению удельной емкости, обусловленному зарядением двойного электрического слоя на поверхности частиц активного угля, связанных частицами электропроводящего допанта. Дальнейший рост концентрации электропроводящего наполнителя вызывает снижение удельной площади поверхности электродного материала и, как следствие, уменьшение удельной емкости при сохранении доступности частиц активного угля для электронного переноса.

# ЭЛЕКТРОДЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЭФФЕКТОМ ПСЕВДО ЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОЕВ $\text{NiAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ И $\text{CoAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

А.А. Лобинский, В.П. Толстой

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета  
тел: (812) 428-41-04, факс: (812) 428-57-12, эл. почта: [vp101@yandex.ru](mailto:vp101@yandex.ru)

Как показывает анализ литературы, посвященной различным методикам получения электродов для суперконденсаторов для их приготовления все большее применение находит метод послойного (Layer-by-Layer) синтеза [1, 2]. По нашему мнению, связано это, в первую очередь, с тем, что при создании эффективного электрода необходимо на поверхность подложки с большой удельной поверхностью нанести сверхтонкий, на уровне нескольких нанометров слой электрохимически активного вещества. А именно при решении таких задач методики послойного синтеза являются наиболее эффективными.

В настоящей работе впервые определены условия синтеза методом ионного наплавления (ИН) [3] нанослоев  $\text{NiAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  и  $\text{CoAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  и на их основе получены наноструктурированные электроды для суперконденсаторов с использованием в качестве подложек пластинок пеноникеля.

Исследование слоев выполнено методами СЭМ, РФС, ИК-Фурье спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Электрохимические свойства электродов суперконденсаторов на основе пеноникеля и синтезированных слоев изучены методом циклической вольтамперометрии и методом гальваностатических кривых заряда-разряда с использованием 3-х электродной электрохимической ячейки, в которой в качестве рабочего электрода использовалась пластина пористого никеля со слоями, синтезированными методом ИН, вспомогательным служила платиновая фольга, а электродом сравнения служил хлорсеребряный. В качестве электролита использовался 1М раствор КОН.

Результаты исследований указывают на образование на поверхности подложек в процессе синтеза методом ИН слоев  $\text{NiAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  и  $\text{CoAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  с кристаллической структурой гидроталькита и размером кристаллитов на уровне 10-30 нм.

Исследование электрохимических свойств электродов на основе пеноникеля со слоями, синтезированными в результате 50 циклов ИН показало, что электроды со слоями  $\text{NiAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  при плотности тока  $1 \text{ A/g}$  задают емкость суперконденсатора равную 380 Ф/г с уровнем ее падения после 300 циклов циклирования не более 15%, а со слоями  $\text{CoAl}(\text{OH})_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  - 900 Ф/г и с уровнем ее падения не более 3%.

## **Литература**

- [1] Junfeng Xie, Xu Sun, Ning Zhang, Kun Xu, Min Zhou, Yi Xie *Nano Energy* **2** 65 (2013)
- [2] Xinyi Dong, Lei Wang, Dong Wang, Cheng Li, and Jian Jin *Langmuir* **28** 293 (2012)
- [3] В.П. Толстой *УХ* **75** 183 (2006)

# ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ (ИОНИСТОРОВ)

Н.Ф. Уваров<sup>1,2,3</sup>, Ю.Г. Матейшина<sup>1,3</sup>, А.С. Улихин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Суперконденсаторы, электрохимические конденсаторы большой емкости, относятся к устройствам, которые позволяют осуществить или оптимизировать процессы накопления, рекуперации и преобразования электрической энергии и представляют большой практический интерес. Такие устройства можно использовать для создания систем автономного электропитания, стабилизации тока и управления электрическими схемами в различных отраслях промышленности, на транспорте, в бытовой и компьютерной технике. Основные функциональные элементы суперконденсатора, - электроды и электролит, должны обладать комплексом характеристик, обеспечивающих эффективность работы устройства, поэтому для создания эффективного суперконденсатора необходимо решить комплекс взаимосвязанных задач, связанных с разработкой электродного материала, подбором электролита и поиском оптимальной технологии изготовления суперконденсатора. Твердотельные электрохимические системы совместимы с базовыми элементами микропроцессорной техники и могут быть миниатюризованы и встроены в гетероструктуры, что существенно расширяет области их практического использования.

Переход от жидких и полимерных систем к твердым электролитам позволяет кардинально повысить прочность материала, расширить диапазон рабочих температур. В большинстве работ к твердотельным суперконденсаторам относят системы с полимерными электролитами [1–5]. Такие электролиты обладают кажущейся твердостью только в области низких температур и при нагревании становятся текучими, что может привести к деградации устройства. В рамках данной работы рассматриваются научные и технические проблемы создания твердотельных суперконденсаторов (ионисторов) с кристаллическими неорганическими твердыми электролитами. Ионисторы с твердыми электролитами  $Rb_4AgI_5$  были разработаны и выпускаются серийно предприятием «Гириконд». Диапазон рабочих напряжений, удельные энергетические и мощностные характеристики этих ионисторов недостаточно велики. С учетом последних достижений в разработках электродных материалов и твердых электролитов можно улучшить эти характеристики.

В качестве электродов для суперконденсаторов обычно используются высокопористые углеродные материалы, емкость которых обусловлена образованием двойного электрического слоя. Увеличение активной рабочей поверхности электрода позволяет повысить плотность тока, протекающего через систему, и плотность накопленной энергии. Добавка оксидов переходных металлов в углеродные электроды суперконденсаторов приводит к появлению дополнительной емкости конденсатора за счет фарадеевских процессов, что позволяет создать «гибридные» симметричные и асимметричные суперконденсаторы, представляющие собой комбинацию суперконденсаторов и аккумуляторов. Однако, несмотря на высокую поверхность углеродных материалов, достигающая в ряде случаев значений выше  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ , вследствие низкой электропроводности и неоднородности распределения электрического потенциала в пористых средах, особенно в условиях протекания тока, существенная доля поверхности электрода может не участвовать в процессе, что приводит к недостаточно эффективной работе устройства. В связи с этим, для оптимизации работы каждой конкретной электрохимической системы необходимо провести целенаправленный выбор морфологии электрода, в

том числе с использованием модельных расчетов, а также изучить возможности модификации и активации электродов.

Основным базовым элементом твердотельных электрохимических устройств является твердый электролит. Известно, что при гетерогенном допировании ионных кристаллов наблюдается резкое возрастание их проводимости, обусловленное образованием поверхностных дефектов. При этом образуются композиты - распределенные структуры, в ряду которых наиболее высокой проводимостью обладают нанокомпозиты, полученные добавками высокодисперсных и мезопористых оксидов. В суперконденсаторе электролит будет играть двойную роль – собственно электролита, заполняющего поры электродного материала, и сепаратора, разделяющего электроды и обеспечивающего высокую ионную проводимость. Ранее нами были разработаны композиционные твердые электролиты с проводимостью по ионам лития на основе перхлората лития, обладающие проводимостью в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-2}$  См/см в области температур 25-200°C [6, 7] и композиты с протонной проводимостью на основе кислых сульфатов и дигидрофосфатов цезия [8-10].

Одной из ключевых проблем при использовании твердых электролитов в суперконденсаторах является сложность обеспечения хорошего контакта электрод-электролит, не разрушающегося в процессе термоциклирования и зарядно-разрядных процессов. Нами разработано несколько вариантов модельных твердотельных суперконденсаторов с твердыми электролитами  $0.4\text{LiClO}_4\text{-}0.6\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CsHSO}_4\text{-CsH}_2\text{PO}_4$  и различными углеродными и углеродно-оксидными электродами. Варьировался состав электрода (тип и концентрация углеродного материала, оксидной добавки, способа формирования межфазной границы электрод/твердый электролит), параметры изготовления суперконденсатора (холодное или горячее прессование при различных температурах и давлениях). В результате проведенных экспериментов достигнуты значения удельной емкости электродного материала около 30 Ф/г при 200 °С, которые уменьшаются на 10% после 10 циклов [11]. Оценка показывает, что дальнейшее совершенствование технологии изготовления и подбор компонентов позволит улучшить характеристики ионисторов.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта № 80 и Программы Президиума РАН, проект № 24-52.

### **Литература**

- [1] K.-W. Park, H.-J. Ahn, Y.-E. Sung, *Power Sources*, **109** 500–506 (2002)
- [2] F. Meng, Y. Ding, *Adv. Mater.* **23**, 4098–4102 (2011)
- [3] K. Wang, W. Zou, B. Quan, A. Yu, H. Wu, P. Jiang, Z. Wei, *Adv. Energy Mater.* **1** 1068–1072 (2011)
- [4] D. Rathod, M. Vijay, N. Islam, R. Kannan, U. Kharul, S. Kurungot, V. Pillai, *J Appl Electrochem* **39**:1097–1103 (2009)
- [5] P. Staiti, F. Lufrano / *Electrochimica Acta* **53** 710–719 (2007)
- [6] A.S.Ulihin, N.F.Uvarov, Yu.G.Mateyshina, L.I.Brezhneva, A.A.Matvienko *Solid State Ionics*, **177**, 2787–2791 (2006)
- [7] A.S. Ulihin, N.F. Uvarov *ECS Trans. Solid State Ionic Devices 6 - Nano Ionics*, **B10** 1415–1419 (2008)
- [8] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, *J. Solid State Electrochem.* **15** 213–221 (2011)
- [9] G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva, V.V. Zyryanov, *ECS Transactions*, **33** 89–95 (2011)
- [10] В.Г. Пономарева, И. Н. Багрянцева, *Неорг материалы*, **48(2)** с. 231–238 (2012)
- [11] A.S. Ulihin, Yu.G. Mateyshina, N.F. Uvarov, *Solid State Ionics*, 2013 in press

## ПОЛНОСТЬЮ УГЛЕРОДНЫЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР

Д.Ю. Корнилов<sup>1</sup>, С.П. Губин<sup>2</sup>, В.А. Воронов<sup>1,2</sup>, Е.Г. Рустамова<sup>1,2</sup>, П.Н. Чупров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ООО АкКоЛаб, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

тел.: (495) 684-4910, эл. почта: kornilovdenis@rambler.ru, akkolab@gmail.com

В настоящее время суперконденсаторы широко используются в силовой электронике и гибридных электромобилях [1]. Преимущества суперконденсаторов как источников энергии по сравнению с аккумуляторами хорошо известны: значительно меньшее время, требуемое на перезарядку, а также на порядки большее количество выдерживаемых циклов заряда-разряда.

Основное отличие суперконденсатора от аккумулятора заключается в том, что у него накопление и отдача электрической энергии происходит не за счет электрохимических реакций, как в аккумуляторе. Накопление энергии идет в двойном электрическом слое, на отрицательном электроде конденсатора. Рабочее напряжение большинства суперконденсаторов находится в пределах 1,2–2,5 В. Они хорошо выдерживают кратковременные перегрузки по напряжению.

Существует три типа используемых активных материалов для суперконденсаторов: активированные углеродные материалы [2], оксиды металлов [3] и электропроводящие полимеры [4]. Суперконденсаторы с активированным углем в качестве активного материала, являются самыми распространенными из-за их низкой стоимости, высокой ёмкости и стабильности при длительном циклировании.

Высокопористые углеродные материалы используются в качестве электродного материала благодаря их высокой площади поверхности, электропроводимости и электрохимической стабильности; чаще всего применяются углеродные материалы с площадью поверхности ( $1500\text{--}2000\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ ). В таких устройствах накопление заряда электростатическое и ионы электролита обратимо адсорбируются в ДЭС структуры электрода из пористого углерода.

В нашей лаборатории был создан электрохимический суперконденсатор с двойным электрическим слоем, в котором в качестве накопителей энергии и электродов используются исключительно материалы на основе углерода в различных формах. В ходе работы были получены высокопористые углеродные материалы с площадью поверхности по БЭТ  $3200\text{--}3800\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ , уникальные композиты, в качестве электродных материалов. Модель работающего конденсатора [5], выполненного полностью из углеродных материалов представлена на рис. 1. Некоторые характеристики углеродного суперконденсатора приведены в таблице 1. Разработанные углеродные материалы позволяют широко варьировать эксплуатационные характеристики суперконденсатора.

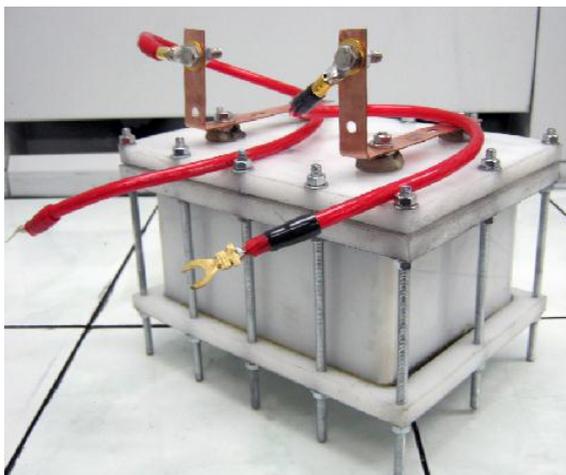


Рис. 1. Углеродный суперконденсатор на основе углеродных пластин

Емкость, Ф	3700
Максимальное рабочее напряжение, В	2,3
Минимальное рабочее напряжение, В	0
Запасаемая энергия в диапазоне рабочих напряжений, кДж	9,7
Масса активной части конденсатора, кг	0,260
Габаритные размеры активной части конденсатора, мм	52*100*100
Объем активной части конденсатора, см <sup>3</sup>	520

Таблица 1. Характеристики данного углеродного суперконденсатора

### Литература

- [1] Y. Takamuku, Y. Ito, J. Ozaki, *International Conference on Advanced Capacitors*, Kyoto, Japan, May 29–31, 2003
- [2] D. Lazano-Castello, D. Carzorla-Amoros, A. Linares-Solano Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, *Carbon* **41** 1765 (2003)
- [3] Q.L. Fang, D.A. Evans, S.L. Roberson Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperatures for electrochemical capacitors *J. Electrochem. Soc.* 148 A833 (2001)
- [4] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors *Solid State Ionics* 148 493 (2002)
- [5] Patent WO2012099497 A1 *Углеродный суперконденсатор* (2012)

## ТЕХНОЛОГИИ И ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ ПОРТАТИВНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ ВОЗДУШНО-ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, М.В. Горохов, Д.А.Явсин, Е.И.Теруков,  
А.А. Томасов, О.И. Коньков

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

В докладе рассматриваются результаты работ, выполненных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в области портативных источников питания на основе воздушно-водородных топливных элементов (ВВТЭ). Рассматривается ряд новых технологий, которые применялись для создания миниатюрных мембранно-электродных блоков (МЭБ), обсуждаются особенности конструкции и приводятся основные характеристики разработанных компактных источников питания на основе ВВТЭ.

В составе каталитических слоев МЭБ в качестве катализатора использовались монодисперсные аморфные наночастицы платины (размер 2 нм), полученные методом лазерного электродиспергирования. Был разработан новый метод формирования каталитических слоев, основанный на электродиспергировании каталитических чернил. Использование этих методов обеспечивало высокую удельную мощность МЭБ. В структуре МЭБ на стороне катода применялся новый тип газодиффузионного элемента в виде пластины из кремния с узкими сквозными прорезями (т.н. щелевой кремний), которые были получены с помощью технологии глубокого селективного травления. Применение газодиффузионного элемента на основе щелевого кремния позволило оптимизировать водный баланс МЭБ. В конструкции источника две батареи миниатюрных МЭБ, по четыре МЭБ в каждой, устанавливались на несущие пластины, собранные по технологии многослойных печатных плат. Эти пластины одновременно выполняли функции системы газораспределения. В конструкции источника важным элементом является основание, в котором установлены газовые микроклапаны, DC/DC преобразователь напряжения и выходной разъем. В корпусе источника установлен сменный (перезаряжаемый) водородный картридж, заполненный водород-аккумулирующим материалом – порошком интерметаллида.

Объем разработанного источника питания на ВВТЭ равен  $100 \text{ см}^3$ . Источник работает в диапазоне температур от  $+5$  до  $+40$  °С, при влажности окружающего воздуха от 40 до 98%, при этом мощность источника слабо зависит от температуры и влажности воздуха и составляет 2 Вт. при напряжении на выходе 5 В. Энергоемкость источника (на одной заправке картриджа) составила 8,5 Вт·ч. Прибор может использоваться как встроенный или внешний источник питания различных мобильных электронных приборов.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

О.Б. Пушик, Н.И. Глоба

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

e-mail: PushykOleg@ukr.net

В работе рассмотрены некоторые электрохимические и физико-химические характеристики растворов солей бис(оксалато)бората лития (LiBOB) и тетраалкиламмония ( $R_4$ NBOB) в пропиленкарбонате (ПК) и ацетонитриле (АН) как перспективных электролитов для двухслойных суперконденсаторов (ДСК).

Соли LiBOB и  $R_4$ NBOB были синтезированы методом термической обработки смеси шавелевой и борной кислоты с карбонатом лития или гидроксидом тетраалкиламмония. Термическую обработку проводили прямым нагревом смеси в индукционной или микроволновой печи. Для удаления примесей полученные после синтеза продукты перекристаллизовывали из их растворов в АН. Для приготовления растворов электролитов, сборки ячеек и макетов ДСК использованы сухие боксы. Электрохимические исследования проводили в трехэлектродных ячейках и макетах дисковой конструкции в габаритах 2016. Электроды для макетных образцов ДСК были предоставлены ВАТ ВСКБ «Рикон» (Россия) и включали углеродный материал NoGIT DLS Supra 30 (удельная поверхность – 1900 м<sup>2</sup>/г), электропроводную добавку и связующее в соотношении 83:7:10.

Удельную электропроводность растворов электролитов в диапазоне температур –10 ÷ +70 °С определяли методом электродного импеданса в стеклянных ячейках с плоскопараллельными платиновыми электродами. Полученные полимеры и изотермы удельной электропроводности растворов исследуемых солей в ПК и АН показаны на рис. 1.

Для расчета кажущегося мольного объема ( $V_m^o$ ) использовали зависимости плотности LiBOB и  $R_4$ NBOB в ПК от температуры, полученные экспериментально. Некоторые физико-химические характеристики солей и значения  $V_m^o$  представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных солей.

Соль	Радиус катиона, Å [1]	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$		$t_{раз.} \text{ } ^\circ\text{C}$		$V_m^o$ , см <sup>3</sup> /моль (25 °С)
		Лит. [2]	Эксп.	Лит. [3,4]	Экс.	
LiBOB	0,68	-	-	302	302	65,92
Me <sub>4</sub> NBOB	2,83	-	-	215	240	176,92
Et <sub>4</sub> NBOB	3,43	130-140	110-120	220	250	228,64
Bu <sub>4</sub> NBOB	4,15	72	75	-	275	338,70

Диапазон электрохимической стабильности был определен на платиновом электроде методом потенциодинамического циклирования и составлял для растворов  $R_4$ NBOB-ПК и Me<sub>4</sub>NBOB-АН 2,6–2,7 В. Диапазон потенциалов электрохимической устойчивости электролитов LiBOB-ПК, измеренный относительно литиевого электрода сравнения, соответствует 4,7–4,8 В.

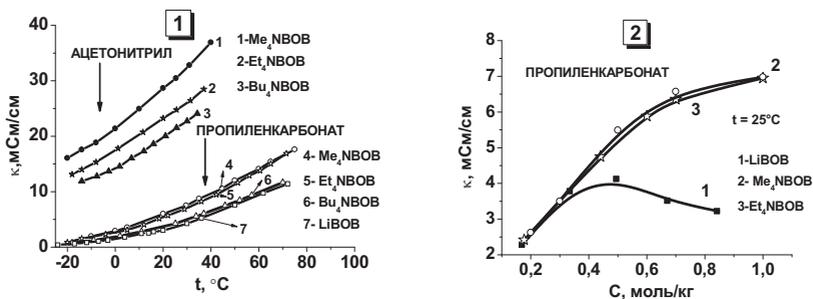


Рис.1. Политермы (1) и изотермы (2) удельной электропроводности растворов электролитов в АН и ПК. (Концентрация солей  $R_4NBOB=0,7$  моль/кг,  $LiBOB=0,8$  моль/кг).

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования определено влияние скорости развертки потенциалов, диапазона напряжений циклирования и плотности тока на удельные характеристики макетов ДСК. Значения гравиметрической емкости в зависимости от диапазона напряжения циклирования показаны в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение гравиметрических емкостей макетов суперконденсаторов на основе электролита 0,7 моль/кг  $R_4NBOB$  в АН или ПК при 25 °С, рассчитанных по результатам гальваностатического циклирования.

Состав электролита	Плотность тока циклирования, $mA/cm^2$	Диапазон циклирования, мВ	Удельная разрядная емкость, Ф/г
$Me_4NBOB-AN$	5	10-2200	42
	2,5	10-2600	45
$Me_4NBOB-PC$	5	10-2200	36
	2,5	10-2600	40
$Et_4NBOB-PC$	5	10-2200	35
	2,5	10-2600	41

Таким образом, нами показано, что растворы бис(оксалато)боратов тетраалкил-аммония характеризуются приемлемыми значениями удельной электропроводности, диапазоном электрохимической стабильности, разрядной емкостью, и могут быть использованы в ДСК при относительно невысоких плотностях тока циклирования.

### Литература

- [1] U. Makoto Review of the Electrolyte Materials for Double Layer Capacitor.// *Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Deerfield Beach. Florida, **8**, p. 180, (1998).
- [2] N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, Yu. Miyazaki, Yu. Sasaki *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9(10)**, p. 482–486, (2006)
- [3] K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow, W. Xu, C.A. Angel *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, p. 26–29, (2002)
- [4] N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Yu. Sasaki *Electrochimica Acta* **52**, p. 1763–1770, (2006)

# ЭЛЕКТРОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

А.С. Соляникова<sup>1</sup>, М.Ю. Чайка<sup>2</sup>, Т.А. Кравченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup>ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж

тел.: 8 (473) 2463560, эл. почта: [solyanikova.alexandra@yandex.ru](mailto:solyanikova.alexandra@yandex.ru)

Среди устройств для накопления и хранения энергии особое место занимают электрохимические двойнослойные конденсаторы. Электрохимическими конденсаторами являются устройства с протекающими в них квазиобратимыми электрохимическими зарядно-разрядными процессами, форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. Такие конденсаторы обладают целым рядом преимуществ, как то: высокая допустимая мощность, эффективность заряда-разряда, продолжительный жизненный цикл и удельная емкость, которая в расчете на единицу объема, в 20–30 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей [2].

В работе исследована емкость двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе водного и неводного электролита композитных электродов электрохимических конденсаторов на основе активного угля DLC Supra 30 (площадь поверхности – 1900 м<sup>2</sup>/г), упорядоченного мезопористого углерода, полученного методом темплатного синтеза (Carbon 8 — 700 м<sup>2</sup>/г, Carbon 9 — 875 м<sup>2</sup>/г) и синтетического углеродного материала «Сибунит» (400 м<sup>2</sup>/г).

Электропроводящей добавкой служил технический углерод П-267Э. В качестве полимерного связующего использовали фторопластовую суспензию Ф-4Д.

Полученные в ходе эксперимента циклические вольт-фарадные кривые имеют правильную прямоугольную форму, что говорит об отсутствии необратимых процессов в ходе заряда-разряда и позволяет заключить, что емкость реализуется только за счет заряжения двойного электрического слоя (рис. 1) [3].

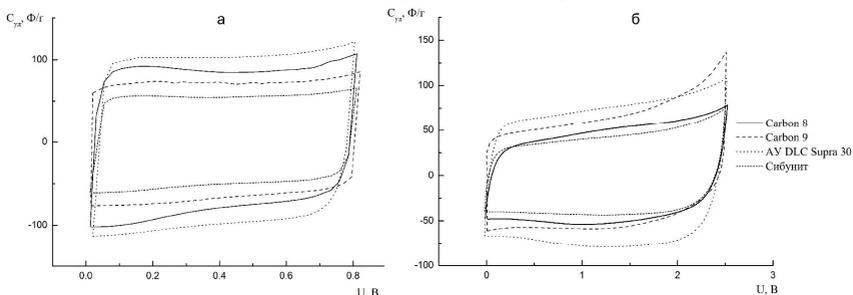


Рис. 1. Циклические вольт-фарадные кривые заряжения двойного электрического слоя в различных электролитах: а – водный раствор 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – 1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Была найдена емкость исследуемых углеродных электродов в водном растворе 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле.

Емкость определяли путем интегрирования циклических вольт-фарадных кривых в программе Origin 8.1.

Установлено, что мезопористая структура материала, полученного методом темплатного синтеза, обеспечивает максимальную скорость внутрипорового ионного транспорта и незначительное снижение удельной емкости (9.5% — в водном электролите и 1.1% — в неводном электролите) при росте величины поляризующего тока.

Для сравнения энергетических характеристик электрохимических конденсаторов на основе различных углеродных материалов на рис. 2 представлены диаграммы Рейгона, которые демонстрируют зависимость удельной мощности от удельной энергии электродов.

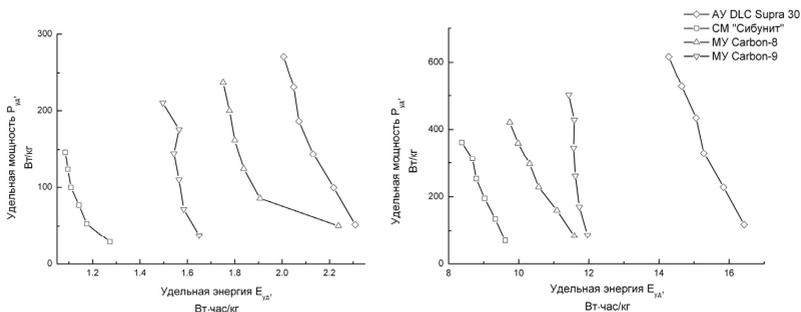


Рис. 2. Зависимость удельной мощности от удельной энергии для электродов электрохимического конденсатора на основе различных углеродных материалов: *a* — в растворе водного электролита, *б* — в растворе неводного электролита.

В целом углеродные материалы демонстрируют аналогичное поведение в растворе водного и неводного электролита. Для электродов характерно линейное снижение удельной энергии при увеличении удельной мощности. Максимальными энергетическими характеристиками обладают электродные материалы на основе AV DLC Supra 30, что обусловлено высокоразвитой поверхностью и наибольшей удельной емкостью среди исследуемых материалов.

Однако, при увеличении мощности удельная энергия электрохимического конденсатора на основе мезоструктурированного углерода Carbon-9 практически не изменяется, в то время как для других углеродных материалов характерно снижение удельной энергии  $E_{уд}$ , что обусловлено доступностью мезопор для диффузии электролита в процессе заряжения ДЭС.

### Литература

- [1] Conway B.E. *Journal of Electrochem. Soc.* 1991. **138**, № 6. P. 1539–1548
- [2] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. *Journal of Power Sources.* 2006. **157**. p. 11–27
- [3] Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. *Электрохимическая энергетика.* 2001. **1**, № 3. с. 14–28.

# ГИБРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 1-АМИНОАНТРАХИНОНОМ

А.Н. Ермаков<sup>1</sup>, А.А. Босяченко<sup>1</sup>, М.Ю. Чайка<sup>2</sup>, Т.А. Кравченко<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Воронежский Государственный Университет

<sup>2</sup>ОАО ВСКБ "Рикон"

тел: (473) 2208-538, эл. почта: [ermak\\_wins@mail.ru](mailto:ermak_wins@mail.ru)

Электрохимические конденсаторы привлекают большое внимание в сфере накопления электрической энергии [1]. Их принцип действия основан на накоплении заряда в двойном электрическом слое, который формируется на поверхности раздела электрод/электролит в результате поляризации.

Комбинирование материалов с псевдоемкостными свойствами и материалов, обладающих идеально поляризуемыми свойствами в асимметричных системах, является одним из перспективных направлений для разработки высокопроизводительных конденсаторов нового поколения [2].

В гибридных конденсаторах реализуются разные механизмы накопления заряда: формирование двойного электрического слоя на одном электроде и фарадеевские процессы переноса заряда с другого электрода в электролит [2].

Последние исследования направлены на увеличение удельной энергии электрохимического конденсатора посредством модифицирования углеродного электрода различными электроактивными молекулами, например, такими как антрахинон, который помогает увеличить производительность углеродного электрода посредством добавления фарадеевской емкости к емкости двойного слоя [3].

В качестве углеродной основы использовали активный углерод марки Norit DLC Supra 30, удельная площадь поверхности которого составляет 1900 м<sup>2</sup>/г. В качестве электропроводящего наполнителя был выбран технический углерод марки П-267 Э. Модификация выполнялась с применением солей диазония химическим методом. Для этого 5 г технического углерода добавляли к 2,45 г 1-аминоантрахинона, растворенного в 72,5 г дистиллированной воды и 1,09 г 37% раствора HCl при 70°C. К реакционной смеси в течение 5 минут по каплям добавляли раствор нитрита натрия (0,738 г соли растворяют в 3 г воды). Продуктом реакции является соль диазония, которая реагирует с активным углеродом.

Реакционную смесь при быстром перемешивании охлаждали до комнатной температуры. Модифицированный активный углерод фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Продукт сушили в течение 12 часов при 70°C, далее модифицированный уголь очищали метанолом и толуолом в экстракторе Сокслета от избытка 1-аминоантрахинона.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с использованием хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. В качестве электролита использовали 30% раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

На рис. 1 представлена циклическая вольт-фарадная кривая, полученная на электроде из модифицированного активного углерода. Зависимость характеризуется обратимыми редокс-волнами восстановления антрахинона до антрацендиола. На электроде из немодифицированного углерода наблюдается прямоугольная зависимость емкости от потенциала. Окислительно-восстановительные волны в диапазоне 0÷0,3 В можно предположительно объяснить фарадеевскими процессами, в которых принимают участие функциональные карбонильные группы (1).

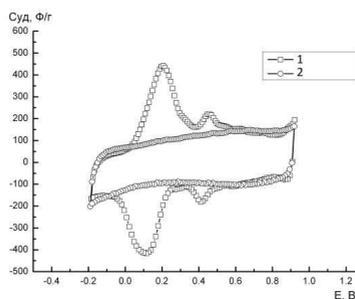
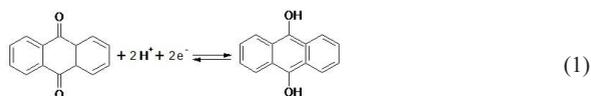


Рис. 1. Циклические вольт-фарадные кривые: 1 — модифицированный углеродный электрод, 2 — немодифицированный углеродный электрод. Рабочий электролит 30% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.



С увеличением скорости развертки потенциала происходит резкое снижение величины емкости на электроде из немодифицированного активного углерода. Для модифицированного антрахиноном активного углерода происходит плавное снижение величины емкости с ростом скорости развертки потенциала (рис. 2).

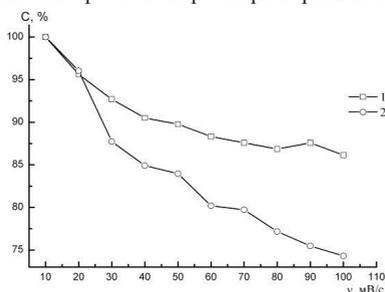


Рис. 2. Зависимость относительной емкости от скорости развертки потенциала: 1 - модифицированный углеродный электрод, 2 - немодифицированный углеродный электрод. Рабочий электролит 30% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Литература

[1] Kyung-Wan Nama, Kwang-Heon Kima, Eun-Sung Leea. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates *Journal of Power Sources* **182** 642–652 (2008)

[2] P. Guillemet, Y. Scudeller, T. Brousse, *J. Power Sources* 157 (2006)

[3] Martin Weisman, Oliver Crosnier, Thierry Brousse. Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta* **82** (2012) 250–256 (2012)

## РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В.С. Дубасова, А.Ф. Николенко, Н.В. Аботурова, А.Ф. Пешков

ОАО «Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий», г. Электроугли Моск. обл.

тел: (499) 270-64-11, факс (499) 270-64-07, эл.почта: niiei@dio.ru

Проводимые в ОАО «НИИЭИ» систематические исследования ресурсных возможностей литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) разных типоразмеров, в том числе аккумуляторов космического применения (ЛИКГП-50С), разработанных в 2007–2009гг. ОАО «АК «Ригель», показали, что испытанные аккумуляторы делятся на 2 группы. К первой группе относятся аккумуляторы с аномально низким ресурсом (150–250 циклов), обусловленным значительным содержанием в них примесей воды, очевидно, появляющихся из-за нарушений технологического регламента сборки и приводящих к деградации отрицательного электрода при сохранении емкостных характеристик положительного электрода, близких к исходным. Ресурс ЛИА второй группы при одном и том же составе определялся режимами испытаний, в частности предельным напряжением заряда, и был обусловлен в значительной степени деградацией положительного электрода. При испытаниях аккумуляторов в режиме, соответствующем условиям работы батареи на геостационарной орбите (ГЕО), их ресурс составил 350–450 циклов, что значительно ниже требуемого ресурса (1500 циклов).

С целью улучшения ресурсных характеристик литий-ионного аккумулятора космического применения, а также повышения его емкостных характеристик в 2011–2012 гг. в ОАО «НИИЭИ» по техническому заданию ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша» разработан аккумулятор (ICNP30/133/207/HE). В связи с тем, что емкостные характеристики ЛИА в значительной степени определяются емкостью катодного материала, используемый в (ЛИКГП-50С) литий-кобальт оксид, обладающий удельной емкостью (130–140) мА·ч/г, в ICNP30/133/207/HE был заменен смешанным литий-никель-кобальт оксидом с удельной емкостью (170–180) мА·ч/г. В качестве активного материала отрицательного электрода использовался углеродный материал на основе натурального графита (ОАО «НИИЭИ») и электролит марки ЭЛИА (ЗАО «Эко-тех»).

В таблице 1 сопоставлены электрические характеристики разработанного и заменяемого аккумуляторов. Замена литий-кобальт оксида литий-никель-кобальт оксидом привела к увеличению емкости и энергии аккумулятора при скорости разряда 0,2 С на 20 и 17 %. Удельная энергия разработанного аккумулятора составила 174 Вт·ч/кг. Снижение емкостных и энергетических характеристик при увеличении скорости разряда на разработанном аккумуляторе также меньше, чем на аналоге.

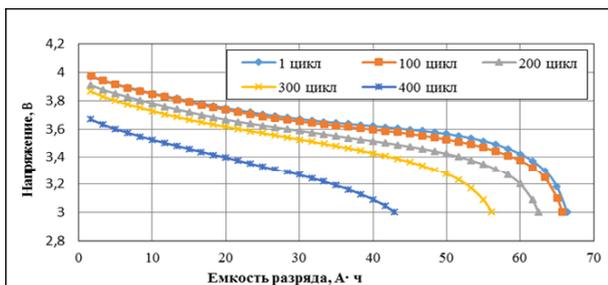
Увеличение разрядной емкости аккумулятора ICNP30/133/207/HE позволило выполнить требования по параметрам зарядно-разрядных циклов для ГЕО при уменьшении глубины заряда и разряда, что обеспечило повышение ресурса до 1100–1500 циклов.

Таблица 1. Сравнение электрических разрядных характеристик при разных скоростях разряда аккумуляторов ICNP30/133/207/HE и ЛИКГП-50С

Скорость разряда	Разрядная емкость, А·ч		Доля номинальной емкости, %		Среднее напряжение, В		Удельная энергия, Вт·ч/кг	
	ICNP	ЛИКГП -50С	ICNP	ЛИКГП -50С	ICNP	ЛИКГП -50С	ICNP	ICP
0.2С	84.9	70.8	100	100	3.63	3.76	174	143
0.4С	82.3	69.8	97	99	3.60	3.70	167	139
0.6С	81.4	–	96	–	3.56	–	163	–
0.8С	81.4	67.4	96	95	3.57	3.56	164	129
1С	80.8	63.9	95	90	3.54	3.48	161	119

Из рис. 1, на котором сопоставлены разрядные кривые аккумуляторов ЛИКГП-50С и ICNP30/133/207/HE в процессе циклирования, следует, что разработанный аккумулятор ICNP30/133/207/HE существенно превосходит по ресурсным возможностям аккумулятор ЛИКГП-50С.

а)



б)

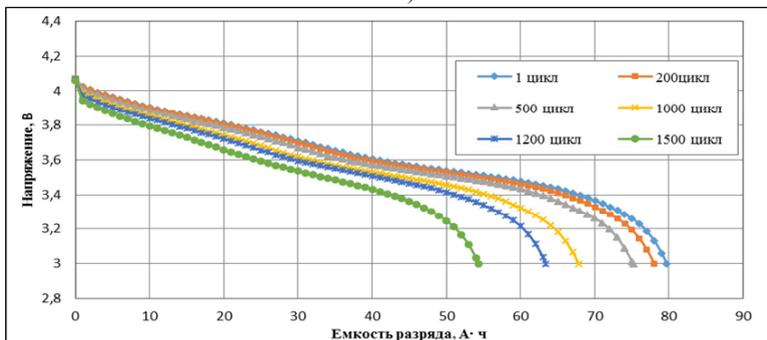


Рис. 1 Разрядные характеристики аккумуляторов ЛИКГП-50С (а) и ICNP30/133/207/HE (б) в процессе циклирования в режиме ГЕО.

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.В. Астахов, Р.Р. Галимзянов, А.А. Климонт<sup>1</sup>, А.Т. Калашник, И.С. Кречетов,  
С.В. Стаханова

<sup>1</sup>Россия, ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС»

тел: +7 (495) 638-46-64, эл. почта: [nklimont@gmail.com](mailto:nklimont@gmail.com)

Энергоёмкость суперконденсаторов (СК) связана с физико-химическими характеристиками углеродных электродов. Одной из наиболее важных задач при проектировании СК является выбор электродных материалов. На основании анализа литературных данных в качестве электродов таких СК были выбраны волокнистые углеродные ткани Бусофит Л-0.3-135с и Бусофит Т-040 производства ОАО «Светлогорск-Химволокно».

В работе была изучена возможность применения этих тканей в качестве электродных материалов. Электрохимические исследования проводились методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда на потенциостате-гальваностате Elins P30S (ООО «Элинс», Россия). Для проведения измерений были взяты образцы тканей 4,9 см<sup>2</sup>, а в качестве электролита использовался 3 М водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Значения удельной ёмкости углеродных тканей Бусофит Т-040 и Бусофит Л-0.3-135с составили 131 Ф/г (3,19 Ф/см<sup>2</sup>) и 130 Ф/г (2,04 Ф/см<sup>2</sup>) при КПД 76 % и 75 %, соответственно. Модификация углеродных материалов (УМ) проводящим полимером полианилином (ПАНИ) проводилась с целью увеличения ёмкости исходного материала за счёт псевдоёмкости, вызванной окислительно-восстановительными процессами, сопровождающимися переносом заряда, протекающими между ПАНИ и электролитом под действием приложенного потенциала. Применение ПАНИ увеличило ёмкость исходных электродных материалов примерно вдвое, однако при этом наблюдается падение КПД. Так, после модификации ПАНИ ёмкость возросла до 251 Ф/г (7,49 Ф/см<sup>2</sup>) при КПД 53 % для материала Бусофит Т-040 и до 116 Ф/г (3,37 Ф/см<sup>2</sup>) для материала Бусофит Л-0.3-135с при КПД 54 %. Электронная микроскопия образцов показала, что ПАНИ образует на поверхности волокон островки различного размера в диапазоне от 1 до 40 мкм. С целью достижения высоких значений КПД для композитов УМ/ПАНИ, с сохранением при этом повышенных ёмкостных характеристик, была проведена предварительная термообработка УМ в атмосфере углекислого газа и водяного пара перед их модификацией ПАНИ. Термообработанные материалы после модификации ПАНИ продемонстрировали увеличение КПД до 90 % при 185 Ф/г (4,92 Ф/см<sup>2</sup>) для материала Бусофит Т-040 и до 86 % при 154 Ф/г (3,17 Ф/см<sup>2</sup>) для материала Бусофит Л-0.3-135с. В ходе термообработки предположительно происходит гидрофилизация поверхности углеродных волокон в присутствии СО<sub>2</sub> и водяного пара за счет введения поверхностных функциональных групп (ПФГ), что приводит к формированию равномерного слоя ПАНИ, о чем свидетельствуют данные сканирующей микроскопии.

Таким образом, в работе показано, что активация и гидрофилизация УМ перед нанесением ПАНИ позволяет получать композиционные электродные структуры с оптимальными ёмкостными и эксплуатационными характеристиками.

# СОВРЕМЕННЫЕ КАТОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Е.С. Давыдова, М.Р. Тарасевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва

тел: (495) 955-4037, эл. почта: elena.s.davydova@yandex.ru

Разработка щелочных топливных элементов (ЩТЭ) и электрохимических генераторов на основе ЩТЭ, а также их усовершенствование призваны преодолеть один из основных недостатков низкотемпературных топливных элементов с протопроводящим полимерным электролитом (ППЭ) – необходимость использования Pt, причем в значительных количествах и преимущественно на катоде.

Щелочная среда обладает меньшей коррозионной активностью, а также благоприятствует протеканию реакции восстановления  $O_2$ , что позволяет отказаться от использования на катоде ЩТЭ драгоценных металлов (металлов платиновой группы, Ag). При этом, как и в случае драгоценных металлов, актуальной остается задача достижения высокой селективности процесса восстановления  $O_2$ , т.е. реализации четырехэлектронной реакции  $O_2$  до ОН<sup>-</sup> ионов.

Для электрохимических генераторов на основе ЩТЭ с жидким электролитом недоступны высокие весовые и объемные мощностные характеристики, реализуемые в генераторах с ППЭ. Однако разработка анионообменных полимерных электролитов (АПЭ) и их коммерциализации (Tokuyama) позволяет перейти к созданию ЩТЭ с твердым электролитом, тем самым преодолев указанный недостаток.

Современные каталитические материалы, предназначенные для катодов ЩТЭ, основаны на применении высокодисперсных углеродных материалов различной природы (сажи, активированные угли, нанотрубки, графеноподобные материалы и т.д.) с определенным соотношением микро- и мезопор, модифицированные атомами азота и металлов (Fe, Co, Cu, Mn и др.) или сложными оксидами металлов (шпинели, перовскиты).

В работе проведен обзор методов синтеза каталитических систем, рассмотрены подходы к определению их кинетических характеристик и селективности. На основе литературных данных и работ, проведенных в Лаборатории электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН, обсуждается вопрос строения каталитически активных центров для катализаторов различного типа, и способы повышения их удельного количества.

Активные центры могут быть сформированы либо на поверхности углеродных, а также оксидных подложек, либо получены объемно.

Первый метод, как правило, заключается в модифицировании поверхности углеродных материалов или оксидов продуктами пиролиза органических комплексов, содержащих атомы азота и металла, и азотсодержащих органических соединений в присутствии неорганических солей металлов. Наличие материала носителя снижает объемную плотность активных центров.

Второй метод основан на «глубоком» пиролизе и активации азот- и углеродсодержащего прекурсора в присутствии соли металла либо без материала носителя в реакционной атмосфере ( $NH_3$ , пары воды,  $C_2H_3N$  и др.), либо с использованием порообразователя [], либо с применением удаляемой прокладки. Метод позволяет получать более высокую объемную концентрацию активных центров.

Основными характеристиками электрокатализаторов, не содержащих платину, являются их массовая и волюметрическая активность в условиях, близких к кинетическим, селективность, число активных центров и частота оборотов.

Сложнооксидные катализаторы (шпинели, перовскиты) вследствие их низкой электропроводности, необходимо синтезировать на проводящей подложке либо создавать механическую смесь оксида с электропроводной добавкой. Оксиды обеспечивают невысокую селективность в отношении четырехэлектронной реакции, химически не стабильны в щелочах. В силу особенности строения кристаллической решетки, затруднителен синтез нанесенных сложных оксидов с размером частиц менее 10 нм, представляющих интерес для ЦТЭ с АПЭ.

В отличие от сложнооксидных каталитических систем, для катализаторов на основе допированных углеродных материалов может быть достигнута высокая дисперсность, обеспечивающая удельную поверхность в несколько сотен м<sup>2</sup>/г.

Вследствие низкой энергии адсорбции O<sub>2</sub>, углеродные материалы различной природы ускоряют только двухэлектронную реакцию восстановления O<sub>2</sub> и частичное разложение HO<sub>2</sub><sup>·</sup>, поэтому представляют собой неэффективные катодные катализаторы для ЦТЭ. Активные центры — боковые грани графеновых нанопластин и разорванные связи.

Допирование углеродных материалов атомами азота в пиридиновой и графитовой координации (на краях и базальной поверхности графеновых нанопластинок) увеличивает энергию адсорбции O<sub>2</sub> в результате концентрирования отрицательного заряда на атомах азота. Это приводит к ускорению двух- и появлению четырехэлектронной реакции вплоть до полного отсутствия образования HO<sub>2</sub><sup>·</sup>.

Введение дополнительного допанта – переходного металла – способствует, по видимому, увеличению упорядоченности углеродного продукта пиролиза и возрастанию количества N-допированных графеновых пластинок.

M-, N-допированные углеродные материалы среди вышеперечисленных катализаторов обладают максимальной активностью и селективностью в отношении четырехэлектронной реакции, что делает этот тип катализаторов наиболее перспективным для применения на катодах ЦТЭ нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №13-03-00317 А.



**Секция D.**

## **СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА**



# СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ГИБРИДНЫХ (ОРГАНИКА-НЕОРГАНИКА) МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел./факс: (812) 2976245, эл. почта: [aleshin@transport.ioffe.ru](mailto:aleshin@transport.ioffe.ru)

Дается описание современного состояния дел в области разработки и исследования свойств солнечных элементов (СЭ) на основе полимерных и гибридных (органика-неорганика) материалов. Рассмотрены принципы работы и пути повышения эффективности полимерных и гибридных СЭ. Отмечено, что концепция объемного гетероперехода является наиболее перспективным подходом для разработки более эффективных полимерных и гибридных СЭ, а полимерные и гибридные тандемные СЭ являются перспективным направлением развития работ для повышения эффективности в области органической фотовольтаики [1, 2]. Показано, что гибридные (органика-неорганика) наноматериалы перспективны для применения в качестве активных слоев органических СЭ [2], светодиодов (OLEDs) [3], полевых транзисторов (OFETs), элементов памяти, и т.д. Исследования в области полимерных и гибридных СЭ приобрели особую актуальность в последнее время, когда на лабораторных образцах однослойных СЭ в 2012 г. были достигнуты значения эффективности СЭ ~ 9,8 % (Konarka Technologies Inc., 2012 г.), ~ 10% (Solarmer Energy Inc.) и ~ 10,7% (Heliatek GmbH), которые вплотную приблизились к значениям эффективности, необходимым для конкурентноспособного массового производства полимерных СЭ (11–12%). В этой связи отмечается, что технология гибкой печатной органической электроники (roll-to-roll) является в настоящее время одной из наиболее перспективных, благодаря ее высокой производительности и низкой себестоимости. Однако эффективность СЭ изготовленных методом roll-to-roll пока не превышает 4–5%. Дальнейшее увеличение эффективности полимерных СЭ будет зависеть от улучшения и оптимизации свойств активных материалов, методов их обработки, а также от совершенствования структуры СЭ. Для увеличения эффективности полимерных СЭ, требуется разработать новые стабильные донорные и акцепторные материалы с высокой подвижностью носителей заряда и эффективным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Такие материалы должны образовывать объемный гетеропереход с характерным масштабом разделения фаз донора и акцептора в десятки нанометров при оптимальной разности энергий граничных молекулярных орбиталей материалов донора и акцептора. Достигнутые в последние годы значительные успехи в области синтеза новых полимерных материалов для СЭ, делает эту задачу достижимой в ближайшем будущем. Важным направлением фотовольтаики является разработка фоточувствительных OFETs на основе сопряженных полимеров [4, 5], которые позволяют контролировать концентрацию и транспорт носителей заряда, напряжением на затворе, а также падающим светом. Нами исследованы электронные и оптоэлектронные свойства транзисторных структур с активным слоем на основе композитных пленок полупроводниковых полимеров PVK и РЗНТ с наночастицами никеля (Ni) [6]. Показано, что в таких OFET структурах при небольших концентрациях Ni (5–10 wt.%) наблюдается амбиполярный транспорт, сопровождающийся ростом подвижности носителей заряда, а также эффектом фоточувствительности. Установлено, что фоточувствительность, наблюдаемая в таких OFET структурах, связана с особенностями транспорта в пленке полимер-наночастицы Ni, механизм которого определяется модуляцией проводимости рабочего канала полевого транзистора падающим светом и напряжением на затворе [6]. Работа выполнена при поддержке Программы фундамен-

тальных исследований Президиума РАН П-8, направление «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники» и гранта РФФИ 11-02-00451-а.

### **Литература**

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds *Handbook of Conducting Polymers*, Third Edition (CRC Press, NY) V.1-2 P.1949 (2007)
- [2] А.Н. Алешин *Инновации* 7(165) 96 (2012)
- [3] А.Н. Алешин *Успехи Физ. Наук*, **183** 657 (2013)
- [4] Y. Noh, D. Kim, Y. Yoshida, et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 043501 (2005)
- [5] T.P.I. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann-Lieker, et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 143514 (2007)
- [6] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин *ФТТ* **54** 1586 (2012)

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА КРЕМНИИ

Теруков Е.И.

<sup>1</sup>НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

*эл. почта: eug.terukov@mail.ioffe.ru*

Бурное развитие солнечной энергетики ставит вопрос, на основе какого материала будет реализован спрос на эффективные фотоэлектрические модули? Современные солнечные модули можно изготавливать на основе следующих полупроводниковых материалов: GaAs, c-Si, a-Si, CIS и CdTe. Солнечные элементы на красителях и органике мы не рассматриваем как кандидатов для применения в большой энергетике в связи с низким КПД и нерешенностью проблем с их долговременной стабильностью.

На сегодняшний день основной объем рынка солнечной энергетики обеспечивается солнечными элементами на кристаллическом (41 %) и поликристаллическом кремнии (45 %). Остальные 14 % рынка занимают тонкопленочные солнечные модули на основе пленок a-Si, CIS и CdTe.

Исходя из перспектив развития рынка, учитывая такие факторы как наличие исходных компонент в земной коре, а также вопросы, связанные с экологией (как на этапе формирования, так и утилизации солнечных модулей) мы придерживаемся точки зрения о бесперспективности решения задач большой наземной энергетики, ориентируясь на такие материалы, как CdTe, CIS и GaAs. На наш взгляд, кремний был и остается основным материалом на рынке солнечной энергетики и имеет перспективы, как в плане увеличения эффективности, так и снижения стоимости вырабатываемой энергии.

Развитие солнечной энергетики на кремнии основывается на совершенствовании «классических» кристаллических кремниевых элементов, эффективность которых достигает 25 %, разработке гетероструктурных солнечных элементов n-c-Si/p-a-Si:H (HIT-heterojunction with intrinsic thin layers) с КПД 24,7 % и совершенствовании тонкопленочных, многокаскадных солнечных модулей на основе аморфного кремния. В перспективе возможно решение вопросов перенесения (нанесения) тонких пленок кристаллического кремния на стекло или другие подложки методами spin-off или плазмохимического осаждения, что позволит снизить стоимость за счет уменьшения толщины солнечного модуля и увеличить эффективность за счет возможности формирования многопереходных модулей на базе кристаллического кремния.

Дальнейшее улучшение основных параметров солнечных модулей на основе аморфного кремния связано с решением целого ряда как научных, так и инженерных проблем. В научном плане это касается решения вопросов организации оптического поглощения света в активных слоях модуля, улучшения качества активных слоев в гетерокаскадах и самих гетеропереходов, улучшения дизайна модулей, позволяющего уменьшить площадь мертвых зон на поверхности модуля.

Анализируя возможности совершенствования тонкопленочных солнечных модулей на основе кремния можно сказать, что в этой области возможно увеличение КПД модулей до 14–15 %, разработка новых многопереходных структур на основе более дешевых, высокоэффективных материалов, использование альтернативных конструкций модуля (новые подложки и новые технологии корпусирования), адаптации новых удачных технологических решений к условиям промышленного производства.

## ХАЛЬКОГЕНИДЫ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

В.Б. Залесский<sup>1</sup>, С.О. Когновицкий<sup>2</sup>, Е.В. Луценко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 297-9778, эл. почта: s-o-kogn.ptk@mail.ioffe.ru

Настоящая работа посвящена анализу достижений и перспектив применения халькогенидов для создания солнечных элементов (далее - СЭ). Представлены последние результаты по созданию и исследованию халькогенидных СЭ, полученные в результате сотрудничества ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Института физики НАН Беларуси.

### **Достижения и перспективы применения халькогенидов для создания солнечных элементов**

В настоящее время самое высокое значение эффективности фотоэлектрического преобразования халькогенидным СЭ неконцентрированного солнечного элемента достигнуто в ЕМРА, Швейцарской федеральной лаборатории материаловедения и технологии, и составляет 20.4%. Данный результат получен на СЭ с основным фоточувствительным слоем состава  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (далее - CIGS), сформированном на гибкой полимерной подложке. При преобразовании концентрированного солнечного излучения (15,4 «Солнц») максимальное значение КПД халькогенидного СЭ подобного состава получено в NREL, Национальной лаборатории в области возобновляемых источников энергии (США), и составляет 22,8%.

Дальнейшее повышение эффективности CIGS СЭ, как ожидается, будет связано с оптимизацией составов и отработкой технологий буферных слоёв и тыльных контактов в структуре СЭ, а также с созданием тандемных тонкоплёночных халькогенидных СЭ.

Предполагается, что применение буферного слоя состава  $\text{In}_2\text{S}_3$  приведёт к увеличению эффективности преобразования видимой части спектра солнечного излучения.

Использование тыльного контакта на основе  $\text{TiN}$ , обладающего высокой отражающей способностью, может позволить уменьшить толщину поглощающего CIGS слоя без падения величины фототока. Представляет интерес также разработка прозрачного тыльного контакта на основе ИТО или  $\text{ZnO:Al}$ , что будет способствовать созданию СЭ с двусторонней фоточувствительностью.

Тандемные СЭ могут быть созданы с использованием комбинации слоёв CGS и CIS.

Очевидно, что будут продолжены работы по оптимизации структур халькогенидных СЭ для преобразования концентрированного солнечного излучения.

### **Результаты по созданию и исследованию халькогенидных солнечных элементов, полученные в Институте физики НАН Беларуси совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе**

В работе был экспериментально реализован метод селенизации нанесённых на подложку интерметаллических  $\text{CuInGa}$  слоёв в квазизамкнутом объеме [1].

Разработаны технологические режимы получения плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  методом селенизации - отжига в парах селена и серы в проточной системе инертного газа ( $\text{N}_2$ ). Установлена взаимосвязь структурных характеристик плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  с характеристиками базовых металлических слоёв и режимами

процесса отжига в парах халькогенов S/Se. На основе установленных закономерностей проведена оптимизация условий получения пленок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ , что позволило синтезировать однофазные слои этих материалов со структурой халькопирита, размером зерна от 2 до 5 мкм и однородным распределением компонент. Показано, что данный метод позволяет получать высококачественные фоточувствительные CIGS пленки со структуры халькопирита, обладающие свойствами стабильности при дальнейших технологических операциях. Последующий температурный отжиг в вакууме пленок CIGS приводит к значительному увеличению интенсивности фотолуминесценции, т. е. положительно влияет на качество пленок CIGS. Селективный лазерный отжиг также оказался полезен для улучшения параметров  $\text{CuInGaSe}_2$  солнечных элементов.

Показано, что методом химического осаждения из солевых растворов возможно получать качественные слои CdS, которые используются в качестве переходных слоёв в СЭ на основе CIGS. Исследования спектральных и микроструктурных характеристик слоёв CdS позволили оптимизировать химический состав и концентрации реагентов раствора и температурный режим процесса осаждения, что обеспечило воспроизводимое формирование высокоупорядоченных кристаллических слоёв CdS требуемой толщины.

С целью создания высокопрозрачных контактных структур разработана технология осаждения ZnO-пленок методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом. На основании результатов исследований электрических, микроструктурных и спектральных свойств плёнок ZnO показано, что использование различных технологических параметров позволяет изготавливать высокоупорядоченные кристаллические структуры с воспроизводимыми значениями величины удельного сопротивления в широком диапазоне от  $3 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^7$  Ом·см. Используя данную особенность, определены условия формирования в едином технологическом цикле двухслойных структур n-ZnO/i-ZnO. Дополнительно разработан метод электронно-лучевого напыления низкоомных ( $10^{-4}$  Ом\*см) плёнок AlZnO с оптическими характеристиками, необходимыми для их использования в структурах СЭ на основе CIGS. Установлено, что отжиг в вакууме приводит к улучшению оптических свойств как CdS, так и AlZnO.

Созданы экспериментальные образцы солнечных элементов и модулей на основе слоев  $\text{CuInGaSe}_2$ , нанесённых на стеклянные подложки методом магнетронного распыления композитных мишеней, и определены их фотоэлектрические параметры. Показано, что пленки CIGS представляют собой полупроводниковую структуру с шириной запрещенной зоны  $\sim 1.1$  эВ. Достигнутый максимальный КПД для солнечного элемента составил 14.4%, для модуля – 10.7%.

Проведение исследований было поддержано Министерством промышленности и торговли России.

### **Литература**

- [1] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, K. Bente, W. Schmitz «Fabrication of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Thin Films by Selenization Process for Solar Cells» *International Scientific Journal for Alternative Energy Ecology* 5(15) p.39–43 (2004)

# ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ n-ZnO/p-CuO ГЕТЕРОПЕРЕХОД ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

С.Е. Кумеков<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург.

тел: (727) 257-70-39, факс: (727) 292-60-25, эл.почта: skumekov@mail.ru

Одной из основных задач тонкопленочной фотовольтаики является увеличение эффективности преобразования поглощаемого солнечного света в носители электрического тока. В настоящей работе обсуждается возможность создания фотовольтаического преобразователя на основе тонкопленочного гетероперехода n-ZnO/p-CuO.

В работах [1-2] был экспериментально получен поликристаллический тонкопленочный гетеропереход на основе оксидов цинка и меди. Как известно оксиды цинка и меди относятся к разным кристаллическим сингониям. Однако, практически идентичность по одной из граней элементарных ячеек гексагональной ZnO и моноклинной CuO и равенность ионных радиусов  $Zn^{++}$  и  $Cu^{++}$  определяют выполнение эпитаксиальных соотношений для реализации гетероперехода в этой системе [3]. Полученный n-ZnO/p-CuO гетеропереход имеет выпрямляющие свойства и чувствительность к освещению. Крутизна прямой ветви вольтамперной характеристики сильно зависела от температуры образца: в интервале температур 250–400 °С прямой ток возрастал в 4–5 раз. По величине энергии активации температурной зависимости крутизны прямой ветви ВАХ, оказавшейся равной ширине запрещенной зоны ZnO, можно было сделать вывод, что существенный вклад в электрическое сопротивление структуры вносит собственная проводимость слоя ZnO. Поэтому при комнатной температуре сопротивление структуры даже при прямом смещении было высоким.

Для реализации выпрямляющих свойств тонкопленочного гетероперехода n-ZnO/p-CuO при комнатной температуре необходимо получить структуру с сильно легированным донорами слоем оксида цинка. Большая разница между запрещенными зонами оксида цинка — 3,2 эВ и оксида меди — 1,2 эВ приводит к поглощению в гетеропереходном слое фотонов практически всего солнечного спектра. Высокий коэффициент поглощения света в прямозонных оксидах цинка и меди и прозрачность оксида цинка в ИК и видимой области спектра позволяют в тонкопленочном варианте гетеропереходной структуры реализовать при комнатной температуре высокую эффективность преобразования фотонов солнечного спектра в носители электрического тока.

## Литература

- [1] Б.М.Верменичев, О.Л.Лисицкий, М.Е.Кумеков, С.Е.Кумеков, Е.И. Теруков, С.Ж.Токмолдин. *Физика и техника полупроводников*. **41**, В 3. с. 298–300 (2007)
- [2] О.Л.Лисицкий, М.Е.Кумеков, С.Е.Кумеков, Е.И. Теруков. *Физика и техника полупроводников*. **43** В.6. с.794–796 (2009)
- [3] Ш. Р. Адилев, М.Е.Кумеков, С.Е.Кумеков, Е.И.Теруков. *Физика и техника полупроводников*. **47** в.5, с. 642–643 (2013)
- [4] Ш. Р. Адилев, С.Е.Кумеков, О.Л.Лисицкий, Е.И.Теруков. *Труды II международной конф. «Высокие технологии-залог устойчивого развития»*. – Алматы, 23-24 мая 2013, с.169–171

## СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА a-Si:H/c-Si

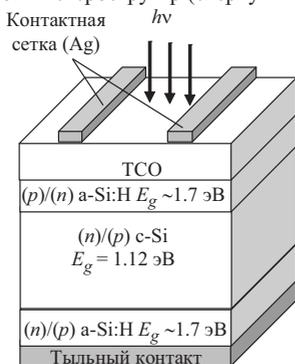
А.С. Гудовских

Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный  
центр нанотехнологий РАН (Академический университет)

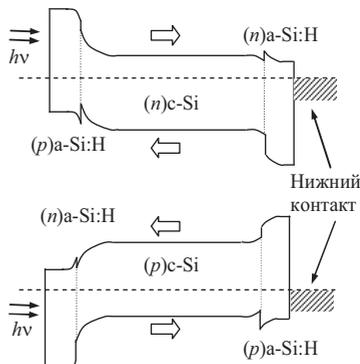
тел: (812) 4486980 (доб. 5070), эл. почта: gudovskikh@spbau.ru

Альтернативным путем развития кремниевой солнечной энергетики является использование гетеропереходов между аморфным гидрогенизированным и кристаллическим кремнием (a-Si:H/c-Si), которые обладают всеми преимуществами СЭ на основе кристаллического кремния, в то время как они могут быть изготовлены полностью при низких температурах, используя стандартные процессы кремниевой электроники. Низкотемпературный процесс формирования таких структур позволяет использовать более тонкие пластины c-Si и, следовательно, более экономно расходовать материал. СЭ на основе a-Si:H/c-Si обладают высокими значениями КПД достигающими величины 24.7 % [1] и лучшей температурной стабильностью характеристик по сравнению с традиционными СЭ на основе монокристаллического кремния [2]. Вышеперечисленные факторы обуславливают высокий интерес к СЭ на основе гетеропереходов a-Si:H/c-Si.

Схематическое изображение структуры и зонной диаграммы СЭ на основе гетероперехода a-Si:H/c-Si представлено на рис. 1. Основная особенность таких гетероструктур заключается в том, что для формирования выпрямляющего перехода на пластину c-Si p- или n-типа проводимости методом плазмохимического осаждения (ПХО) наносится слой сильно легированного a-Si:H n- или p-типа, соответственно. Слой a-Si:H играет роль эмиттера, а также обеспечивает пассивацию поверхности c-Si. Сверху на сформированный гетеропереход наносится слой прозрачного проводящего оксида (TCO), который играет роль просветляющего покрытия и проводящего слоя, поскольку латеральная проводимость пленок a-Si:H достаточно низка. Для формирования встроенного поля на тыльном невыпрямляющем контакте (тыльного потенциального барьера) на пластину c-Si наносится сильнолегированный слой a-Si:H того же типа проводимости, что и c-Si. Изготовление СЭ завершается нанесением металлических электродов на обе стороны гетероструктур (сверху в виде сетки).



а



б

Рис. 1. Схематическое изображение конструкции (а) и зонной диаграммы (б) СЭ на основе гетероперехода a-Si:H/c-Si *p-n* и *n-p* полярности

Однако эффективность преобразования солнечной энергии СЭ на основе гетероперехода a-Si:H/c-Si в первую очередь определяется свойствами границ раздела между a-Si:H и c-Si. Данный факт обуславливает важность исследований свойств границ раздела гетеропереходов a-Si:H/c-Si, как с точки зрения определения оптимальных технологических условий изготовления гетероструктур, так и для совершенствования физической модели гетероперехода a-Si:H/c-Si.

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния свойств границ раздела на эффективность работы солнечных элементов, продемонстрированы результаты использования различных экспериментальных методов для исследования свойств границ раздела, предложена зонная структура гетероперехода a-Si:H/c-Si, полученная на основе экспериментальных результатов, а также рассмотрены вопросы, связанные с влиянием условий обработки поверхности c-Si:H на свойства СЭ.

Для исследования влияния свойств границ раздела, определяемых такими параметрами как плотность поверхностных состояний ( $D_{it}$ ), площадь сечения захвата носителей заряда ( $\sigma_{n,p}$ ) и величины разрывов зон ( $\Delta E_{c,v}$ ), на эффективности работы СЭ и для анализа экспериментальных данных была разработана теоретическая модель гетероперехода a-Si:H/c-Si, основанная на численном решении уравнений непрерывности и Пуассона.

Была разработана методика определения плотности состояний на границе раздела a-Si:H/c-Si на основе измерения спектров полной проводимости (С-Т- $\omega$ , G-Т- $\omega$ ). С помощью которой определены параметры границы раздела a-Si:H/c-Si  $D_{it}$ ,  $\sigma_{n,p}$  для образцов с  $D_{it} > 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Показано, что чувствительность данной методики недостаточна для характеристики высокоэффективных СЭ  $D_{it} < 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Был разработан новый метод характеристики границы раздела a-Si:H/c-Si на основе измерения диффузионной емкости обладающий повышенной чувствительностью к плотности состояний.

Исследование зонной структуры гетеропереходов a-Si:H/c-Si с помощью метода вольт-фарадных характеристик позволило предсказать наличие инверсионного слоя в c-Si на границе раздела. Наличие инверсионного слоя было подтверждено измерениями поверхностной проводимости и сканирующей зондовой микроскопии. Температурная зависимость поверхностной проводимости также позволила провести достаточно точную оценку величин разрывов зон:  $\Delta E_C = 0.15 \pm 0.04 \text{ эВ}$  и  $\Delta E_V = 0.45 \pm 0.06 \text{ эВ}$ .

Проведено исследование влияния условий обработки поверхности на эффективность a-Si:H/c-Si СЭ. Показана перспективность использования сухой обработки в He плазме. Показано, обработка в  $H_2$  плазме (p)c-Si ухудшает характеристики (n)a-Si:H/(p)c-Si СЭ за счет диффузии водорода. Определено, что наличие буферного i-слоя (a-Si:H) не влияет на характеристики (n)a-Si:H/(p)c-Si СЭ. В то время как для случая (p)a-Si:H/(n)c-Si наличие буферного i-слоя a-Si:H является необходимым условием для достижения высокой эффективности преобразования солнечной энергии.

## Литература

- [1] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. **21**, pp 827–837 (2013)
- [2] Development status of high-efficiency HIT solar cells / T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, E. Maruyama // *Sol Energy Materials & Solar Cells*. **95** p. 18–21 (2011)

# ЧАСТОТНО-ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ШИРОКОПОЛОСНАЯ ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ПРИМЕРЕ CIGS, CdS

Г.Ф. Новиков

Институт проблем химической физики РАН Черноголовка, Московская обл.

e-mail: ngf@icp.ac.ru

Недостаток количественных данных о механизме реакций с участием заряженных частиц в рабочих слоях солнечных преобразователей, о процессах генерации и транспорте носителей, о процессах их гибели сказывается не лучшим образом на характеристиках разрабатываемых устройств. Для получения таких данных необходимы соответствующие методы. Для того чтобы частично восполнить этот недостаток в данном сообщении на примере CIGS и CdS продемонстрированы два модифицированных метода: метод частотно-время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (TFRMC) [1] и метод широкополосной фотодиэлектрической спектроскопии (BPDS) [2]. Метод TFRMC бесконтактный, одинаково подходит как для объемных кристаллов, так и для дисперсных сред, включая нанокристаллические. Метод BPDS дает возможность получить спектр времен диэлектрической релаксации, обусловленной генерированными светом избыточными носителями тока.

## Метод TFRMC на примере CIGS

Как известно, освещение полупроводников изменяет их комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  (здесь  $j = (-1)^{0.5}$ ). Поэтому, если на образец, помещенный в резонатор, действует свет, действующий в отраженной волне могут проявляться два эффекта: изменение добротности нагруженного резонатора  $\Delta Q_L$  ("СВЧ фотопроводимость"), и сдвиг резонансной частоты  $\delta f_0$  ("фотодиэлектрический эффект"). Форма фотоотклика  $\Delta P(f, t)$  во времени  $t$  в этом случае зависит от частоты электрического поля  $f$ . Анализ частотно-временных зависимостей  $\Delta P(f, t)$  позволяет разделить вклады в фотоотклик свободного электрона, не испытывавшего захватов ловушками, и электрона, повторно освобожденного из ловушек, и исследовать детали транспорта и особенности участия носителей тока в физико-химических процессах в дисперсной среде [3,4,5].

Для примера на рис. 1 показана зависимость амплитуды  $\Delta P(f, t)$  от размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) пленок CIGS. Сплошная кривая – теоретическая, основанная на рассмотрении дрейфа электрона в пределах ОКР. Размеры ОКР определялись по спектрам рентгенофазового анализа. Оказалось, что наиболее эффективная электрон-дырочная рекомбинация идет на границах ОКР [7].

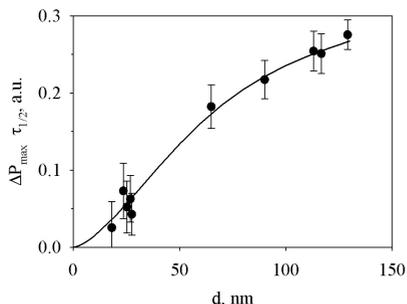


Рис. 1. Зависимость амплитуды фотоотклика от размеров ОКР пленок CIGS. Частота 36 ГГц.

### Метод BPDS на примере CdS

Дополнение «Диэлектрического спектрометра» источником света ( $\lambda=350\div 2500$  нм) превращает его в эффективный инструмент для исследования релаксационных процессов в полупроводниках, вызванных избыточными носителями тока [Ошибка! Залкадка не определена.,8]. Для примера на рис. 2 показана зависимость тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta(f)$  от частоты электрического поля в темноте и при освещении CdS. Видно, что в темноте (кривая 1) зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  монотонно убывает в сторону высоких частот.

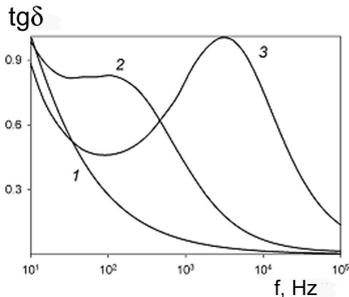


Рис. 3. Зависимость тангенса угла потерь от частоты электрического поля. 1 – в темноте, 2 -  $\lambda = 840$  нм, 3 -  $\lambda = 600$  нм.  $T = 20^\circ\text{C}$

на на рис. 3. Для темновых измерений время релаксации определяется глубиной ловушки  $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\{-E_a/k_B T\}$ , где  $E_a$  – термическая глубина ловушки,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\tau_0^{-1}$  – предэкспонент. При возбуждении светом  $\tau^{-1} = \beta \sigma I$  ( $\beta$  – квантовый выход,  $\sigma$  – сечение поглощения,  $I$  – интенсивность света). Из рис. 3 видно, что с уменьшением энергии фотонов от 3,5 эВ до 1,5 эВ максимум смещается в сторону больших  $\tau$ . При  $h\nu < 1,5$  эВ исчезает один максимум в  $G(\tau)$ , а другие смещаются в сторону темнового значения.

Только слабый максимум (не показан на рис. 2) наблюдается на частоте 2 Гц, что соответствует времени релаксации  $\sim 6,3 \cdot 10^{-2}$  с. При постоянной подсветке на зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  наблюдается максимум, положение которого зависит от длины волны света (рис. 2, кривые 2 и 3).

Зависимость спектра времен релаксации  $G(\tau)$  от энергии фотонов показана

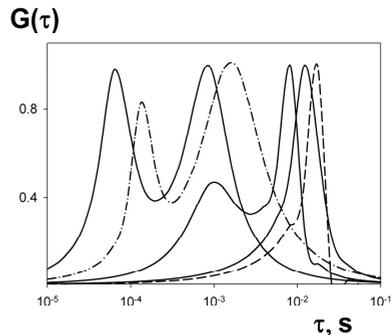


Рис. 2. Зависимость спектра времени релаксации от энергии фотонов. 1 -  $\lambda=370$  нм, 2 -  $\lambda=520$  нм, 3 -  $\lambda=620$  нм, 4 -  $\lambda=960$  нм, 5 – в темноте.  $T = 20^\circ\text{C}$

- [1] G.F. Novikov, A.A. Marinin, E.V. Rabenok // *Instr. and Exp. Techniques*, 2010, V.53, No.2, p. 233.
- [2] G.F. Novikov, N.A. Radychev. // *Russ. Chem. Bull.* 2007, № 5, pp. 890-894
- [3] E.V. Rabenok, M.V. Gapanovich, S.I. Bocharova at all // *JRSE*, 5, 011206 (2013).
- [4] G.F. Novikov, E.V. Rabenok, M.J. Jeng, and L.B. Chang. // *JRSE*, 4 (2012) 011604
- [5] M.V. Gapanovich, K.V. Bocharov, G.F. Novikov. // *JRSE*, 2013, V. 5, P. 011201
- [6] G. F. Novikov, K.V. Bocharov. // *Phys. Express*, 2014, 4: 21
- [7] К.В. Бочаров, Г.Ф. Новиков и др. // *ФТП.*, 2013, т. 47, вып. 3, с. 310-315.
- [8] G.F. Novikov, N.A. Radychev // *Dielectrics Newsletter*, 2011, July, Issue 4.

# НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИНОВ. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Д.В. Конев<sup>1</sup>, Ш. Девилье<sup>2</sup>, К.В. Лизгина<sup>1</sup>, М.А. Воротынцеv<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>ICMUB-UMR 5260 CNRS, l'Université de Bourgogne, Dijon, France

<sup>3</sup>МГУ. химический факультет, Москва

эл. почта: mivo2010@yandex.com

Порфириновые молекулы представляют сопряженные макроциклы, состоящие из четырех пиррольных колец, соединенных СН-мостиками, к которым прикрепляются всевозможные заместители. Такие замещенные порфирины обладают интересными свойствами, делающими их перспективными для приложений в областях катализа и электрокатализа, сенсоров, нелинейной оптики, люминесценции и др.

Известны многочисленные исследования по включению замещенных порфиринов внутрь матриц проводящих полимеров в качестве противоионов (порфирины с пришитыми отрицательно или положительно заряженными группами) или благодаря образованию полимерной цепи с участием заместителя (например, анилина или пиррола) в качестве ее мономерного звена. Недавно были опубликованы первые примеры проводящих *сополимеров*, состоящих их чередующихся порфириновых и ароматических звеньев внутри основной полимерной цепи.

В нашем исследовании [1,2] были впервые синтезированы представители нового семейства: проводящие полимеры на основе *незамещенного* порфирина ("*порфина*") в качестве мономерного звена (рис.1 слева). Осаждение этого материала было осуществлено электрохимически, со стабильным ростом проводящей пленки на поверхности электрода (рис.1 в центре и справа). Свойства полученного полимера кардинально зависят от потенциала осаждения, как это было продемонстрировано на основе методов ЦВА и хроноамперометрии, XPS, XRD, спектроскопии электрохимии в УФ-видимом диапазоне, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии.

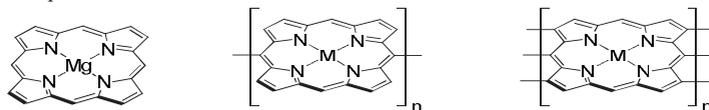
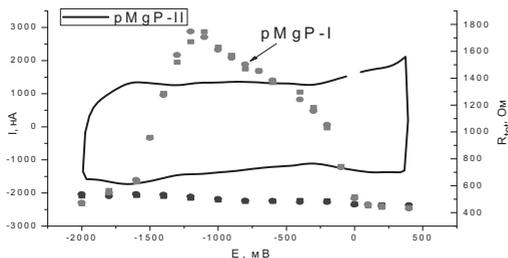


Рис. 1 Исходный мономер - порфин магния (слева) и полипорфины с молекулярными структурами типов I (в центре; образуется при полимеризации при низких потенциалах) и II (справа; образуется при более высоких потенциалах) с координированным ионом металла М

Если окисление порфина осуществляется при низком потенциале [1], полученный полимер ("*пленки типа I*") состоит из линейных цепей, в которых соседние мономерные звенья соединены единственной молекулярной связью в *мезо*-позициях порфириновых циклов (рис.1 в центре). По редокс-свойствам этот материал похож на традиционные проводящие полимеры (например, типа политиофена), т.е. обладает протяженными интервалами потенциалов р- и n-допирования, в которых полимер является электронно и ионно проводящим, разделенных интервалом без редокс активности, где материал становится изолятором.

Этот полимер (или исходный раствор мономера) под действием более высокого положительного потенциала превращается в совершенно иной материал с

очень необычными свойствами ("пленки типа II"; рис. 1 справа) [2]. В частности, он обладает электроактивностью, *равномерно* распределенной внутри широкого интервала потенциалов (свыше 3 В), причем материал сохраняет высокую электронную проводимость в пределах всего этого интервала (рис. 2). Это означает, что делокализация электронов имеет место для широкого набора степеней допирования/окисления полимера, включая его *нейтральное состояние*, тогда как



обычно проводящие полимеры становятся в этом состоянии изоляторами. Радикально изменяются и спектральные свойства материала в УФ, видимом (рис. 4) и ИК диапазонах. Этот материал с нулевой шириной "электрохимической запрещенной зоны" и оригинальными оптиче-

скими свойствами открывает перспективы всевозможных приложений.

Рис. 2 Редокс-отклик полипорфина магния типа II (сплошная линия) и суммарное высокочастотное сопротивление раствор+пленка полипорфина типа I или II.

В последнее время нашей группой проведены работы по синтезу новых полипорфиновых систем [3], в которых магний заменен на другие ионы, в частности, на ион кобальта. Полипорфин кобальта типа I обладает редокс-свойствами, сходными с полипорфином магния, однако потенциалы перехода полимера в окисленное и восстановленное состояния сдвинуты в положительную сторону вдоль оси потенциалов. Кроме того, наблюдаются и редокс-переходы, связанные с изменением валентного состояния самих ионов кобальта: как Co(III)/Co(II), так и Co(II)/Co(I). Подобно пленкам полипорфина магния, кобальтсодержащая пленка также может быть трансформирована в тип II наложением более высокого анодного потенциала в ацетонитрильном растворе.

Была продемонстрирована каталитическая активность электрода, покрытого данной полимерной пленкой, по отношению к реакции электровосстановления кислорода. Соответствующая катодная волна в условиях как циклической вольт-амперометрии, так и квази-стационарном режиме в щелочных и нейтральных растворах оказывается близкой по потенциалам к волне на платиновом электроде. Установлено, что пленка типа II в этом отношении обладает более высокой каталитической активностью (особенно в щелочной среде). Последнее, по всей видимости, связано с более высокой электронной проводимостью полимерного материала, подвергнутого окислительной трансформации.

Работа проведена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (программа 2012-1.5, проект №8644) при поддержке РФФИ (проекты № 09-03-01172-а, 12-03-01119-а и 12-03-00797-а) и CNRS, Conseil Régional de Bourgogne, Université de Bourgogne.

## Литература

- [1] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz *Electrochim. Acta*, **55**, 6703 (2010)
- [2] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz *Electrochim. Acta*, **56**, 3436 (2011)
- [3] Д.В. Конеv, М.А. Воротынцев, Ш. Девильер, Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, К.В. Лизгина, А.Г. Волков *Электрохимия*, **49**, 840 (2013)

# ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОГО ОСВЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР: СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ $a$ -Si:H И СТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ НА ОСНОВЕ С MQW InGaN/GaN С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, Е.И. Теруков

ФТИ им.А.Ф.Иоффе, г.Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, Россия

Для решения ряда современных проблем использования светоизлучающих приборов (LED) на основе структур с квантовыми ямами (MQW) InGaN/ GaN: в качестве твердотельного освещения: источников света внутри помещений, для уличного освещения, подсветки панелей дисплеев необходимо удовлетворить двум требованиям- первое- это существенное увеличение эффективности их работы Другое требование к данным структурам связано с проблемой энергонезависимого питания структур, которое может быть реализовано при использовании солнечных батарей, в частности, на основе пленок  $a$ -Si:H.

В настоящее время рассматривается несколько механизмов увеличения эффективности LED на основе III- нитридов: при нанесении наночастиц, а также слоев благородных металлов на поверхность структур. Предполагается, что введение наночастиц Au на поверхность структур приводит к изменению зарядового состояния центров безызлучательной рекомбинации, рождению электронно-дырочных пар, увеличению интенсивности излучения в структурах с MQW на основе GaN/InGaN.

Показано, что влияние локализованных плазмонов на генерацию носителей определяется размерами наночастиц Au, нанесенных на внешнюю поверхность структуры, при реализации механизма взаимодействия с поверхностными состояниями структуры с квантовыми ямами на основе InGaN/GaN.

Влияние наночастиц по сравнению с пленками Au на формирование спектров излучения определяется концентрацией In (положением  $\lambda_{MAX}$ ) в структурах с MQW на основе GaN/InGaN. При существенном увеличении величины  $\lambda_{MAX}$  в исходных структурах влияние слоев и наночастиц Au приводит к изменениям вида спектра ФЛ структур не только в длинноволновой, но и в коротковолновой области спектра. Размеры наночастиц Au, существенно увеличивающие интенсивность излучения, составляют, по данным исследований AFM,  $10\text{nm} < d < 20\text{nm}$

Авторами данной работы показано, что использование наночастиц Au дает возможность существенного увеличения интенсивности ЭЛ структур с MQW на основе InGaN/GaN по сравнению с интенсивностью ЭЛ структур без наночастиц.

Известно, что форма спектров излучения в различных структурах на основе InGaN/GaN обусловлена особенностями пространственно-энергетического распределения излучающих локализованных состояний разных типов и процессами миграции возбуждения, влияющими на заселение (высвобождение) локализованных излучающих состояний свободными носителями в каждой конкретной структуре . Показано, что имеющаяся эффективность LED на основе III нитридов в несколько процентов обусловлена рядом факторов, одним из которых является малый коэффициент поглощения вследствие отражения света поверхностью структур [2-3]. Увеличение поглощения при использовании слоев благородных металлов, (Ag, Au, Pt), обладающих хорошей электропроводностью при малой толщине, широко применяется для увеличения эффективности LED на основе III-нитридов.

Для совершенствования солнечных ячеек на основе  $a$ -Si:H омический контакт должен быть нанесен в виде пленок ZnO с  $n$ - типом проводимости, а другой, верхний , широкозонный контакт ZnO с  $p$ - типом проводимости, что позволит существенно увеличить эффективность собирания носителей заряда, а, следовательно, эффективность работы ячеек.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЙКОКИТА $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$

Б.В. Корзун<sup>1</sup>, А.Н. Гавриленко<sup>2</sup>, В.Р. Соболев<sup>3</sup>, В.Л. Матухин<sup>2</sup>, S. Schott<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной Академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО “Казанский государственный энергетический университет”, Казань

<sup>3</sup>Учреждение образования “Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка”, Минск

<sup>4</sup>Freie Universität Berlin, Berlin

<sup>5</sup>Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin

тел: (817) 930-4246, эл. почта: ang\_2000@mail.ru

### Введение

Изучение полупроводниковых материалов со структурой халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) имеет интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с их применением в солнечной энергетике и полупроводниковой электронике поскольку, в частности, на основе полупроводниковых соединений со структурой халькопирита I-III-VI<sub>2</sub> (I – Cu, Ag; III – Al, Ga, In; VI- S, Se, Te) уже созданы солнечные элементы с к.п.д. 19,9% [1]. Хотя структуру и свойства халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  изучали довольно широко [2], но в силу того, что в системе Cu-Fe-S образуется ряд медно-железных сульфидов с химическим составом и структурой, близкими к халькопириту (моихукит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ , таллахит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ , хайкоцит  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  [3-5]), всё еще актуальными являются вопросы улучшения технологии этих материалов и уточнения параметров их фундаментальных свойств. Целью данной работы является получение синтетического хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$  и исследование его физико-химических свойств.

### Эксперимент и основные результаты

7. Разработаны 2 метода получения кристаллов хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , основанные на сплавлении элементарных компонентов - однозонный метод и двухзонный метод. Двухзонный метод позволил получить однородные объемные кристаллические слитки хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$  массой 15–20 г с размерами отдельных кристаллических блоков, достигающими  $5 \times 5 \times 3$  мм<sup>3</sup> (рис.1). Морфология кристаллических блоков указывает на то, что при выращивании кристаллов хайкоцита из расплава имеют место ступенчатые формы роста. Тонкие пленки были получены на кварцевых подложках методом термической вспышки, при этом использовали порошок с размерами зерен хайкоцита в интервале (100–300) мкм, что обеспечивало равновесные условия осаждения.
8. Измерены спектры пропускания тонких пленок хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$  в оптическом диапазоне от 200 до 3000 нм и установлены спектральные особенности поглощения (рис.2). Рассчитана зависимость коэффициента поглощения от длины волны и энергии фотона, оценена ширина запрещенной зоны хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , составившая при комнатной температуре  $(1,15 \pm 0,01)$  эВ.



Рис. 1. Кристаллический слиток хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , полученный двухзонным методом.

9. Установлено, что хайкоцит является фазой переменного состава и кристаллизуется в тетрагональной структуре. Для образцов с атомарным соотношением  $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{S} = 4.13 : 4.85 : 8$  параметры решетки равны  $a = b = 5.322(1) \text{ \AA}$  и  $c = 10.629(2) \text{ \AA}$ .
10. Впервые исследовано тепловое расширение и установлено, что в области температур 200 и 400 К наблюдаются 2 скачкообразные изменения коэффициента теплового расширения  $\alpha_L$ , указывающие на происходящие при этих температурах фазовые переходы (Рис. 3). Величина коэффициента  $\alpha_L$  при комнатной температуре составляет  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , в области осуществления фазового перехода при 400 К достигает  $65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а в области температур 550 – 800 К практически не изменяется, составляя  $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

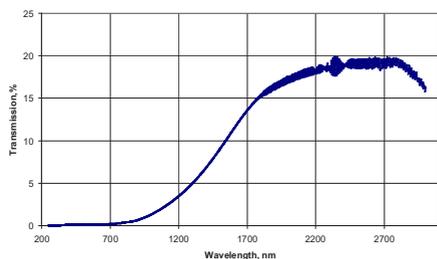


Рис. 2. Спектр пропускания тонкой пленки хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$  при комнатной температуре.

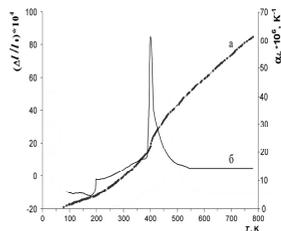


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения (а) и коэффициента теплового расширения (б) образца хайкоцита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , полученного двухзонным методом.

### Благодарности

Авторы благодарны Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за частичное финансирование работы в рамках проекта Ф13МС-033.

### Литература

- [1] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi *19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor* Progr. Photovolt.: Res. Appl., **16** p. 235–239 (2008)
- [2] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, K. Kushiya *Proceedings of the 17th EU-PVSEC*, Munich, Germany p. 989 (2001)
- [3] L. J. Cabri, S. R. Hall *Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite* American Mineralogist, **57** p. 689–708 (1972)
- [4] L.J. Cabri *New data on phase relations in the Cu-Fe-S system* Econ. Geol. **68** p. 443–454 (1973)
- [5] J. F. Rowland, S. R. Hall *Haycockite, Cu<sub>4</sub>Fe<sub>5</sub>S<sub>8</sub>: a superstructure in the chalcopyrite series* Acta Cryst. **B31** p. 2105–2112 (1975)

# ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

Е.Е. Терукова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (812) 240-4468, эл. почта: e.terukova@hevelsolar.com

Оксид цинка является на сегодняшний день одним из наиболее широкоиспользуемых и исследуемых прозрачных проводящих оксидов. Интерес к изучению этого материала вызван тем, что он обладает стабильностью физических свойств при высоких температурах, высокой химической стойкостью, нетоксичен относительно дешево. Одной из причин большого коммерческого потенциала ZnO является возможность его получения на больших площадях с большой равномерностью распределения оптических и электрических свойств.

В ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» для получения тонких пленок оксида цинка на площадях до 1,1x1,3 м<sup>2</sup> используется полупромышленная установка TCO 1-1200 производства фирмы TEL Solar [1]. Данная установка являясь полупромышленной позволяет менять широкий спектр параметров (см. таблицу 1), что позволяет проводить научные работы, а также дает возможность масштабирования полученных результатов в производственных масштабах на аналогичном оборудовании.

Таблица 1. Диапазон варьирования параметров осаждения для установки TCO 1-1200.

Параметр	Диапазон варьирования
Температура подложки, °С	150–200
Давление, мбар	0,3–1,5
Поток смеси В <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> /Н <sub>2</sub>	до 1500 ст. куб. см
Н <sub>2</sub> О/ДЭЦ	не менее 1,2

Принцип работы установки основан на процессе газофазного химического осаждения паров диэтилцинка (Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) и воды. Для изменения проводимости слоев в качестве легирующего газа используется двухпроцентная смесь диборана в водороде.

На сегодняшний день проведены работы по оптимизации стабильности работы системы, по варьированию уровня легирования и толщины слоя.

Работы по оптимизации слоя показали, что стабильность повторяемости свойств слоев оксида цинка имеет сильную зависимость от предварительного прогрева подложки. Была внедрена эффективная методика кондиционирования установки, которая привела к возможности получения большего выхода подложек с низкой неоднородностью свойств по площади подложки (табл. 2).

Таблица 2. Неравномерность распределения свойств.

	Неравномерность по толщине, %	Неравномерность по сопротивлению, %
Без применения разработанной методики	24	52
С применением разработанной методики	16	34

Зависимость поверхностного сопротивления от потока смеси, содержащей легирующей газ, изученная в ходе проведенных работ, доказала возможность применения установки в широком спектре научных исследований в области прозрачной электроники ( в качестве примера см. рис. 1).

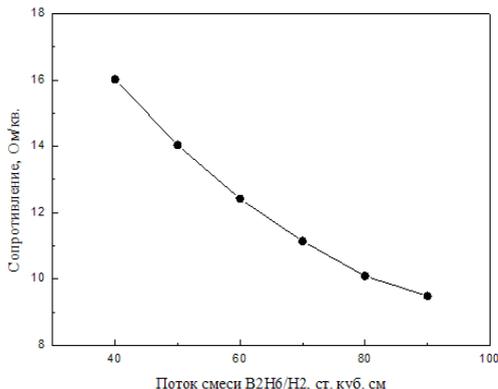


Рисунок 1. Зависимость поверхностного сопротивления от потока легирующего газа серии образцов тонких пленок, полученных на установке TCO 1-1200.

Возможность осаждения пленок со скоростью 32  в сек позволяет проводить осаждение тонких пленок оксида цинка с большой эффективностью на подложках большой площади, с большой равномерностью свойств и с легко контролируемой за счет изменения времени процесса толщиной. Была также продемонстрирована возможность осаждения тонких пленок на гибкие подложки: на полиимидную пленку (толщиной 100 мкм) и на покрытую тонким слоем алюминия (толщиной 70 нм) полиимидную пленку.

Таким образом, имеющиеся в ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» установка для осаждения тонких пленок оксида цинка TCO 1-1200 представляет собой научно-исследовательскую установку с широким спектром возможностей. С другими установками и возможностями ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» можно ознакомиться на сайте компании [2].

### **Литература**

[1] Сайт компании TEL Solar [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.solar.tel.com/>

[2] Сайт ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.tf-tc.ru/](http://www.tf-tc.ru/)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ, ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Х.А. Абдуллин<sup>1</sup>, Ш.Р. Адилов<sup>2</sup>, Д.С. Земзюлин<sup>2</sup>, С.Е. Кумеков<sup>2</sup>, Е.И. Торуков<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Казахский Национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

тел.: (727) 257-70-39, факс: (727) 292-60-25, эл.почта: skumekov@mail.ru

В настоящее время оксид цинка благодаря своим уникальным физическим характеристикам становится важным материалом для применения в коротковолновых светодиодах, детекторах, пьезоэлектронных приборах, силовой электронике и многих других приложений [1–2]. В частности, тонкие пленки ZnO, легированные бором, используются в качестве прозрачного и проводящего лицевого контакта в солнечных фотоэлементах на основе различных материалов. В ходе технологических обработок, например, нагрева, возможны изменения свойств пленок ZnO, отрицательно влияющие на характеристики солнечных элементов. В настоящей работе исследованы электрические свойства готовых пленок ZnO(B), осажденных методом CVD на стеклянные подложки, и их изменения при термообработках на воздухе и в вакууме.

Исходные пленки ZnO толщиной 1.6 мкм, нанесенные на стеклянные подложки, разрезались на квадратные образцы размерами 12×12 мм. По углам квадрата через маски наносился тонкий слой алюминия методом термического распыления в вакууме для создания электрических контактов к слою ZnO. Отжиг образцов на воздухе проводился в муфельной печи (SNOL-8.2/1100), отжиг в вакууме проводился в кварцевой трубчатой печи при откачке форвакуумным насосом до давления 0.05 торр. Спектры оптического пропускания измерены на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer), спектры рамановского рассеяния на микроскопе с системой рамановского отражения NTEGRA SPECTRA (NT-MDT), фазовый состав исследован на дифрактометре Xpert MPD PRO (PANalytical). Исследование электрических свойств четырехзондовым методом ван дер Пау

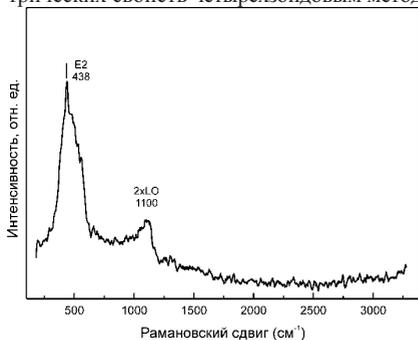


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния исходного образца ZnO(B)

и измерение концентрации носителей методом эффекта Холла проводилось при комнатной температуре на установке HMS-3000 (Escoria) с магнитоэлектрическим магнитом 0.55 Т.

Спектры рамановского рассеяния (рис. 1) демонстрировали два основных пика с максимумами при 440 и ~1100 см<sup>-1</sup>, которые принадлежат модам E2 (high) - основной рамановской моде оксида цинка, и акустической комбинации A1 и E2 [3]. Полуширина линии E2 high значительно превышает полуширину соответствующей линии в кристаллическом ZnO (12 см<sup>-1</sup>), обусловлена как перекрытием полос коле-

бательных мод A1, E1 с основной полосой E2, так и большой полушириной полосы E2, что говорит о мелкокристаллическом строении исследуемых пленок. Об этом же свиде-

тельствуют дифрактограммы, полученные на этих пленках. Спектры оптического пропускания показали, что в области длин волн 500-800 нм коэффициент пропускания в исходных образцах составляет ~70-90%.

Исходные пленки ZnO имели удельное сопротивление  $1.1 \times 10^{-3}$  Ом\*см, концентрацию свободных электронов  $1.5 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, подвижность  $36$  см<sup>2</sup>/В\*с. Исследовано изменение электрических свойств образцов при изохронном (30 мин) отжиге на воздухе в области температур 100-480°C (рис. 2). Обнаружено, что электрические характеристики остаются стабильными при изохронном (30 мин) отжиге на воздухе вплоть до 200°C.

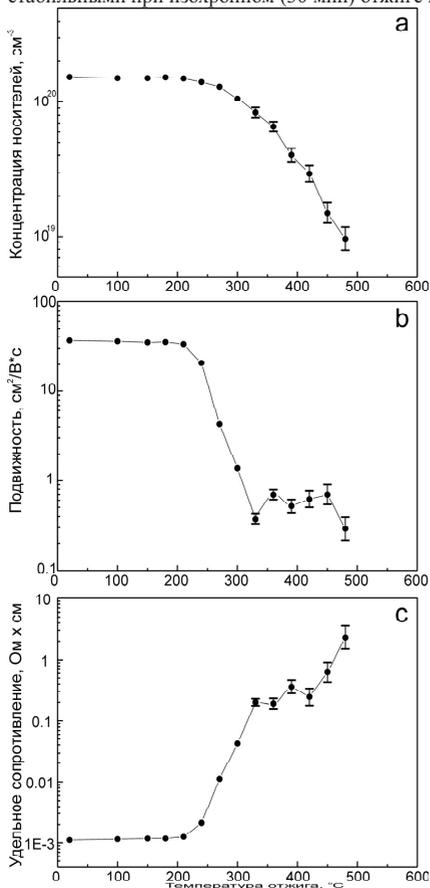


Рис. 2. Влияние на электрические параметры ZnO изохронного (30 мин) отжига на воздухе.

При дальнейшем отжиге концентрации и подвижность носителей падают, а удельное сопротивление растет, как показано на рис. 2. Видно, что концентрация носителей падает до  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (в 16 раз по сравнению с исходной), подвижность – до  $\sim 0.5$  см<sup>2</sup>/В\*с (в 70 раз), а удельное сопротивление растет до  $\sim 2.3$  Ом\*см (в  $\sim 2000$  раз). В области температур отжига 240-330°C удельное сопротивление хорошо описывается активационной зависимостью от температуры отжига с энергией 1.33 эВ, а подвижность – с активационной энергией 1.18 эВ.

Исследовано также восстановление электрических характеристик образца при отжиге в вакууме и в парах цинка. Отжиг в вакууме 0.05 торр привел к восстановлению концентрации носителей с  $1.3 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> до  $2.6 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, подвижности с 0.3 до 21 см<sup>2</sup>/В\*с и удельного сопротивления с 2.3 до 0.021 Ом\*см. При этом после дальнейшего отжига в течении 30 минут параметры почти стабилизировались и при более продолжительном отжиге менялись весьма слабо. Отжиг в парах цинка, проведенный при 450°C, показал дальнейшее восстановление электрических свойств, при этом подвижность носителей восстанавливается полностью до исходного значения  $36$  см<sup>2</sup>/В\*с, концентрация носителей растет до  $3.4 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что в  $\sim 4$  раза ниже исходной, и уд. сопротивление падает до 0.0048 Ом\*см.

Таким образом, в работе исследована деградация электрических свойств ZnO при термическом отжиге и установлены режимы полного восстановления подвижности носителей до исходного уровня, наблюдалось значительное восстановление концентрации носителей и удельного сопротивления.

### ***Литература***

- [1] A.B. Djurišić, X. Chen, Yu Hang Leung, A.M.C. Ng *J. Mater. Chem.* **22** 6526 (2012)
- [2] S.K. Arya, S. Saha, J.E. Ramirez-Vick, V. Gupta, et al. *Anal Chim Acta.* **737** 1 (2012)
- [3] P. Wang, G. Xu, P. Jin. *Phys. Rev. B* **69** 113303 (2004)

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИШЕНИ ДЛЯ СИНТЕЗА ZnO ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ DC МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН

тел: (8722) 629264, факс: (8722) 628900, эл. почта: [cht-if-ran@mail.ru](mailto:cht-if-ran@mail.ru)

Ранее было показано, что при магнетроном синтезе прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка наличие избыточного содержания цинка в потоке реагентов, создаваемое путем сораспыления керамической и металлической мишеней, приводит к улучшению их структурных и электрических характеристик [1]. В связи с этим нами была предпринята попытка создания композиционных мишеней на основе ZnO, обеспечивающих создание потока реагентов с избыточным содержанием цинка из одного источника. В ходе поисковых работ была разработана технология формирования высокоплотных композитных мишеней (ZnO:Ga-Zn) и (ZnO:Ga-C), заключающаяся в специальной подготовке нанокomпозиционных пресс-порошков с последующим формованием высокоплотных мишеней методом горячего электроимпульсного прессования. Проведенный рентгенофазовый анализ композиционных мишеней показал, что в мишенях сохраняется изначально закладываемая в пресс-порошки стехиометрия. Был синтезирован ряд мишеней ZnO:Ga-x%Zn, где  $x\% = 5, \dots, 30\%$ , при этом уровень легирования галлием всегда составлял 3 ат.% по отношению к суммарному содержанию цинка в композиционной мишени, а также мишень ZnO:3ат.%Ga-10%С.

Прозрачные проводящие слои ZnO:Ga толщиной 400 нм были синтезированы путем dc магнетронного распыления композитных мишеней на подложки (стекло и окисленный Si) при температуре подложки от 50 до 300°C при рабочем давлении аргона 0,1 Па и токе разряда 600 мА. Для сравнения, в аналогичных условиях были синтезированы прозрачные проводящие слои с использованием стандартной керамической мишени ZnO:3ат.%Ga.

Исследования рентгенофазового и химического состава, оптического пропускания пленок, напыленных при температуре подложки 50 °С, показали, что распылении композитных мишеней (ZnO:Ga-Zn) и (ZnO:Ga-C) обеспечивает создание потока с избыточным содержанием Zn. При этом избыточный цинк встраивается в пленку, уменьшает средний размер зерен ZnO.

С увеличением температуры подложки наблюдалось значительное увеличение среднего размера зерен ZnO, улучшение электрических и оптических характеристик слоев по сравнению со слоями, синтезированными при распылении керамической мишени ZnO:Ga. При этом коэффициент оптического пропускания всех слоев, напыленных из композитных мишеней, был выше 80%. Сравнение электрических характеристик пленок показало, что при температурах подложки 100°C и выше с ростом доли избыточного цинка в потоке реагентов наблюдается увеличение электрической проводимости слоев как за счет роста концентрации носителей заряда, так и за счет роста их холловской подвижности.

Таким образом, показано, что наличие в потоке реагентов избыточных паров Zn приводит к заметному улучшению функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев на основе ZnO. Предложены новые композитные материалы, обеспечивающие создание контролируемого по составу потока реагентов к подложке при магнетронном синтезе прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№13-03-00919 А).

[1] A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov *J. Phys.: Conf. Ser.* **291** 012039 (2011)

## ПОЛУПРОЗРАЧНЫЕ МОДУЛИ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Г.М. Аблаев<sup>1,3</sup>, Д.В. Жилина<sup>1,4</sup>, А.И. Косарев<sup>1</sup>, А.В. Кукин<sup>2,4</sup>,  
М.Ю. Семерухин<sup>1,3</sup>, М.З. Шварц<sup>1,2</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, Санкт-Петербург

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

эл. почта: [gani.ablay@gmail.com](mailto:gani.ablay@gmail.com)

Целью работы было получение полупрозрачного солнечного модуля и оценка его характеристик. НТЦ ТПТ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе использует оборудование и технологию швейцарской компании «Oerlikon Solar».

На рисунке 1 представлена структура одиночного и тандемного элементов на основе аморфного и микроморфного кремния. На переходе a-Si:H поглощается коротковолновая часть спектра, а на mc-Si:H — длинноволновая. Толщина пленки a-Si:H составляет 0,3 мкм, mc-Si:H — 2 мкм.

Используемый ламинирующий материал «NovoVellum® HiPo FW01» (в основе EVA — этиленвинилацетат) имеет высокую эффективность отражения в диапазоне длин волн 400–1100 нм. За счет отражения от этой пленки увеличивается длина оптического пути, увеличивается вырабатываемая модулем мощность.



Рис. 1. Структура солнечных модулей на основе аморфного и микроморфного кремния. Для достижения цели работы, мы модифицировали технологию «Oerlikon», заменив ламинирующий материал «NOVOVELLUM» на выпускаемый Московской компанией НПО «Пластик» материал «РАДЭВА», обладающий после ламинирования высокой оптической прозрачностью в диапазоне от видимого до ближнего ИК спектра.

Были изготовлены два экспериментальных образца солнечных модулей, размерами 10x10 см, отличающихся тем, что на этапе плазмохимического осаждения слоев кремния в одном случае была выращена pin структура только на базе аморфного кремния, а в другом случае — каскад из последовательно выращенных pin структуры на базе аморфного кремния и pin структуры на базе микрокристаллического кремния. Изготовление образцов завершилось нанесением ламинирующего материала «РАДЭВА».

Для сравнения полученных образцов со стандартными, были изготовлены еще два таких же образца, но в качестве ламинирующего материала был использован

стандартный материал «NOVOVELLUM». Для того чтобы оценить возможность использования «РАДЭВА» для создания полупрозрачных СМ, были исследованы спектральные характеристики коэффициентов пропускания и определены КПД полученных образцов СМ. Спектральные характеристики коэффициента пропускания были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-VIS-NIR Cary-5000 фирмы Varian.

Для получения ВАХ был использован имитатор солнечного излучения, построенный на основе ксеноновой лампы постоянного горения мощностью 700 Вт. Излучение имитатора по своему спектральному составу достаточно воспроизводит спектр Солнца AM 1.5D, а несоответствие интегральной плотности потока излучения в спектральном диапазоне 360 - 1650 нм не превышает 3%.

На рисунке 2 представлена фотография образцов, изготовленных с применением ламинирующего материала «РАДЭВА».

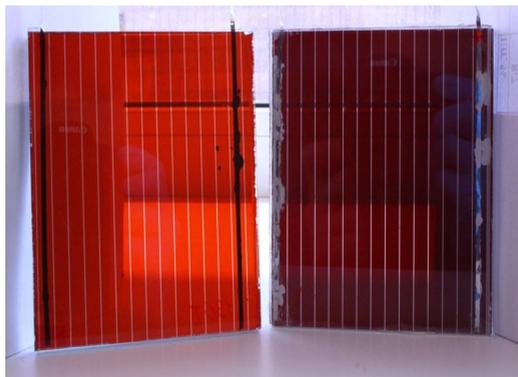


Рис. 2. Фотография образцов, изготовленных с применением ламинирующего материала «РАДЭВА». Слева структура из аморфного кремния. Справа структура из микроморфного кремния.

### **Результаты:**

11. Были изготовлены полупрозрачные модули на основе аморфного и микроморфного кремния с применением прозрачного ламината «Радэва» с КПД 6.5% и 6.7%, прозрачностью в видимом диапазоне (380-780 нм [1]) 17.5% и 7.2%, в диапазоне 400-800 нм 19.8% и 8.4% соответственно.
12. Было показано, что в случае применения ламинирующего материала «РАДЭВА» прирост КПД (0.2%) за счет второго каскада на основе микрокристаллического кремния несущественен.
13. Полупрозрачные модули на основе аморфного кремния показали снижение КПД с 7.5% до 6.5% (по сравнению с непрозрачными модулями традиционной технологией). При этом достигается прозрачность 20% в диапазоне 400–800 нм. Полученные результаты превосходят результаты, приведенные в научной литературе [2,3].

В связи с полученными результатами мы планируем продолжить работу по полупрозрачным СМ и изготовить модуль большой площади (1.43 м<sup>2</sup>).

[1] ГОСТ 7601-78. Физическая оптика. Термины, буквенные обозначения и определения основных величин.

[2] <http://www.computerra.ru/40954/poluprozrachnyie-solnechnyie-batarei-mo/>

[3] <http://www.btww-solarfilms.com>

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С БЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

С.И. Беззубов, В.Д. Долженко, Ю.М. Киселев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

тел: (495) 939-4549, эл. почта: stas.bezzubov@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют собой соединения, содержащие пятичленный металлоцикл с ковалентной связью между атомами иридия и углерода. Они обладают повышенной термодинамической и кинетической устойчивостью, а также интенсивной фосфоресценцией. Эти соединения находят применение в органических светоизлучающих диодах, в качестве биологических меток, сенсоров на кислород, фотокатализаторов генерации водорода и фотосенсибилизаторов для солнечных элементов [1]. В последнем случае требуется особая структура комплекса: наличие лиганда с «якорными» группами, чаще всего карбоксильными, для связи молекулы сенсибилизатора с поверхностью оксидного полупроводника. Кроме того, необходимо присутствие лигандов с расширенной сопряженной системой для обеспечения высоких коэффициентов экстинкции комплекса [2].

В связи с этим, в настоящей работе были выбраны в качестве лигандов производные 1-фенилбензимидазола, так как они содержат систему сопряженных гетероароматических колец, относительно несложно синтезируются и модифицируются. Для изучения влияния электрон-донорных/акцепторных свойств заместителей в бензимидазолах на фотофизические и электрохимические свойства циклометаллированных иридиевых комплексов была синтезирована серия комплексов состава  $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ , где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-бензимидазол (R = H, Cl,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)-бензимидазол и 1-фенил-2-(тиофен-2-ил)-бензимидазол (рис. 1, 2),  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – лиганды с «якорными» группами: 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридил и 11-карбоксидипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин.

Изменение природы заместителей в бензимидазольном лиганде с акцепторной (F, Cl) на донорную ( $\text{NMe}_2$ , OMe) приводит к сдвигу полос поглощения из области 450-500 нм в область 530-570 нм. При этом комплексы обладают высокими коэффициентами экстинкции ( $2000\text{-}3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), что делает их перспективными фотосенсибилизаторами. Полосы в спектрах испускания при этом также претерпевают батохромный сдвиг (~600 нм – 690 нм). Согласно данным вольтамперометрии, все комплексы обладают обратимыми волнами окисления и восстановления, поэтому эти соединения смогут выдерживать многократные циклы окисления/восстановления при работе фотовольтаической ячейки.

## Литература

- [1] Yuan Y.-J., Zhang J.-Y., Yu Z.-T. et al *Inorg. Chem.* **51** 4123 (2012)
- [2] C.A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto et al *Coord. Chem. Rev.* **257** 1472 (2013)

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А.А. Цатурян<sup>1</sup>, И.Н. Щербаков<sup>1</sup>, В.А. Коган<sup>1</sup>

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

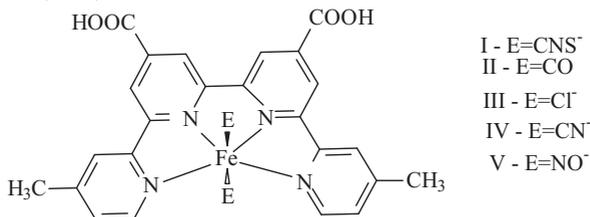
тел: (863) 297-5148, факс: (863) 297-5148, эл. почта: caturyan@sfedu.ru

Приводится обзор фотовольтаических преобразователей, прозрачных для видимого света. Преимущественным свойством элементов такого рода является прозрачность, что позволяет существенно расширить область их использования. Среди них наиболее перспективными представляются сенсibilизированные красителями солнечные преобразователи (DSSC – dye sensitized solar cells).

Основным рабочим элементом DSSC является фотосенсибилизатор, в качестве которого преимущественно используется как органические соединения, так и координационные соединения переходных металлов. К такого рода соединениям предъявляются определенные требования, связанные со способностью перехода из основного состояния в возбужденное при поглощении кванта солнечного света с последующим инжектированием электрона в зону проводимости (ЗП) нанодисперсной подложки полупроводника, например, оксида титана.

Нами проведено квантово-химическое исследование различных потенциальных фотоактивных соединений с целью прогнозирования фотофизических свойств для практического применения в указанных устройствах.

Были рассмотрены комплексы Fe(II) с 4,4''-диметил-2,2':6'2'':6'',2'''-кватерпиридином (L) и различными малыми лигандами в аксиальных положениях: Cl<sup>-</sup>, CO, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, NO<sup>-</sup>. Квантово-химическое моделирование проведено с использованием метода теории функционала плотности (B3LYP/6-31G\*). Учет среды растворителя проводился в рамках приближения непрерывной поляризуемой среды (PCM).



Для эффективного переноса фотовозбужденных электронов с сенсibilизатора на полупроводник положение НСМО должно лежать в достаточной степени выше относительно дна ЗП. Кроме того эффективность электронного переноса определяется степенью перекрытием между НСМО сенсibilизатора и ЗП полупроводника. Уровень ВЗМО сенсibilизатора должен лежать ниже потенциала окислительно-восстановительного пары, для обеспечения эффективного восстановления окисленного состояния фотосенсибилизатора.

В соединениях центральный атом комплексообразователя имеет октаэдрическую координацию. Анализ граничных орбиталей исследуемых соединений показал, что основной вклад в ВЗМО вносят 3d-атомные орбитали Fe(II) и p орбитали аксиальных лигандов E. НСМО является π\* орбиталь, состоящая в основном, из атомных орбиталей терпиридиновой части с наличием значительной электронной плотности на «якорных» карбоксильных группах, что оптимально для эффектив-

ного инжектирования электрона с возбужденной молекулы в зону проводимости полупроводника.

Разница энергий ВЗМО и НСМО соединений I (2.558 эВ), III (2.642 эВ) и V (2.637 эВ) весьма близка к разности энергии в известном сенсibilизаторе N3 на основе рутения (2.54 эВ) [1]. Энергетический зазор для соединения V (1.483 эВ) отличается от остальных.

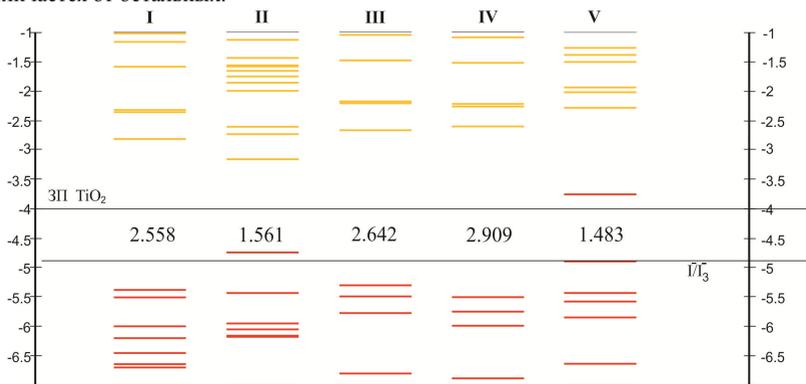


Рисунок 1 Энергия (в эВ) молекулярных орбиталей, разница в энергиях ВЗМО и НСМО комплексных соединений Fe(II)

Как видно из энергетической диаграммы МО на рис. 1. Наилучшими свойствами в качестве фотосенсibilизаторов должны обладать соединения I, III, IV.

### Литература

- [1] Lu, X. *et al.* *International Journal of Photoenergy* **2011**, 1–11 (2011)

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

А.В. Белопицкий<sup>1,2</sup>, О.Б. Гусев<sup>1</sup>, А.П. Дмитриев<sup>1,2</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>,  
И.Н. Ясиевич<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова, Санкт-Петербург

тел: (812)297-6132, эл. почта: a\_belolipetskiy@mail.ru

Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) является одним из основных материалов в производстве тонкопленочных солнечных элементов. Однако ему свойственна фотоиндуцированная деградация материала. Она вызвана индуцированными светом собственными дефектами (эффект Стеблера–Вронского) [1], которые возникают при прямой безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда из «хвостовых» состояний зон и сопровождаются разрывом Si-Si связей. Увеличение плотности дефектов приводит к увеличению скорости рекомбинации через эти дефекты и к уменьшению КПД солнечных элементов. Один из способов подавления эффекта Стеблера–Вронского — создание нанокристаллов кремния (ncs-Si) в матрице a-Si:H. Также наличие нанокристаллов позволяет увеличить поглощение в инфракрасной части спектра солнечного излучения. Такие структуры получают методом разложения силана (SiH<sub>4</sub>), разбавленного водородом (H<sub>2</sub>), в плазме тлеющего разряда.

Основой для настоящей работы послужили измерения фотолюминесценции a-Si:H с ncs-Si, которые давали яркий пик при энергии 1,17 эВ (рис.1). В исследуемых образцах размер нанокристаллов

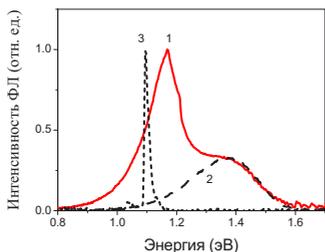


Рис.1. Спектры ФЛ a-Si:H с ncs-Si (1), без ncs-Si (2) и экситон в объемном кристаллическом кремнии (3). T=77 К. Спектры (1) и (2) отнормированы при энергии 1.38 эВ.

был порядка 3 нм. В таких нанокристаллах энергетический уровень имеется только для дырок. В нанокристалл сначала захватывается дырка. Мы показали, что поле кулоновского притяжения, наведенное захваченной дыркой, изменяет потенциал для электронов. В образовавшемся эффективном потенциале (рис. 2) становится возможен захват электрона, при его захвате формируется экситон. В нанокристалл, содержащий экситон, возможен захват ещё одной дырки, при её захвате образуется трион. Были проведены вычисления положения электронного уровня для экситона и триона в модели однородного распределения заряда дырок по нанокристаллу.

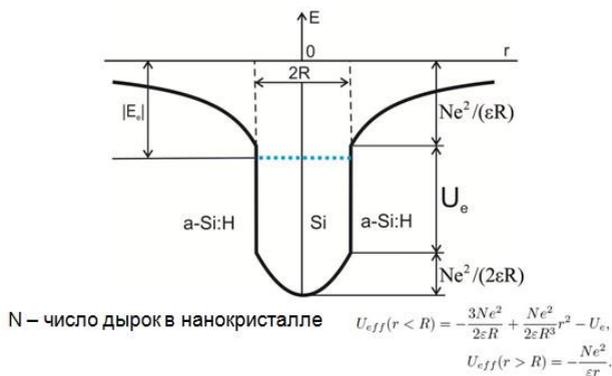


Рис.2. Эффективный электронный потенциал.

В кремнии вершина валентной зоны в  $k$  пространстве находится в точке  $\Gamma$ , а для зоны проводимости имеется шесть эквивалентных минимумов в точках  $\pm k_{0,z} = (0, 0, \pm 0.85)k_x$ ,  $\pm k_{0,y} = (0, \pm 0.85, 0)k_x$ ,  $\pm k_{0,x} = (\pm 0.85, 0, 0)k_x$ , где  $k_x = 2\pi/a_0$  и  $a_0 = 0.357$  нм есть постоянная решётки кремния [2]. Хотя локальное ограничение снимает закон сохранения импульса и прямые оптические переходы становятся возможны, но даже в маленьких нанокристаллах с диаметром  $\sim 2$  нм вероятность прямой излучательной рекомбинации мала по сравнению с вероятностью излучательной экситонной рекомбинации с испусканием фонона [2]. Излучательная рекомбинация для триона сопровождается вылетом дырки из нанокристалла в матрицу а-Si:H и не требует испускания фонона.

Вычисленный пик трионной люминесценции для нанокристаллов с размером 3 нм соответствует экспериментально найденному значению 1,17 эВ.

### Литература

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977)
- [2] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Яснеевич, *ФТП*, **47**, 147 (2013)

# ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.А. Жарова, Е.В. Астрова, В.П. Улин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7957, эл. почта: piliouguina@mail.ioffe.ru

В работе рассматриваются методы формирования мезопористых слоев кремния, предназначенных для отделения от подложки и последующего эпитаксиального наращивания. Интерес к этому методу обусловлен тем, что для кремниевого солнечного элемента достаточного слоя толщиной 30–50 мкм. Обычно для формирования таких слоев используется жертвенная пленка пористого кремния, на которую проводится эпитаксиальное наращивание монокристаллического кремния с последующим отделением от материнской подложки (аналог метода ELTRAN) [1]. Метод предусматривает многократное использование Si пластины и позволяет экономить материал т.к. исключает механическую обработку. Дальнейшим развитием метода явился процесс формирования пористой пленки на цилиндрической поверхности слитка с последующим отделением и эпитаксиальным наращиванием в установке непрерывного типа [2]. Последняя задача потребовала исследования анизотропии порообразования, т.к. анодированию при этом подвергаются различные кристаллографические плоскости.

В работе проведены количественные исследования ориентационной зависимости скорости распространения пористого фронта с помощью методики wagon wheel (рис. 1), которая была впервые использована нами для исследования анизотропии электрохимического травления [3]. Методика позволяет находить скорость травления одновременно по многим направлениям, лежащим в плоскости подложки (рис. 2). Определена скорость порообразования  $V$  для различных кристаллографических плоскостей дырочного кремния в зависимости от уровня легирования подложки (рис. 3), плотности тока травления и состава электролита [4–6].

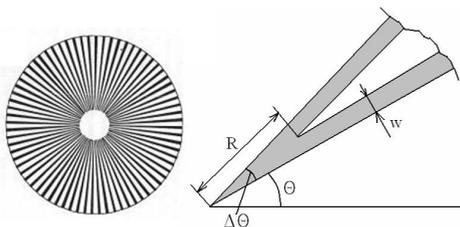


Рис.1. Схема, поясняющая метод wagon wheel.  $w$  — ширина подтравы под клиновидную маску,  $R$  — расстояние от центра маски до места смыкания пористых фронтов.

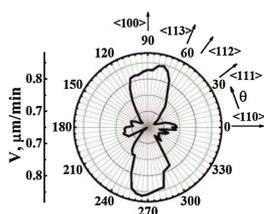


Рис.2. Типичная диаграмма скорости порообразования, полученная на пластине p-Si (110) с удельным сопротивлением 6 мОм·см при плотности тока 22 мА/см<sup>2</sup> в электролите HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1.

Делается вывод о том, что для получения наиболее однородных по толщине пористых пленок следует использовать слитки с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и проводить анодирование в электролитах с высокой концентрацией HF. Пример пористой пленки, отделенной от цилиндрического образца показан на рис 4.

Для последующего эпитаксиального роста Si требуется монокристаллическая подложка, которая формируется в верхней части пленки переменной пористости в результате отжига в водороде. Одновременно в нижней ее части происходит

укрупнение пор и образование механически слабой прослойки, позволяющей проводить отделение от подложки.

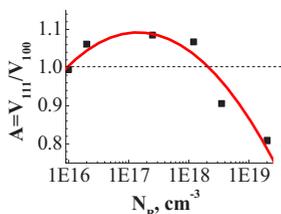


Рис. 3. Зависимость величины анизотропии  $A = V_{111}/V_{100}$  от уровня легирования дырочного кремния.

(111)

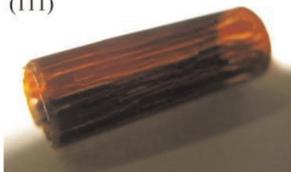


Рис. 4. Пористая трубка, отделенная от модельного кремниевого цилиндра диаметром 10 мм с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ .

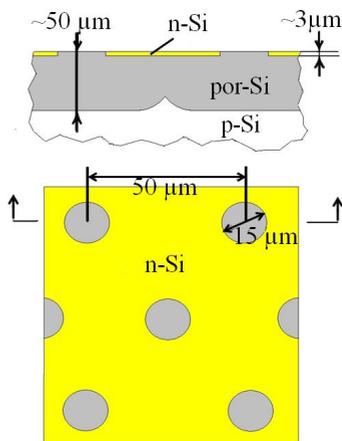


Рис.5. Схема, поясняющая формирование монокристаллического кремния n-типа на пористом подслое.

В работе предлагается еще один подход к формированию монокристаллической пленки для эпитаксии. Ее получение основано на различном потенциале анодирования p и n кремния. Пористый подслоу образуется в результате бокового проникновения и смыкания фронтов мезопористого Si под маску из n-Si, сформированного на поверхности пластины p-Si (рис. 5). Отделение от материнской подложки может осуществляться либо путем селективного растворения пористого кремния в щелочном растворе, либо путем перехода в режим электрополировки на завершающей стадии анодирования, т.е. не требует термической обработки.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ЕС FP/2007-2013 № гранта N 256762 и научной школы НШ-3008.2012.2.

### Литература

- [1] R. Brendel, *Solar Energy*, 77, 969 (2004).
- [2] EU 7th Framework Programme, project R2M-Si ("Roll to Module Silicon") <http://www.r2m-si.de>
- [3] E. V. Astrova, V. P. Ulin, Yu. A. Zharova, I. L. Shul'pina, and A. V. Nashchekin, *J. Electrochem. Soc.* **159**(3), p. D172–D180 (2012)
- [4] E. V. Astrova and Yu. A. Zharova, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 421. DOI: 10.1186/1556-276X-7-421 (2012)
- [5] E.V. Astrova, Yu.A. Zharova, V.P. Ulin, G.V. Enicheva., *Phys. Status Solidi A* **210** p. 723–727 (2013)
- [6] E. V. Astrova and Yu. A. Zharova. *Solid State Phenomena* Vols. **205-206** pp 370–375 (2014)

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОПЛЕНОК ОКСИДОВ Ag(I) И Cu(I)

Д.С. Елисеев<sup>1</sup>, С.Н. Грушевская<sup>1</sup>, А.В. Введенский<sup>1</sup>, Д.А. Кудряшов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж

тел: (473) 2208-546, факс: (473) 2208-755, эл. почта: sg@chem.vsu.ru

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Оксиды металлов, будучи полупроводниковыми фазами, используются в технологиях фотолитического получения водорода, электрокатализа, а также при создании токогенерирующих устройств, УФ- и ИК-сенсоров. Их применимость в той или иной области определяется таких характеристик, как ширина запрещенной зоны, тип проводимости и концентрация преобладающих дефектов, ширина области пространственного заряда, оптическая плотность и т.д. Для определения этих характеристик применимы фотоэлектрохимические *in situ* методы, в частности, измерение фотопотенциала и фототока. Теория фотопотенциала и фототока хорошо развита для объемных полупроводниковых материалов [1], при этом размер фазы не влияет на ее фотоэлектрохимические параметры. Однако в случае, когда полупроводниковая пленка тонкая, т.е. не превышает ширины области пространственного заряда, определяющее значение приобретает размерный эффект. В [2, 3] показано, что в тонких полупроводниковых пленках фотопотенциал  $E_{ph}$  и фототок  $i_{ph}$  зависят от толщины оксида:  $E_{ph} \sim L^2$ ;  $i_{ph} \sim L$ .

В данной работе фотоэлектрохимические параметры наноразмерных оксидных пленок исследованы на модельных системах Ag/Ag<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> и Cu/Cu<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>. Оксиды серебра и меди, обладая сравнительно невысокой шириной запрещенной зоны, используются в топливных или солнечных элементах [4–6]. Состояние поверхности контролировалось при помощи сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Тонкие пленки оксидов Ag(I) и Cu(I) формировали в ходе анодной потенциостатической поляризации в деаэрированном растворе 0,1M КОН на поли- и монокристаллических образцах из серебра и меди, ориентированных на поверхность гранями (100), (110) и (111), а также на поликристаллических Ag–Au и Cu–Au сплавах ( $X_{Au} = 1; 4$  и 15 ат.%).

В качестве источника освещения использовали сверхяркие светодиоды фирмы «LIGITEK», дающие квазимонохроматический свет с длиной волны  $\lambda = 385–875$  нм. Плотность потока фотонов поддерживалась равной  $3,04 \cdot 10^{15}$  фотон  $см^{-2} с^{-1}$ . Облучение исследуемых образцов осуществлялось импульсами света длительностью 50 мс с частотой повторения 5 Гц. Фототок регистрировали в процессе потенциодинамической или потенциостатической поляризации, фотопотенциал — в режиме открытой цепи.

Обнаружено, что для всех электродов, включающих серебро,  $E_{ph} < 0$ , а  $i_{ph} > 0$  независимо от потенциала формирования Ag<sub>2</sub>O и его толщины. Это указывает на n-тип проводимости и наличие избыточных атомов металла (преобладание донорных дефектов) в структуре оксида.

Напротив, анодно сформированный на медных подложках оксид Cu(I) характеризуется положительными значениями  $E_{ph} > 0$ , следовательно, обладает p-типом проводимости. Обнаружен интересный эффект инверсии знака фототока при определенных значениях потенциала и толщины пленки оксида Cu(I) на меди. Смена знака фототока с ростом потенциала и толщины может быть связана как со сменой продукта окисления меди — от гидроксида меди (I) с n-типом проводимо-

сти до оксида меди (I) р-типа, — так и с изменением донорно-акцепторного баланса в кристаллической решетке оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Оксидные пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  относятся к тонким (не превышающим область пространственного заряда), поскольку амплитуда фототока и фотопотенциала увеличивается с ростом толщины в соответствии с приведенными выше уравнениями. Полный вид этих уравнений приводится в [3, 4]. Результаты численных расчетов представлены в таблице.

**Таблица.** Коэффициент оптического поглощения  $\alpha$ , ширина области пространственного заряда  $W$ , концентрация донорных дефектов  $N_D$  и ширина запрещенной зоны  $E_{bg}$  анодно сформированных оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$

Оксид	Подложка	$\alpha \cdot 10^{-5}$ , $\text{см}^{-1}$	$W$ , нм	$N_D \cdot 10^{-15}$ , $\text{см}^{-3}$	$E_{bg}$ , эВ
$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_{\text{poly}}$	2,3	100	22,4	2,3
	$\text{Ag}_{\text{hkl}}$	0,7÷1,4	164÷330	2,1÷8,3	2,2
	Ag-Au	0,01÷0,3	767÷2300	0,05÷0,40	2,2
$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}_{\text{poly}}$	9,8	29	169	2,2
	$\text{Cu}_{\text{hkl}}$	11,1÷19,2	22÷29	113÷204	2,2
	Cu-Au	7,9÷9,7	38	89	2,2

Коэффициент оптического поглощения оксида  $\text{Cu(I)}$  практически не зависит от кристаллографической ориентации и химического состава подложки. Для оксида  $\text{Ag(I)}$   $\alpha$ , заметно меньше и снижается при переходе от поли- к монокристаллическому подложке, а затем к сплавам.

Ширина области пространственного заряда  $\text{Ag}_2\text{O}$  увеличивается в ряду:  $\text{Ag}_{\text{poly}} < \text{Ag}_{\text{hkl}} < \text{Ag-Au}$ . Концентрация донорных дефектов уменьшается в такой же последовательности:  $\text{Ag}_{\text{poly}} > \text{Ag}_{\text{hkl}} > \text{Ag-Au}$ . Следовательно, наиболее стехиометричный оксид  $\text{Ag(I)}$  анодно формируется на сплавах. Аналогичная в целом ситуация наблюдается на медьсодержащих подложках, однако концентрация донорных дефектов в  $\text{Cu}_2\text{O}$  на 1–2 порядка выше, чем в  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а ширина области пространственного заряда - на порядок ниже.

Ширина запрещенной зоны, полученная из спектральных зависимостей фотопотенциала и фототока, практически не меняется в зависимости от подложки, составляя  $2,2 \pm 0,1$  эВ (таблица) для прямых оптических переходов в  $\text{Ag}_2\text{O}$  и непрямых — в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Литература

- [1] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков *Фотоэлектрохимия полупроводников* (М.: Наука) 312 с. (1983)
- [2] D.A. Kudryashov, S.N. Grushevskaya, S.V. Ganzha, et al. *Protection of Metals* **45** 501 (2009)
- [3] D.A. Kudryashov, S.N. Grushevskaya, O. Olalekan, et al. *Protection of Metals* **46** 32 (2010)
- [4] J. Tominaga *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 1101 (2003)
- [5] C.J. Engel, T.A. Polson, J.R. Spado, et al. *J. Electrochem. Soc.* **155** F37 (2008)
- [6] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly *J. Electrochem. Soc.* **147** 486 (2000)

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ GaSb p-n СТРУКТУР С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

В.М. Андреев, В.С. Калиновский, Р.В. Лёвин, Б.В. Пушный, В.Д. Румянцев.  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
тел: (812) 297-5169, факс: (812) 297-8640, эл. почта: lev13@yandex.ru

В работе предложена новая модель соединительных элементов для монокристаллических многопереходных солнечных элементов (МП СЭ) на основе соединений  $A^3B^5$ . Взамен туннельных  $p^{++}-n^{++}$  переходов разработаны  $p-n$  переходы с нанокристаллическими включениями в области пространственного заряда (ОПЗ), исключающие влияние пикового тока и уменьшающими последовательное сопротивление фотопреобразовательной структуры [1]. Представлены технологические режимы получения таких переходов и результаты их исследований.

Исследовались модельные структуры на основе GaSb, полученные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на установке АИХ-200. В качестве газовых источников использовались триэтилгаллий (TEGa) и триметилсурьма (TMSb), а в качестве источников легирующих примесей силан ( $SiH_4$ ) и диэтилтеллур (DETe). Температура роста составляла 600С, давление в реакторе 100 мбар. Нанокристаллические объекты из кремния формировались в ОПЗ GaSb  $p-n$  переходов [2].

Для оценки влияния нанокристаллических объектов из Si на дефектообразование в процессе формирования фотоактивных GaSb  $p-n$  переходов, были созданы структуры, где базовый слой  $n$ -типа фотоактивных GaSb  $p-n$  переходов соединялся с GaSb подложкой  $p$ -типа либо обычным способом, через туннельный  $p^{++}-n^{++}$  переход, либо с помощью слоя с нанокристаллическими объектами из кремния, (рис.1).

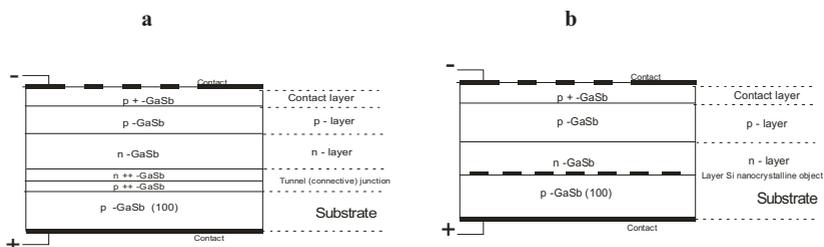


Рис.1. Схематическое изображение исследованных структур на основе GaSb: а — фотоактивный GaSb  $p-n$  переход электрически соединён с  $p$ -GaSb подложкой посредством туннельного  $p^{++}-n^{++}$  перехода; б — фотоактивный GaSb  $p-n$  переход соединён с  $p$ -GaSb подложкой посредством слоя с нанокристаллическими объектами из кремния.

Измерения темновых и световых вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились при комнатной температуре в диапазоне плотностей тока  $10^{-8} \sim 10^2$  А/см<sup>2</sup>. Измерения световых нагрузочных ВАХ осуществлялись при засветке полупроводниковым лазером ( $\lambda = 1,3$  мкм,  $h\nu = 0,95$  эВ), создающим плотность мощности излучения до 3 Вт/см<sup>2</sup>. Расчет эффективности преобразования оптического излучения фотоактивными p-n переходами выполнялся на основе измерений темновых безрезистивных ВАХ по методике, описанной в работе [3].

В результате проведенных исследований показано, что введение нанокристаллических включений Si в ОПЗ p-n переходов позволяет исключить негативное влияние пикового тока до плотностей порядка 50 А/см<sup>2</sup> и снизить омическое сопротивление встречно включенных p-n переходов до  $\sim 0,01$  Ом·см<sup>2</sup>, (рис. 2). Полученные характеристики соединительных элементов со слоем нанокристаллических объектов в ОПЗ демонстрируют перспективу и возможность их использования в монокристаллических многослойных солнечных элементах. Данное технологическое решение защищено патентом РФ [4].

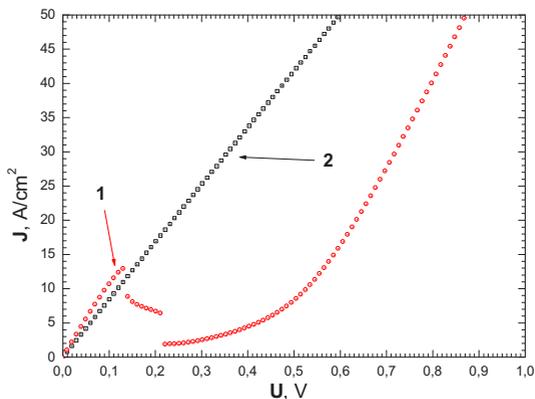


Рис.2. Экспериментальные темновые ВАХ GaSb структур, полученных методом МOCVD: 1 — структура с туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом, ( $R_s=0,01$  Ом·см<sup>2</sup>); 2 — структура с p-n переходом, содержащим нанокристаллические включения кремния в области пространственного заряда, ( $R_s=0,012$  Ом·см<sup>2</sup>).

Работа была выполнена при частичной поддержке проекта ОНТИ РАН 2012-2013г.

### Литература

[1] Zh.I.Alferov, V.M.Andreev, V.D.Rumyantsev, Eds.: V.Petrova-Koch, R.Hezel, A.Goetzberger, *Springer Series in Optical Sciences*, **140**, p. 101–141 (2008)

[2] V.M. Andreev, V.S. Kalinovskiy, R.V. Levin, B.V. Pushniy, V. D Rumyantsev *Proceeding of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany, pp 740–742

[3] V. M. Andreev, V. V. Evstropov, V. S. Kalinovskiy, V. M. Lantratov, and V. P. Khvostikov, *Semiconductors*, **43**, No. 5, pp. 644 (2009)

[4] Патент №RU106443U1 от 10.07.2011. *Полупроводниковая многослойная структура*

# ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ p-i-n ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ a-Si:H С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРЯМОГО НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ

И.А. Морозов, А.С. Гудовских

Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН(Академический университет)

тел: (951) 654-1370 эл. почта: morivan@mail.ru

Пленки a-Si:H характеризуются сравнительно высокой концентрацией дефектов, обусловленных оборванными связями кремния и отклонением углов связей, что приводит к высокой концентрации локализованных состояний в щели подвижности. В связи с этим в солнечных элементах приходится применять p-i-n-структуры, обеспечивающие разделение носителей заряда в i-области за счет встроенного электрического поля. С другой стороны, эта особенность слоев a-Si:H обуславливает необходимость контроля основного параметра, определяющего их дефектность, — энергетического распределения плотности состояний (ПС) в щели подвижности  $g(E)$ . Параметры солнечного элемента на основе a-Si:H во многом определяются именно плотностью состояний в осаждаемых слоях (главным образом в i-слое) и качеством границ раздела между ними, зависящим от технологических условий изготовления.

В работе предложен новый метод, который основан на зависимости квантового выхода от прямого напряжения смещения для p-i-n a-Si:H структур. При прямом смещении встроенное поле p-i-n структуры уменьшается, что приводит к росту рекомбинации и уменьшению квантового выхода (рис.1). При этом чувствительность к рекомбинации заметно выше, по сравнению с ситуацией с нулевым смещением (режимом короткого замыкания).

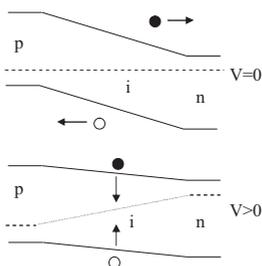


Рис. 1. Схематичное изображение зонной диаграммы p-i-n структуры в режиме короткого замыкания и при прямом напряжении смещения.

Расчетная зависимость внешней квантовой эффективности (EQE) на длине волны 530 нм при прямом напряжении смещения ( $V_{DC}$ ) для различных значений плотности состояний ( $g_{max}$ ) (i)a-Si:H слоя представлена на рис.2. EQE уменьшается вместе с ростом напряжением смещения в связи с ростом рекомбинационных потерь в (i)a-Si:H слое. Абсолютные значения внешней квантовой эффективности падают с ростом плотности дефектов. Однако самым важным является то, что наклон EQE ( $V_{DC}$ ) кривой зависит от плотности состояний в (i)a-Si:H. Падение EQE становится сильнее для более высоких значений ПС. Этот факт открывает путь к оценке плотности состояний в (i) a-Si:H слоя используя зависимости EQE ( $V_{DC}$ ).

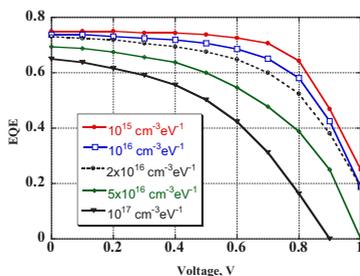


Рис. 2. Расчетная зависимость внешней квантовой эффективности (EQE) при прямом напряжении смещения ( $V_{DC}$ ) для различных значений плотности состояний в середине щели подвижности (i)a-Si:H

Экспериментальные зависимости внешней квантовой эффективности (EQE) от напряжения смещения ( $V_{DC}$ ) измеренные для структуры до и после фотоиндуцированной деградации представлены на рис. 3. EQE деградированной структуры имеет более низкие абсолютные значения и уменьшается быстрее по сравнению со структурой с меньшим количеством дефектов. Экспериментальная зависимость хорошо соответствует расчетной. Разница в абсолютных значениях EQE между экспериментом и моделирования обусловлено несовершенством оптической модели, которая не учитывает развитого рельефа поверхности образца.

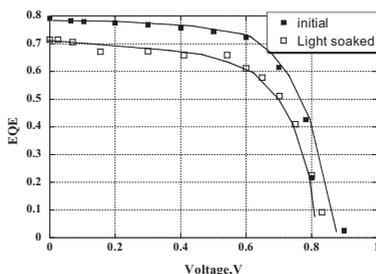


Рис. 3. Экспериментальные зависимости внешней квантовой эффективности (EQE) от напряжения смещения ( $V_{DC}$ ) для p-i-n структуры до и после фотоиндуцированной деградации

Однако общая тенденция экспериментальных EQE ( $V_{DC}$ ) зависимостей хорошо воспроизводится моделированием и показывает потенциальную возможность использования этого метода для характеристики плотности дефектов в a-Si:H солнечных элементах. Наклон экспериментальной EQE ( $V_{DC}$ ) кривых позволяет примерно оценить плотность состояний в i-слое a-Si:H на уровне  $1-2 \times 10^{16}$  и  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  для не деградированной и деградированной структуры, соответственно. Полученные значения ПС находятся в хорошем согласии со значениями определенными для этих структур с помощью метода спектроскопии полной проводимости [1]. Таким образом, предложенная методика позволяет проводить оценку качества нелегированного слоя в p-i-n СЭ на основе a-Si:H и может использоваться при разработке и оптимизации технологии их изготовления.

### Литература

- [1] A. S. Gudovskikh et al, Semiconductors, **47**, No. 8, pp. 1090–1096 (2013).

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO:Al МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Д.В. Соснин<sup>1</sup>, Д.А. Кудряшов<sup>1</sup>, А.С. Гудовских<sup>1</sup>

<sup>1</sup>СПб АУ НОЦ НТ, Санкт-Петербург

тел: (812) 4486980 (доб. 5070), эл. почта: dmitriy.sosnin@bk.ru

Альтернативные источники энергии привлекают все большее внимание, особенно в последнее время в связи с возросшим числом техногенных аварий. Солнечная энергия на сегодняшний день является наиболее доступной, а фотопреобразователи солнечного излучения совершенствуются с каждым днем. В то же время остается актуальной проблема, связанная с растеканием тока, проявляющаяся в снижении КПД солнечного фотопреобразователя.

Целью данной работы была разработка технологии формирования проводящего прозрачного покрытия ZnO:Al для лицевой поверхности солнечных фотопреобразователей методом ВЧ-магнетронного распыления и определение зависимостей свойств данного покрытия от условий распыления.

Согласно полученным экспериментальным данным скорость роста оксида цинка увеличивается с ростом мощности излучения магнетрона. Зависимость скорости роста ZnO:Al от потока аргона в рабочей камере имеет нелинейную форму и характеризуется максимумом около  $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ , что согласуется с литературными данными [1]. Удельное сопротивление 100 нм пленок оксида Zn(II) имеет два экстремума на графике зависимости от мощности. Максимум отражен и в других литературных источниках [2–4]. Минимум удельного сопротивления пленки ZnO:Al расположен около мощности 50 Вт и составляет  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Скорость роста оксида при этом составляет 1,26 нм/мин. Показатель преломления ZnO:Al не зависит от мощности магнетрона и составляет 1,80. Коэффициент пропускания оксида цинка составляет 0,8–0,85.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №12-08-01257-а.

### Литература

- [1] B.L. Zhu, J. Wang, S.J. Zhu, J.Wu, D.W. Zeng, C.S. Xie *Thin Solid Films* **520** p. 6963–6969 (2012)
- [2] Z.A. Wang, J.B. Chu, H.B. Zhu, Z. Sun, Y.W. Chen, S.M. Huang *Solid-State Electronics* **53** p. 1149–1153 (2009)
- [3] J.F. Chang, H.L. Wang, M.H. Hon *Journal of Crystal Growth* **211** p. 93-97 (2000)
- [4] D.K. Kim, H.B. Kim *Journal of Alloys and Compounds* **509** p. 421–425 (2011)

## МОДИФИКАЦИЯ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

А.В. Кукин<sup>1,2,3</sup>, Е.Е. Терукова<sup>1,3</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2,3</sup>, И.А. Няпшаев<sup>2</sup>, К.В. Емцев<sup>3</sup>,  
Д.А. Кудряшов<sup>4</sup>, М.Ю. Семерухин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>3</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ  
им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский академический университет, Санкт-Петербург

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский Академический Университет-научно-образовательный  
центр нанотехнологий РАН

тел: 921 353 36 49, эл. почта: [a.kukin@hevelsolar.com](mailto:a.kukin@hevelsolar.com)

Оксид цинка является одним из перспективных материалов прозрачной электроники. Важнейшим достоинством этого материала является сочетание оптических и электрических свойств. Также немаловажным с технологической точки зрения является стабильность оксида цинка при повышенных температурах и при воздействии плазмы. Последнее достоинство особенно важно при формировании структур кремниевых тонкопленочных солнечных элементов, которые на сегодняшний день представляют альтернативу более дорогостоящим кристаллическим кремниевым солнечным элементам.

Именно применение оксида цинка в качестве контактных слоев в солнечных элементах стало причиной вновь возрастающего интереса к исследованию этого материала. Одной из задач стало улучшение электрических свойств тонких пленок оксида без значительного ухудшения оптического пропускания. Для увеличения проводимости необходимо увеличить концентрацию носителей заряда или их подвижность. Так как увеличение концентрации носителей ведет к увеличению поглощения в ближней ИК области, задачей данной работы стало изменение структуры тонких пленок оксида цинка за счет пост-ростового отжига [1,2].

Оксид цинка был получен методом газофазного химического осаждения на установке ТСО 1-1200. В качестве прекурсоров использовались пары диэтил цинка и дистиллированной воды. В качестве легирующего газа использовался диборан. Толщина пленок составляла  $1700 \pm 50$  нм. В ходе работ использовалось два метода пост-ростовой обработки: термический отжиг и лазерный отжиг.

Термический отжиг проводился в диффузионной печи JETFIRST JPELEC при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мбар (отжиг проводился в Санкт-Петербургском Государственном Академическом Университете).

Лазерный отжиг проводился с помощью установки LSS 1-1200. Длина волны излучения составляла 355 нм, мощность лазерного излучения варьировалась от 0.04 до 0.154 Вт. В ходе исследования отожженных пленок было выявлено, что на их свойства влияет не только мощность лазера, но и частота импульсов (степень перекрытия импульсов). Исследовалось три серии образцов с перекрытием: 1 серия — 5%, 2 серия — 50%, 3 серия — 75%.

На рис. 1 показаны результаты исследования поверхностного сопротивления пленок до и по после отжига. Оптические исследования отожженных пленок показали, что термический отжиг не влияет на пропускание.

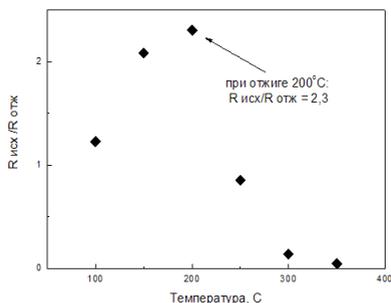


Рис. 1. График зависимости отношения исходного поверхностного сопротивления к поверхностному сопротивлению после отжига.

Лазерный отжиг привел во всех случаях к увеличению поверхностного сопротивления тонких пленок и к увеличению светорассеяния.

В ходе анализа полученных результатов можно сделать вывод, что при термическом отжиге происходит изменение структуры пленки, ведущее к увеличению проводимости без изменения оптических свойств, в то время, как лазерный отжиг влияет не только на электрические свойства, но и приводит к изменению рельефа поверхности слоя, на что указывает изменение светорассеяния.

Оба предложенных метода являются достаточно простыми и недорогостоящими методиками пост-ростовой обработки тонких пленок оксида цинка и согласно проведенным исследованиям имеются оптимальные режимы отжига: термический отжиг при 200°C приводит к снижению поверхностного сопротивления в 2,3 раза, лазерный отжиг при мощности импульса лазера 1.4 Вт и перекрытии импульсов 75 % способствует увеличению светорассеяния в 1,5 раза.

### Литература

- [1] Annealing effects in LPCVD growth zinc oxide films / W. Beyer, F. Hamelmann, D. Knipp, D. Lennartz, P. Prunici, A. Raykov, H. Stiebig // *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. 6–10 September 2010, Valencia, Spain
- [2] Lisa J. Wang, Gregory J. Exarhos Persistent conductivity in post-growth doped ZnO films following pulsed UV laser irradiation *Thin Solid Films* **519**, p. 1495–1500 (2010)
- [3] Ахманов С. А. и др., Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов, *УФН*, **147**, с. 675 (1985)

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ, УТОНЁННЫХ InGaP/Ga(In)As/Ge СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский,  
Е.В. Контрош, А.В. Малевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург

тел.: 812-2927933, ф. 007-812-2971017, e-mail: vitak.sopt@mail.ioffe.ru

Рост эффективности многопереходных солнечных элементов (МСЭ) в последнее время связывают с увеличением числа каскадов и кратности концентрации солнечного излучения. При невысоких уровнях засветки  $C \leq 10$ , (AM0), увеличение числа фотоактивных  $p-n$  переходов в монокристаллических МСЭ ведёт к уменьшению плотности общего генерируемого тока. Снижение плотности фототока обуславливает возрастание роли «рекомбинационного» (Sah-Noyce-Shockley) и «туннельно-ловушечного» (избыточного), механизмов токопрохождения в области объёмного заряда фотоактивных  $p-n$  переходов [1]. Методика изложенная в работе [1], на основе анализа экспериментальных темновых ВАХ МСЭ, позволяет оценить эффективность (КПД) исследуемых МСЭ при различных уровнях освещённости.

При разработке МСЭ, существенную роль, играет постростовая технология. Разделение на отдельные элементы пластины эпитаксиальной наногетероструктуры МСЭ, включающей в себя более 20 слоев, различных по составу и ширине запрещённой зоны твердых растворов, представляет определённую сложность. Этот процесс, как правило, осуществляется путём химического многостадийного травления. Различие скоростей травления слоёв структуры приводит к формированию сложного профиля боковой поверхности мезы. Это в свою очередь, приводит к доминированием «туннельно-ловушечного» (избыточного) механизма токопрохождения и снижению эффективности МСЭ.

В работе предложена и исследована постростовая технология получения утонённых с толщинами  $\leq 100$  мкм МСЭ с использованием одностадийного разделительного травления InGaP/Ga(In)As/Ge эпитаксиальных пластин. Такой метод формирования профиля разделительных канавок МСЭ позволяет повысить качество пассивации боковой поверхности мезы элементов, и, следовательно, увеличивает выход годных утонённых с высокой эффективностью МСЭ.

Для уменьшения омических и оптических потерь разработана технология создания омических контактов электрохимическим осаждением слоя серебра толщиной 4-6 мкм специальной конфигурации, токосъемные шины имеют в поперечном сечении вид пирамид с широким тыльным основанием, боковые стенки токосъемных шин выполнены зеркальными. Солнечное излучение, падающее на зеркальную боковую стенку токосъемных шин, отражается и попадает на фоточувствительную поверхность фотоэлемента. Фотоэлементы с токосъемными шинами в виде усеченных пирамид с зеркальными боковыми стенками шириной 4-5 мкм, расположенными с шагом 40-50 мкм могут быть использованы при преобразовании концентрированного солнечного излучения со степенью концентрирования более 5000 солнц.

Для оценки качества изготовленных по предложенной постростовой технологии МСЭ были проведены измерения темновых ВАХ элементов непосредственно на эпитаксиальной пластине, в диапазоне плотности прямых токов  $(1 \times 10^{-12} \div 10) \text{ A/cm}^2$  и напряжений  $(0 \div 3) \text{ В}$ . С использованием методики, изложенной в работах [1, 2], были определены доминирующие механизмы токопрохождения и сделаны оценки эффективности МСЭ, (рис.1).

В результате проведенных исследований показано, что разработанная постро-  
 стовая технология с одностадийным разделительным травлением  
 InGaP/Ga(In)As/Ge эпитаксиальных структур и формированием серебряных фронт-  
 альных контактов позволяет получать МСЭ с хорошей идентичностью характе-  
 ристик и высоким КПД. Данная технология получения МСЭ защищена патента-  
 ми РФ [3, 4].

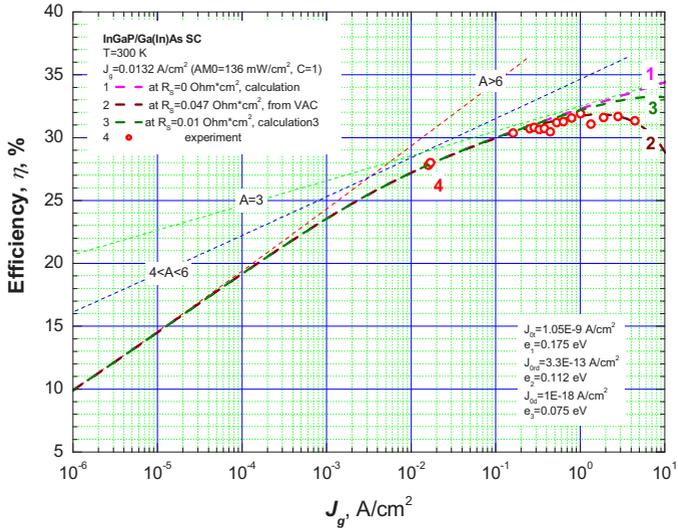


Рис.1 Экспериментальные и расчётные зависимости ток генерации-КПД монолитного  
 утонённого InGaP/Ga(In)As/Ge СЭ, полученного с использованием разработанной по-  
 стростовой технологией.

**Литература:**

[1] V. S. Kalinovsky, V. M. Andreev, et al., *Proceedings of the 25<sup>th</sup> EPVSE Confer-  
 ence and 5<sup>th</sup> WCPEC*, Valencia, Spain, 2010, 979–985  
 [2] V. M. Andreev, V. V. Evstropov, V. S. Kalinovsky, V. M. Lantratov, and V. P.  
 Khvostikov, *Semiconductors*, 2009, **43**, No. 5, 644  
 [3] Заявка на изобретение РФ №2012101927/28(002655), 19.01.2012  
 [4] Заявка на изобретение РФ № 2436194 от 31.10.2010 г.

## МЕХАНИЗМЫ ТОКОПРОХОЖДЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОДНОПЕРЕХОДНЫХ И ТАНДЕМНЫХ СЭ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

А.А. Андреев, В.М. Андреев, В.С. Калиновский, П.В.Покровский, Е.И. Теруков  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург,  
тел.: 812-2927933, ф. 007-812-2971017, e-mail: vitak.sopt@mail.ioffe.ru

Несмотря на большой объём работ по конструированию солнечных элементов (СЭ) состоящих из однопереходных и многопереходных  $p-i-n$  структур, на базе  $a\text{-Si:H}$  и  $\mu\text{-Si:H}$  материалов, в настоящее время отсутствуют универсальные методики характеристики этих структур, позволяющие сравнить различные варианты построения СЭ и оценить их потенциальную эффективность. Особенно критичной эта задача представляется для сложных многослойных структур с применением материалов с различной шириной запрещённой зоны. В настоящей работе рассмотрен метод определения эффективности, (КПД) солнечных элементов на основе соединений АШВВ из анализа прямых темновых ВАХ [1] к такому нестандартному полупроводниковому материалу, как аморфный кремний.

Из анализа прямых темновых ВАХ, определяются доминирующие механизмы токопрохождения в области пространственного заряда  $p-i-n$  переходов в однопереходных и тандемных СЭ. На основе полученных экспериментальных данных сделаны оценки эффективности (КПД) фотопреобразования солнечных элементов по параметрам: предэкспоненциальному множителю ( $J_{01}$ ) и диодному коэффициенту ( $A$ ), (фактору качества перехода), и проведено сравнение этих параметров с найденным из экспериментальных нагрузочных ВАХ. Расчёты эффективности (КПД) солнечных элементов выполняются на основе уравнений, связывающих эффективность преобразования ( $\eta$ ) и фотогенерируемый ток ( $J_g$ ), [1].

Измерения темновых ВАХ однопереходных и тандемных СЭ при комнатной температуре показали, что зависимость тока от напряжения содержит несколько экспоненциальных участков, (рис.1, 2) которые характеризуется различными механизмами токопрохождения в области объёмного заряда. Помимо темновых ВАХ измерялись световые нагрузочные СЭ и полученные значения эффективности преобразования сопоставлялся с теоретически предельно возможным полученным из расчётов с учётом параметров темновых ВАХ, (рис. 2).

В работе выполнены измерения и комплексный анализ темновых вольтамперных характеристик (ВАХ) в широком диапазоне напряжений смещения выходящем за пределы области электронной диффузии. Используемый метод [1] позволяет оценить предельные параметры, максимально достижимую эффективность фотопреобразования как однопереходных, так и сложных многопереходных структур СЭ. На основе данного метода можно сделать рекомендации по выбору параметров слоёв составляющих сложный элемент. Практическая апробация метода выполненная на однопереходных и тандемных структурах на основе аморфного кремния показывает наличие характерных участков темновой ВАХ: «туннельно-ловушечного», «рекомбинационного» и «диффузионного». Исследованные структуры с такими механизмами токопрохождения имеют КПД ~ 5% для однопереходных и более 7% для тандемных СЭ.

### Литература

[1] V.S. Kalinovskiy, V.M. Andreev, et al., *Proceedings of the 25<sup>th</sup> EPVSE Conference and 5<sup>th</sup> WCPEC*, Valencia, Spain, 2010, 979–985

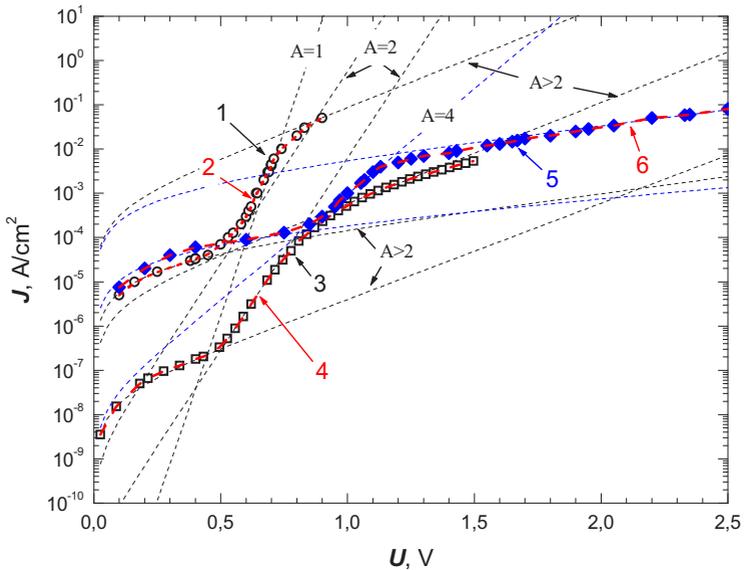


Рис.1 Экспериментальные прямые темновые вольтамперные характеристики двух СЭ (1 и 3) на основе  $a$ -Si:H и тандема  $\mu c$ -Si:H +  $a$ -Si:H (5): кривые 1, 3 и 5 — эксперимент, (комнатная температура); кривые 2, 4 и 6 расчёт, (фитинг). Кривая 1 содержит 4 экспоненциальных участка: «туннельно-ловушечный» с  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ; «рекомбинационный» с  $A = 2$ ,  $J_{0(A=2)} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ; «диффузионный», с  $A = 1$ ,  $J_{0(A=1)} = 7,6 \cdot 10^{-15} \text{ A/cm}^2$ ; и «эмиссионно-туннельный» с  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ . Кривая 3 содержит 3 экспоненциальных участка: «туннельно-ловушечный» с  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ; «рекомбинационный» с  $A = 2$ ,  $J_{0(A=2)} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ ; и «эмиссионно-туннельный»  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Кривая 5 содержит 3 экспоненциальных участка: «туннельно-ловушечный» с  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ; «рекомбинационный» с  $A = 4$ ,  $J_{0(A=4)} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ ; «эмиссионно-туннельный» с  $A > 2$ ,  $J_{0(A>2)} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ .

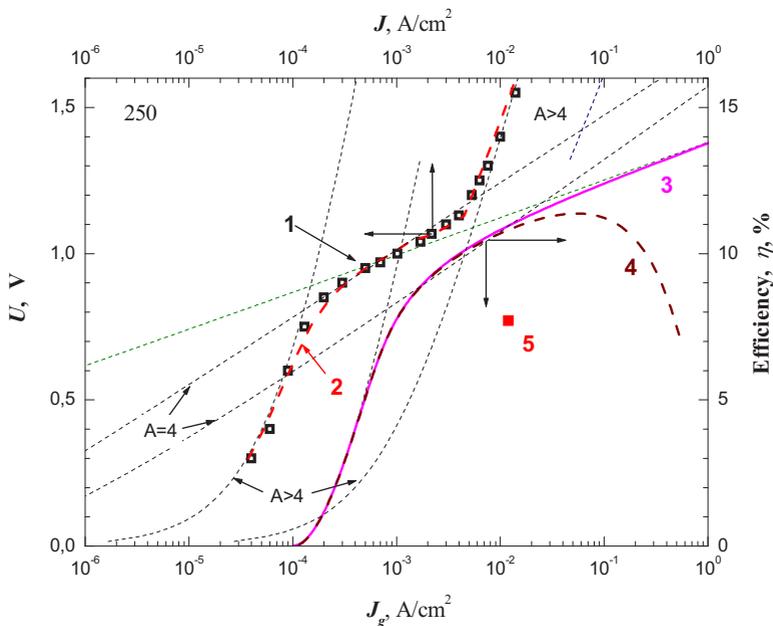


Рис.2 Экспериментальные и расчётные характеристики тандема  $\mu c\text{-Si:H} + a\text{-Si:H}$ , (образец 5 на рис.1): прямая темновая ВАХ ( $J$ - $V$ ): 1 — эксперимент, 2 — расчёт; ток генерации ( $J_g$ ) — эффективность ( $\eta$ ) тандема 3, 4 — расчёт ( $R_s = 0$ ,  $R_r = 1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ), 5 — эффективность, эксперимент, (AM1.5). Участки характеристик: «туннельно-ловушечный» с  $A > 4$ ,  $J_{0(A>4)} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ; «рекомбинационный» с  $A = 4$ ,  $J_{0(A=4)} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ; «миссионно-туннельный» с  $A > 4$ ,  $J_{0(A>4)} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СЕТЕВОЙ СОЛНЕЧНОЙ СТАНЦИИ

А.И. Васильев, В.Д. Кочаков, А.В. Смирнов

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары  
тел: (8352) 455-600, эл. почта: ljosha@mail.ru

В Чувашском госуниверситете установлена опытная солнечная сетевая энергоустановка мощностью 2 кВт (СЭУС-С) на основе тонкопленочных солнечных модулей технологии Oerlikon, работающая параллельно с централизованной сетью. Она предназначена для проведения мониторинга количества и качества выработанной электроэнергии. Ранее [1] нами были описаны результаты мониторинга станции в зимний период времени и выявлены ряд интересных эффектов – гистерезис в работе инверторов (включение при большем уровне солнечной радиации и выключение при меньшем), роль клипсов крепления в тепловом режиме работы панелей. Настоящая работа является идейным продолжением выявления особенностей функционирования станции, но в летний период времени.

Преобразование постоянного напряжения в переменное осуществляется солнечными инверторами Sunny Boy 1200. Для проведения мониторинга, станция содержит систему сбора цифровых данных на основе блока Sunny Web Box фирмы SMA, которые передаются на итальянском интернет-сервере WPSupervisor. Установлена метеостанция Vantage Pro2 для получения данных о внешних погодных условиях. В составе станции имеется датчик солнечной радиации непосредственно установленный рядом с солнечными панелями (см. рис.1)



Рис.1 Внешний вид датчика для измерения уровня солнечной инсоляции

Показания датчиков использовались для расчета КПД установки. Для этого выбраны два солнечных дня для сравнения показаний, выдаваемых итальянским сервером WPSupervisor и метеостанцией в июле 2013г. Максимальные показания датчиков системы мониторинга и метеостанции соответствуют  $994 \text{ Вт/м}^2$  и  $800 \text{ Вт/м}^2$  5 июля (см. рис2).

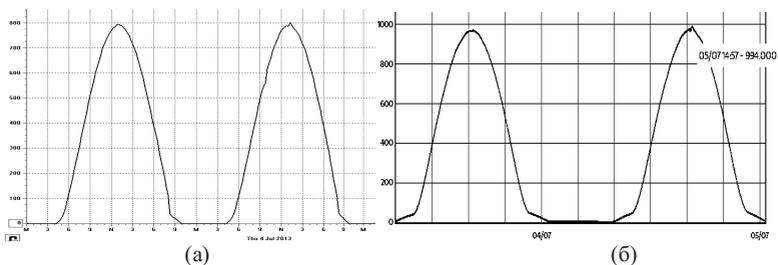


Рис. 2 Показания уровня солнечной инсоляции от (а) – метеостанция, (б) – сервер WPSuervisor

Эти данные и данные выработанной электроэнергии (рис.3) использовались для расчета КПД солнечной энергоустановки.



Рис.3 Данные по выработанной электроэнергии

Рассчитанные КПД составили 6,9 % по данным датчика, установленного вблизи панелей и 8,5 % исходя из показаний метеостанции, что ближе к паспортному значению производителя, которое составляет 9 %.

### Литература

[1] А.В.Смирнов, В.Д. Кочаков, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков. Особенности эксплуатации солнечной электростанции параллельного типа в зимний период времени. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. с. 44–47

# ПОЛУПРОЗРАЧНЫЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ФАСАДНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

С.Н. Аболмасов<sup>1</sup>, Г.М. Аблаев<sup>2</sup>, А.С. Абрамов<sup>1</sup>, Д.А. Андроников<sup>1</sup>, В.Г. Данилов<sup>4</sup>,  
К.В. Емцев<sup>1</sup>, А.В. Кукин<sup>1,3</sup>, Д.Л. Орехов<sup>1</sup>, А.В. Семенов<sup>1,3</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (812) 240 44 68, e.terukov@hevelsolar.com

Тонкопленочная кремниевая технология выгодно отличается от классической кремниевой технологии тем, что аморфный гидрогенизированный кремний можно осаждать на стеклянную подложку большого размера и практически любой формы. Это дает возможность изготавливать тонкопленочные солнечные модули на стеклянных панелях, используемых для облицовки зданий различного назначения. Одним из возможных применений является использование полупрозрачных тонкопленочных модулей в качестве оконных стекол, что позволяет, с одной стороны, получать электроэнергию, а с другой стороны, обеспечить освещение помещений естественным светом.

В данной работе представлены первые в России полупрозрачные тонкопленочные фотоэлектрические модули (ПТФМ №1) на основе аморфного кремния, изготовленные ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» площадью равной 1,43 м<sup>2</sup>. Внешний вид модуля показан на рисунке 1 (а). Из рисунка видно, что модуль обладает достаточной прозрачностью, что подтверждается результатами измерения оптического пропускания, представленными на рисунке 1 (б).

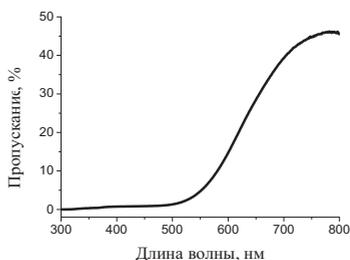
Для изготовления этих модулей применялась модифицированная технология компании «Oerlikon solar». В качестве прозрачного ламината использовалась пленка «РАДЭВА» (защищена патентом [1]), производства фирмы НПО «Пластик». Данная пленка после ламинирования обладает высокой оптической прозрачностью в диапазоне от видимого до ближнего ИК. Тонкопленочный фотоэлектрический модуль представляет собой набор последовательно соединенных тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного гидрогенизированного кремния, нанесенных на стекло. Для уменьшения омических потерь по всей длине фотопреобразователей проложены четыре продольные контактные шины, видные на рис.1, которые соединяются между собой поперечными контактными шинами, образуя три параллельные группы последовательно соединенных фотопреобразователей.

Вольт-амперная характеристика и спектральная зависимость внешнего квантового выхода для полупрозрачного модуля приведены на рисунке 2. Несмотря на отсутствие тыльного отражателя с высоким коэффициентом отражения, модуль обеспечивает достаточно высокую плотность тока на уровне 13 мА/см<sup>2</sup>, что обеспечивалось высоким внешним квантовым выходом полупрозрачного модуля в синезеленой части спектра и несколько меньшим выходом в красной области по сравнению со стандартным модулем, изготовленным с применением рассеивающего ламината в качестве тыльного отражателя.

Электрические характеристики полупрозрачного модуля приведены в таблице 1.



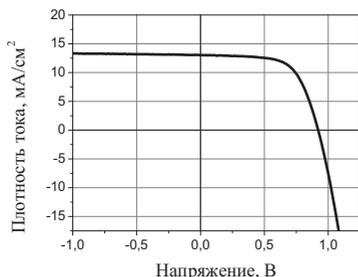
а)



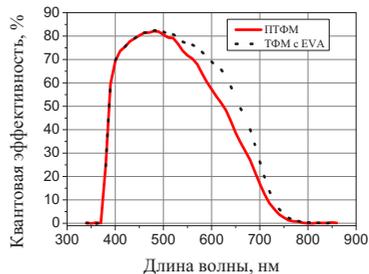
б)

Рис. 1 Внешний вид полупрозрачного тонкоплёночного фотоэлектрического модуля размером 1,1x1,3 м<sup>2</sup> (а) и его спектр оптического пропускания.

Видно, что при освещении световым потоком со спектральными характеристиками соответствующими AM1,5 модуль обеспечивает выходную мощность на уровне 110 Вт.



а



б

Рис. 2 Вольт-амперная характеристика (а) и спектральная зависимость внешнего квантового выхода (б) полупрозрачного тонкоплёночного фотоэлектрического модуля. Для сравнения приведена спектральная зависимость внешнего квантового выхода модуля изготовленного по стандартной технологии с отражающим ламинатом.

Таблица 1 Электрические характеристики изготовленного модуля

	$V_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см	FF, %	$E_{ta}$ , %	$R_s$ , Ом	$R_p$ , Ом	$V_{mp}$ , В	$I_{mp}$ , мА	P, Вт
ПТФМ №1 1,1x1,3 м <sup>2</sup>	0,91	12,82	64,41	7,52	11,57	1,41	0,68	11,01	110

Таким образом, изготовленные полупрозрачные модули сочетают достаточно высокую прозрачность и сравнительно высокую эффективность, позволяющую получать до 77 Вт электроэнергии с квадратного метра остекленной площади.

### Литература

[1] В.Г. Данилов, патент 2086049 «Способ изготовления фотоэлектрического модуля»

## СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ПРОГРАММЫ МАГИСТЕРСКОЙ ПОДГОТОВКИ «СОЛНЕЧНАЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРНАЯ ФОТОЭНЕРГЕТИКА» В СПБГЭТУ

В.П. Афанасьев<sup>1</sup>, Г.А. Коноплев<sup>1</sup>, Д.Л. Орехов<sup>2</sup>, Е.И. Теруков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург.

<sup>2</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург.

*тел: (812) 234-3160, факс: (812) 346-2758, эл. почта: VPAfanasjev@mail.ru*

Характерной особенностью технической деятельности человечества во второй половине XX и в начале XXI веков является быстрый рост энергопотребления. По оценкам [1,2] потребности человечества в энергии по сравнению с существующим уровнем потребления (~ 13 ТВт) к середине XXI в. более чем удвоятся (~ 30 ТВт), а к концу XXI в. — более чем утроятся (~ 46 ТВт). Одним из самых привлекательных и перспективных возобновляемых источников энергии всегда считалась фотовольтаика.

Последние годы в России запущен ряд крупных проектов по развитию солнечной энергетики. Так группа компаний «РЕНОВА», в которую входит ООО «Хевел», приняла решение наладить производство 1 млн. солнечных модулей в год (120 МВт/год) в Чувашии (г. Новочебоксарск). Успешная реализация этого и других проектов требует своевременного кадрового обеспечения вновь организуемых производств.

Таким образом, необходимость развития системы опережающего обучения в условиях формирования нового высокотехнологичного кластера очевидна и должна предусматривать как профессиональную подготовку через обучение по профильным магистерским программам, так и повышение квалификации уже занятых на производстве кадров.

Поэтому основной целью новых образовательных программ являлась подготовка и переподготовка кадров для обеспечения нужд ООО «Хевел» с производством в г. Новочебоксарске и ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф.Иоффе» в г. Санкт-Петербурге.

Обучение 25 слушателей по программе переподготовки «Физика, технология и диагностика тонкопленочных солнечных модулей на основе аморфного и микрокристаллического кремния», реализуемой при поддержке Роснано, включало десять дисциплин с общей трудоёмкостью 380 часов. Занятия проводились в Санкт-Петербурге на базе СПбГЭТУ и ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в соответствии с учебным планом и графиком занятий, которые были утверждены руководством проектных организаций.

Как показал анализ кадровых потребностей ООО «Хевел» на площадке в г. Новочебоксарске, сохраняется необходимость дальнейшей не только переподготовки, но и подготовки кадров для предприятия с привлечением жителей региона. Для решения этой задачи в СПбГЭТУ была открыта магистерская программа «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика» (код: 210144.68) в рамках направления Электроника и нанoeлектроника. Учебный план программы в существенной мере базировался на тех дисциплинах, которые были подготовлены и апробированы в ходе выполнения проекта с Роснано. В 2011 году была сформирована первая группа численностью 10 человек, среди которых 6 человек – представители Чувашии, выпускники бакалавриата Чувашского государственного университета, а в 2012 году – вторая группа численностью 13 человек, из которых восемь - были представителями ЧГУ. В 2013 году набор составил уже 15 человек.

Магистры, обучающиеся по новой программе, имеют доступ к современному технологическому и метрологическому оборудованию, размещенному в ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф.Иоффе», проводят реальные научные исследования в интересах работодателя. Следует отметить высокую заинтересованность ребят в усвоении теоретических и практических знаний, их хорошую успеваемость.

В 2013 году состоялся первый выпуск магистров по магистерской программе 210144.68 «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика». Из 10 выпускников группы восемь человек защитили диссертации на «отлично», из них четыре человека получили по итогам обучения в магистратуре дипломы с отличием (рис.1). Студент этой группы Иванов Алексей, отлично защитивший магистерскую диссертацию на тему «Спектроскопические исследования тонких пленок a-Si:H, полученных методом плазмохимического осаждения в различных режимах», признан лучшим выпускником магистратуры факультета электроники СПбГЭТУ в 2013 году.



Рис.1. Первый выпуск магистров по программе 210144.68 «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика». Магистерские диссертации защитили на «отлично» посланцы Чувашии: Егоров Федор, Иванов Геннадий, Зотов Марат, Иванов Алексей, Никитин Андрей, Васильев Александр.

Таким образом, СПбГЭТУ реализует комплексный подход в развитии образовательных программ подготовки и переподготовки специалистов для производства солнечных модулей, что, на наш взгляд, позволит частично решить проблему профессиональной подготовки кадров для тонкопленочной солнечной энергетики России.

Работа поддержана Программой стратегического развития СПбГЭТУ на 2012-2016 годы (проект 2.1.3.2).

### **Литература**

[1] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния*. 2-е изд. (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 168 с. (2011)

[2] Де Роза А. *Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: Учебн. пособие* / Пер. с англ. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; М.: Изд. дом МЭИ, 2010. 704 с.

[3] *Thin-film silicon solar cells*. Editor: Arvind Shah EPFL Press, (2010)

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНОГО СКРАЙБИРОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТПСМ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

В. П. Афанасьев<sup>1</sup>, Ф. С. Егоров<sup>2</sup>, А. В. Кукин<sup>1,3</sup>, Д. Н. Редька<sup>1</sup>, Е. И. Теруков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург.

<sup>2</sup>ЧГУ, Чебоксары.

<sup>3</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург.

тел: (812) 234-3160, факс: (812) 346-2758, эл. почта: rd89@bk.ru

При производстве тонкопленочных солнечных модулей (ТПСМ) большой площади широко используется лазерное скрайбирование [1], целью которого является структурирование солнечного модуля (СМ) для получения требуемых выходных параметров (электрического напряжения и тока). В процессе формирования ТПСМ лазерное скрайбирование через стеклянную подложку проводится трижды (рис.1): по фронтальному контакту (P1), по фронтальному контакту с кремниевыми слоями (P2) и по готовой тонкопленочной структуре (P3).

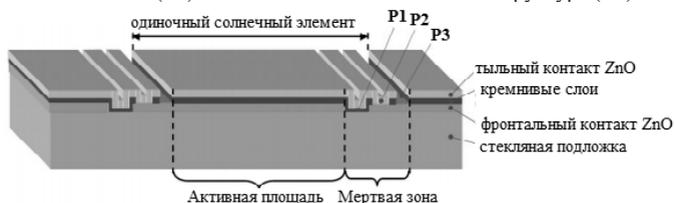


Рис. 1. Участок солнечного модуля с нанесенными скрайбами P1, P2 и P3.

Отдельный солнечный элемент включает активную зону, которая участвует в преобразовании энергии, и «мертвую зону», площадь которой не участвует в преобразовании энергии. За счет оптимизации режимов лазерного скрайбирования существует возможность уменьшить «мертвую зону», что приведет к увеличению эффективности СМ.

По сравнению со скрайбированием P1 и P2 более сложным процессом является P3 в силу того, что при его реализации происходит одновременно удаление двух кремниевых структур и слоя тыльного контакта ZnO. Скрайбирование осуществляется лазером с длиной волны 532 нм, на которой излучение поглощается кремниевыми слоями, но стекло и фронтальный слой ZnO для него практически прозрачны. Однако при увеличении мощности и длительности импульсов лазерного излучения при скрайбировании P3 может происходить частичное удаление фронтального слоя ZnO, что приведет к увеличению его сопротивления и снижению эффективности преобразования.

Целью данного исследования являлась разработка методики контроля качества скрайба и выбор параметров лазерного излучения, при которых фронтальный проводящий слой ZnO сохраняет свою толщину, отсутствуют шунтирование и дефекты резов (рис. 2). Сохранение толщины контакта в зоне скрайбирования P3 очень важно, т.к. при уменьшении толщины фронтального ZnO возрастает последовательное сопротивление в солнечного модуля, увеличение которого существенно ухудшает коэффициент формы вольт-амперной характеристики СМ [2].

Разработана геометрия тестовых структур и проведены измерения сопротивления фронтального ZnO в зависимости от мощности лазерного излучения, результаты которых представлены на рис. 3. Скачок значения сопротивления при мощ-

ности 5,4 Вт связан с существенным уменьшением толщины фронтального слоя ZnO.

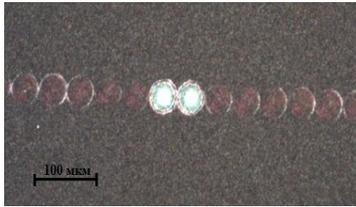


Рис. 2. Крайбирование P3 при различной мощности импульсов лазерного излучения.

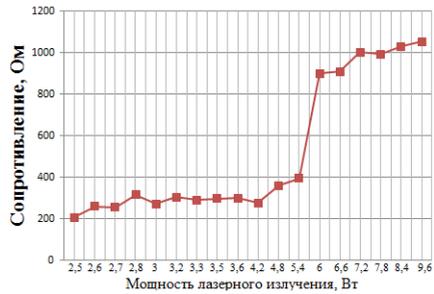


Рис.3. Зависимость сопротивления тестовой структуры от мощности лазерного излучения при крайбировании P3

На рис.4 показаны профили крайбов, снятые методом АСМ и их фотографии. Видно, как меняется толщина фронтального ZnO и ширина крайба под воздействием импульсов лазерного излучения разной мощности. Толщина фронтального ZnO практически не изменяется до 5,4 Вт (рис.3). С этого значения мощности скачкообразно увеличивается сопротивление (рис.3). На фотографиях (рис. 4 в, г) видно, что на крайбах внутри отверстий появились черные точки, образование которых связано с уменьшением толщины фронтального слоя ZnO.

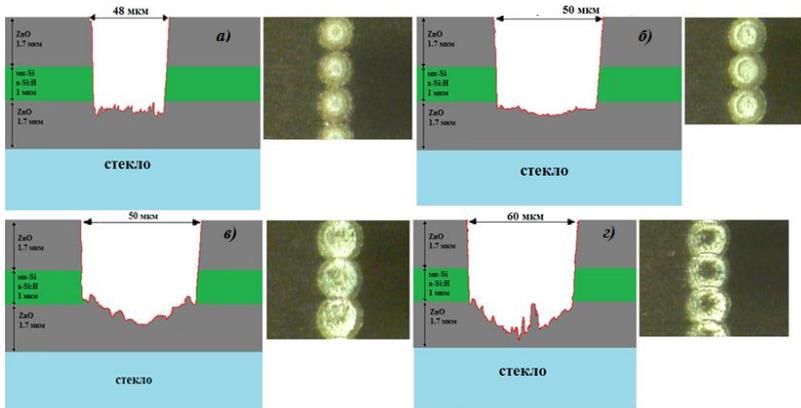


Рисунок 4. Профили крайбов P3 и их фотографии. Мощность лазерного излучения: а) 2,5 Вт, б)3,6 Вт , в) 6 Вт, г)9,6 Вт

Таким образом, диапазон оптимальной мощности лазерного излучения для процесса лазерного крайбирования P3 составляет 2,5 – 3,6 Вт.

### Литература

- [1] *Thin-film silicon solar cells*. Editor: Arvind Shah EPFL Press, (2010)
- [2] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния*. 2-е изд. (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 168 с. (2011)

## ПЛЕНКИ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПХО ПРИ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ $H_2$ В ГАЗОВОЙ СМЕСИ С $SiH_4$

В. П. Афанасьев<sup>1</sup>, А.Ю. Афанасьев<sup>1</sup>, Г.А. Коноплев<sup>1</sup>, Д.Л. Орехов<sup>2</sup>, А.В. Семенов<sup>2</sup>,  
В.Н. Терентьева<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2</sup>, С.В. Трошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург.

<sup>2</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург.

тел: (812) 234-3160, факс: (812) 346-2758, эл. почта: VPAfanasjev@mail.ru

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния широко используются в качестве базового материала для создания тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) [1,2]. На рис. 1 представлено схематическое изображение типичной структуры однокаскадного солнечного элемента с указанием примерных значений толщины различных слоев. Для эффективной работы такого СЭ первостепенную роль играет качество собственного аморфного i-слоя с высокими значениями подвижности и времени жизни носителей заряда.

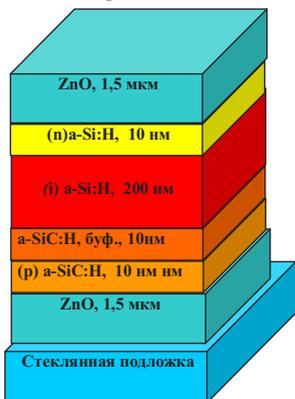


Рис. 1. Схема однокаскадного солнечного элемента

Как было показано в работах [3-5] качество собственного аморфного гидрогенизированного кремния может быть существенно повышено за счет введения в аморфную матрицу нанокристаллических включений. Наряду с высокой фоточувствительностью, использование метода циклического осаждения позволило повысить стабильность пленок при воздействии освещения. Нанокристаллические включения снимают механические напряжения в аморфной матрице и, тем самым, создается возможность для роста менее напряженной сетки с меньшей концентрацией слабых связей.

Образцы собственных пленок аморфного гидрогенизированного кремния формировались методом плазмо-химического осаждения (ПХО) в газовых смесях моносилана на технологическом оборудовании KAI-1-1200 фирмы Oerlikon.

Установка позволяет осаждать пленки как аморфного, так и микрокристаллического кремния на подложку большой площади. Температура осаждения для всех пленок была одинаковой и равнялась 200 °С. Для получения пленок a-Si:H с нанокристаллическими включениями процесс ПХО проводился в газовой смеси с высоким разбавлением водородом (см. таблицу) на кремниевые и стеклянные подложки

Образцы	Газовый поток, см <sup>3</sup> /мин. при стандарт. условиях		Давление, мбар	Мощность, Вт	Толщина, нм	Скорость осажд., нм/с
	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>				
i-a-Si:H	520,00	520,00	0,30	175,00	~200	~0,2
pm-Si:H	350,00	11000,00	1,60	1200,00	~100	~0,2
pm-Si:H	350,00	11000,00	2,00	1200,00	~200	~0,4
pm-Si:H	350,00	11000,00	2,40	1200,00	~200	~0,4
pm-Si:H	350,00	11000,00	2,80	1200,00	~200	~0,4

В результате проведенных комплексных исследований серии образцов, осажденных при разном давлении, получены следующие результаты.

По результатам измерений на эллипсометре Horiba Uvisel2 удалось уточнить значения толщины пленок, осажденных при разном давлении. Измерения ИК-спектров проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 с программным обеспечением OMNIC для управления спектрометром, регистрации спектров и их обработки (рис.2). По данным спектроскопии рассчитана концентрация водорода в пленках a-Si:H.

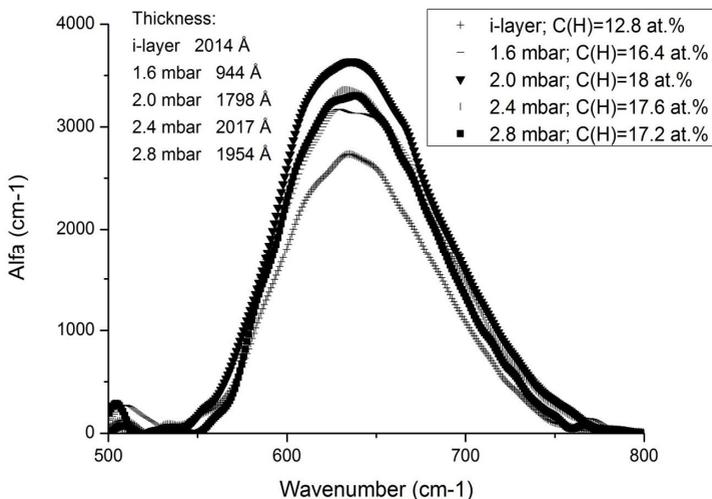


Рис. 2. Пик на  $640 \text{ cm}^{-1}$  на спектрах ИК-поглощения пленок a-Si:H на c-Si

По результатам исследований спектров пропускания и отражения пленок a-Si:H, полученных при разном давлении, определена оптическая ширина запрещенной зоны: для пленок i-a-Si:H она составила 1,75 эВ, а для всех пленок pm-Si:H - примерно 1,85 эВ. Аналогичное изменение ширины запрещенной зоны получено и по результатам эллипсометрических измерений.

В работе также приводятся данные по спектральным исследованиям фотопроводимости серии образцов. На основании совокупности экспериментальных данных проведен анализ влияния давления газовой смеси на свойства полученных пленок a-Si:H.

### Литература

- [1] *Thin-film silicon solar cells*. Editor: Arvind Shah EPFL Press, (2010)
- [2] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния*. 2-е изд. (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 168 с. (2011)
- [3] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.З. Казак-Казакевич, А.П. Сазанов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков Е.И. *ФТП* **38** 226 (2004)
- [4] A.S. Gudovskikh, J.P.Kleider, V.P. Afanasjev, A.Z. Kazak-Kazakevich, A.P. Sazanov. *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340** 135 (2004)
- [5] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, В.Н. Неведомский, А.П. Сазанов, А.А. Ситникова, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков Е.И. *ФТП* **36** 238 (2002)

# ТОЛЩИННЫЙ ЭФФЕКТ И ПРОЦЕССЫ ДЕГРАДАЦИИ В ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ЦИНКА

А.М. Василевский<sup>1</sup>, Ю.В. Ефимов<sup>1</sup>, И.Н. Кашкул<sup>1</sup>, Г.А. Коноплев<sup>1</sup>,  
Е.В. Соколов<sup>1</sup>, Е.Е. Терукова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург.

<sup>2</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург.

тел: (812) 234-3160, факс: (812) 346-2758, эл. почта: VPAfanasjev@mail.ru

В настоящее время в опто- и наноэлектронике существенно возрос интерес к оксиду цинка. Одной из перспективных областей применения данного материала является солнечная энергетика, где он используется для формирования прозрачных проводящих электродов тонкопленочных солнечных элементов, и в данном качестве составляет альтернативу дорогостоящим прозрачным электродам на основе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  [1, 2]. Существует ряд способов осаждения тонких пленок оксида цинка, однако наиболее широкое распространение в технологии тонкопленочных солнечных элементов нашли наиболее широкое применение такие методы, как магнетронное распыление и химическое осаждением из газовой фазы.

В ходе настоящего исследования было изучено влияние толщины на оптические и электрофизические характеристики тонких пленок ZnO легированных бором, которые были полученных методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD). В данной работе исследовались пленки в диапазоне толщин от 200 до 1600 нм. Оптические свойства измерялись с помощью установки SENSOL – Н, которая позволяет получить спектры пропускания, отражения и рассеивания пленок. Данная установка осуществляет измерение поверхностного сопротивления по четырехзондовому методу. Электрофизические характеристики образцов исследовались на установке измерения эффекта Холла ESCOPIA HMS5000 по методу Ван-дер-Пау, которая позволяет определять концентрацию носителей, их подвижность и удельную проводимость образцов. По результатам исследования спектров отражения и пропускания определялось величина запрещенной зоны каждого из образцов.

Результаты исследований представлены в таблице.

Образцы	Среднее полное пропускание, $T$ , %	Среднее отражение, $R$ , %	Измеренная толщина, $d$ , нм	Расчетная толщина, $d$ , нм	Поверхностное сопротивление, $R$ , Ом	Концентрация, $n \cdot 10^{19}$ , $1/\text{см}^3$	Проводим., $\sigma$ , $1/(\text{Ом} \cdot \text{см})$
1	88,2	12,4	192,3	191	-	-	-
2	87,6	12	510,4	503,7	155,3	4,708	128,7
3	85,5	10,2	981,7	976,7	43,15	7,392	246,1
4	81,7	5,4	1608,6	1591	17,6	6,094	344,9

По результатам проведенных комплексных исследований пленок оксида цинка определены особенности проявления толщинного эффекта, а так же рассмотрены факторы влияющие на деградацию оптических и электрофизических свойств полученных пленок.

## Литература

[1] *Thin film solar cells: fabrication, characterization, and application* // edited by Jef Poortmans and Vladimir Archipov, - John Wiley and Sons Inc., 2007, 504 p.

[2] Jogh F. Wagner, Douglas A. Keszler, Rick E. Presley “Transparent electronics” / Springer Science+Business Media, LLC. 2008, 217 p.

# ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ СОЛНЕЧНОЙ ИНСОЛЯЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ДЕГРАДАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ МОДУЛЕЙ ИЗ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ( $\alpha$ -Si:H И $\alpha$ -Si:H/ $\mu$ c-Si:H)

А.В. Бобыль<sup>1</sup>, Г.А. Горбатовский<sup>2</sup>, Д.А. Богданов<sup>3,1</sup>, С.А. Кудряшов<sup>3,1</sup>.

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>СПб ПГУ, Санкт-Петербург

<sup>3</sup>СПб АУ НОЦНТ РАН, Санкт-Петербург

тел: (965) 751-1006, эл. почта: dmitrii.a.bogdanov@gmail.com

За последние десятилетия возобновляемая энергетика достигла уровня развития позволившего говорить о возможности её широкого внедрения и использования в промышленности. Во многих развитых странах уже запущены программы по переходу на возобновляемую энергетика, которая по планам ЕС к 2050 должна будет покрывать 50% энергопотребления Европы, а непосредственно солнечная энергетика — около 20%.

Однако возникают сложности связанные с невозможностью точно оценить эффективность работы солнечных энергоустановок в реальных условиях: на эффективность работы энергоустановок оказывают влияние как многочисленные факторы окружающей среды, так и характеристики самих панелей, нелинейно изменяющиеся во времени под воздействием внешней среды и свойств материалов.

Одним из факторов влияющим на работу солнечных панелей является фотоиндуцированная деградация (эффект Стаблера-Вронского), ухудшающая характеристики фотоэлемента [1]. Скорость и величина этой деградации зависит от мощности потока солнечного излучения, падающего на поверхность панели, и рабочей температуры панели.

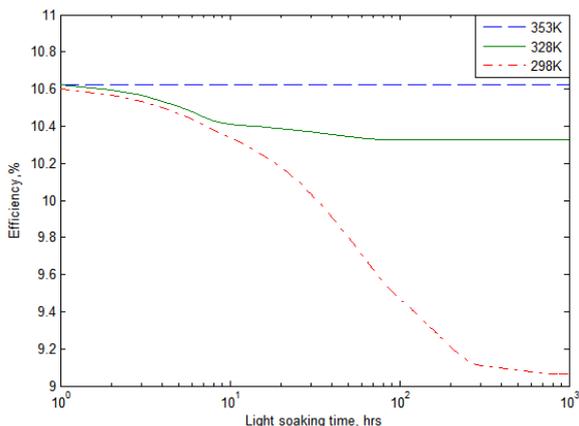


Рис.1. Кпд  $\alpha$ -Si/ $\mu$ c-Si панелей в процессе фотоиндуцированной деградации при различных температурах.[2]

Таким образом, эффективность работы панели и даже её характеристики зависят от координат расположения панелей, способа их размещения, климатических

и других характеристик местности, что делает невозможным простой анализ эффективности работы фотоэлектрической установки.

Для оценки эффективности работы панелей была использована модель учитывающая особенности атмосферы в данной точке и позволяющая оценивать спектральный состав и мощность излучения на поверхности панели, учтены спектральные характеристики различных типов солнечных панелей, создана модель оценки ВАХ панели на основе её внутреннего устройства и с учётом наличия эффекта Стаблера-Вронского.

В ходе работы исследована эффективность работы фотоэлектрических энергоустановок, построенных на основе различных типов панелей, в различных точках Северо-Запада России и в странах Скандинавии.

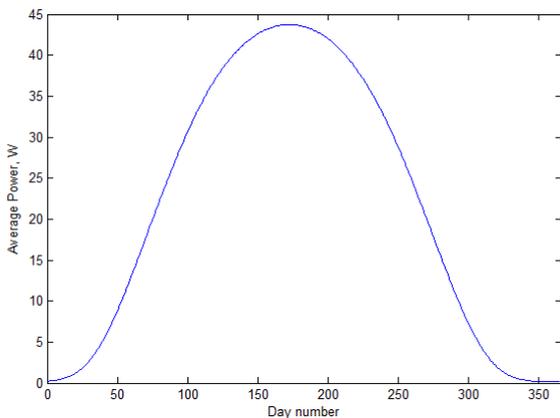


Рис.2. Среднесуточная мощность генерации  $\alpha$ -Si/ $\mu$ c-Si панели в течение года для г. Санкт Петербурга.

### **Заключение**

Разработанная модель позволяет оценивать эффективность работы фотоэлектрических установок в различных точках и при различных условиях работы. Эффект Стаблера-Вронского приводит к значительным колебаниям КПД  $\alpha$ -Si и  $\alpha$ -Si/ $\mu$ c-Si панелей в течение года, что приводит к снижению эффективности их использования по сравнению с использованием c-Si панелей.

### **Литература**

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **31** 292 (1977)
- [2] В.М. Емельянов, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, *Фотоиндуцированная деградация тандемных  $\alpha$ -Si:H/ $\mu$ c-Si:H фотопреобразователей при повышенных температурах Письма в ЖТФ* **39** 20, 40 (2013)

## PHOTOSTIMULATED PROCESSES IN BORON DOPED CdS AND CdS –Cu<sub>2</sub>S STRUCTURE

Vagif Novruzov<sup>1</sup>, Murat Tomakin<sup>1</sup>, Eyup Fahri Keskenler<sup>2</sup>, Zuhul Yagmur<sup>1</sup>,  
Gokcehan Karaca<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Recep Tayyip Erdogan University, Rize, Turkey

<sup>2</sup>Department of Nanotechnology Engineering, Recep Tayyip Erdogan University, Rize,  
Turkey

Growth of CdS and CdS-Cu<sub>2</sub>S films doped with different concentrations of Boron has been done using spray pyrolysis method. X-ray diffraction patterns showed that the pure and B-doped samples were grown along the (100), (002), (101) plane directions with hexagonal lattice structure. With the increasing of doping concentration in CdS films after UV illumination showed a shifting to the preferable orientation of (002) plane in crystalline structures. Although it was observed a decrease in crystallite size and c lattice parameter in non-illuminated pure and B-doped CdS, it was the very opposite case for illuminated ones. After UV illumination, resistivity of undoped CdS sample was changed from  $1.81 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$  to  $9.42 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ , but there was no significant variance in B-doped films. AFM images show that illuminated samples have more homogeneous surface, which can be attributed to a new phase (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) phenomenon on the surface. The optical transmittances of the samples in this work exhibited that Boron doped ones are more transparent. Furthermore, UV application has increased the transparency of the B-doped CdS films. The photoluminescence spectra of these samples present that thin films are more durable in the presence of Boron dopant. It is reported for undoped and B-doped CdS-Cu<sub>2</sub>S films that 10 hours illumination of UV light has not affected the photoelectrical parameters (Voc and Isc) of B-doped CdS-Cu<sub>2</sub>S solar cells. The boron has high electronegativity (2.04), and the B<sup>3+</sup> has high Lewis acid strength (10.7) than that of Cd<sup>2+</sup>. Finally, physicochemical properties of Boron have favorable effects on films.

**Секция Е.**

## **ЭНЕРГОУСТАНОВКИ**



# ПРОРАБОТКА ОБЛИКА ЗАРЯДНОЙ СТАНЦИИ НА ОСНОВЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

С.В. Киселева<sup>1,2</sup>, О.С. Попель<sup>2,3</sup>, А.Б. Тарасенко<sup>2,3</sup>, Т.С. Ткачева<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательская лаборатория Возобновляемых источников энергии МГУ, Москва, Россия

*тел., факс: (495) 939-23-35*

<sup>2</sup>ООО «НТЦ «ЭНЕРГИЯ», Якутск, Россия

*эл. почта: a.b.tarasenko@gmail.com*

<sup>3</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*тел: (495) 485-2374, факс: (495) 485-2374, эл. почта: o\_popel@oivtran.ru*

Электротранспорт и возобновляемые источники энергии (ВИЭ) представляются перспективными технологиями для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. По статистике именно транспорт является основным загрязнителем окружающей среды. Одной из ключевых проблем развития электротранспорта является создание адекватной инфраструктуры, именно для ее решения могут быть использованы возобновляемые источники энергии. ВИЭ могут использоваться как для создания автономных зарядных терминалов вне городов, так и для питания электрозарядных станций, работающих параллельно с централизованной электросетью в условиях дефицита в ней энергии в дневные пиковые часы. Подобные терминалы по своей сути представляют собой автономную энергоустановку на основе ВИЭ или такую же энергоустановку, работающую параллельно с сетью, но имеющую специфический график нагрузки, обусловленный количеством приходящих на зарядку электромобилей, емкостью их батарей и плотностью их потока. График нагрузки и оценка местных ресурсов ВИЭ являются необходимыми и достаточными исходными данными для проектирования любых энергоустановок на основе ВИЭ, так как в отличие от энергоустановок традиционного типа установленная мощность генераторов и потребителей здесь существенно нивелируется такими параметрами, как выработанная и потребленная за сутки электроэнергия. Непостоянство генерации ВИЭ во времени определяет необходимость либо наличия в составе зарядного терминала накопителя, либо подключения его к сети, либо использования дизель-генераторной установки в качестве резерва источника питания. В противном случае гарантировать зарядку электромобиля за фиксированное время не представляется возможным.

При известном графике нагрузки возможно прибегнуть к приемам проектирования и расчета автономных энергоустановок, примененным ранее для автономных солнечных энергосистем [1, 2]. Основной проблемой при проектировании зарядного терминала на основе солнечной генерации является неопределенность с количеством энергии, получаемой от первичных источников энергии, а также неопределенность графика нагрузки – то есть времени прибытия электромобилей на зарядку, что неоднократно отмечалось в различных источниках [3; 4]. За рубежом много внимания уделяется построению схем привлечения электромобилей на зарядные станции в то время суток, когда это необходимо для стабилизации работы электрических сетей. В качестве стимулирующих мер предлагаются выгодные тарифы и замена вырабатывающих свой ресурс аккумуляторов [5]. Ключевым предположением здесь является тот факт, что график использования ЭТС мало отличается от такового для обычного транспортного средства.

Результаты расчетов технико-экономических показателей терминала при различных способах утилизации избыточной электроэнергии, выработанной в летнее время, приведены в таблице 1. Рассматривалось накопление энергии в виде водорода (водородный цикл аккумулирования энергии), в виде химической энергии растворов солей ванадия (проточные ванадиевые редокс-батареи), в виде литий-ионного буферного накопителя большой энергоемкости, в виде зарядки дополнительных батарей (схема Renault-Nissan [6]). Литий-ионный буферный накопитель присутствует во всех вариантах, однако по мере роста его энергоемкости снижаются излишки энергии, утилизируемые другими способами.

На данный момент ясно, что на широте г. Москвы использование полностью автономных зарядных терминалов с питанием от фотоэлектрических модулей нецелесообразно. Обеспечить гарантированность работы такого терминала в экономически обоснованных капитальных затратах не представляется возможным. На сегодняшний день наиболее эффективной из предложенных схем для автономного терминала на основе солнечной генерации представляется схема с заменой батареи прибывшего на терминал автомобиля. Она обеспечивает наилучшие показатели по гарантированности и позволяет наиболее полно использовать энергию солнца из всех представленных схем. Другие способы утилизации избыточной «летней» энергии работают хуже — против проточной редокс-батареи играет дороговизна компонентов, а против водородного цикла — низкий КПД преобразования, что обуславливает большие потери энергии. При увеличении тарифа на покупку избыточной энергии сетью более выигрышной является схема обмена энергии между терминалом и сетью при максимально допустимой по массогабаритным характеристикам площади солнечной батареи и минимальной энергоемкости буферного накопителя электрической энергии, однако минимальные значения такого тарифа для конкуренции со схемой замены батарей достаточно велики.

Таблица 1. Технико-экономические показатели для различных способов утилизации избыточной электроэнергии, вырабатываемой фотоэлектрическими модулями в летний период. Для всех случаев количество автомобилей равно 6, одновременно возможна зарядка двух из них, суммарная площадь фотоэлектрических модулей 450 м<sup>2</sup>.

Установленная энергоемкость буферной литий-ионной аккумуляторной батареи, кВтч	34	524	1200	1500
Рекуперация «летней» энергии зимой на водородном цикле на ВЦ, кВтч	5900	5100	4100	3600
Выработка водорода, нм <sup>3</sup> /год	3600	3100	2500	2200
Рекуперация «летней» энергии утилизируемой в проточной редокс-батарее, кВтч	12500	11000	8700	7700
Цена одной зарядки автомобиля, руб. (без полезного использования избыточной летней выработки).	380	1176	2105	2518
Цена одной зарядки автомобиля, руб. (буферный накопитель – водородный цикл)	564	2916	3842	4524
Цена одной зарядки автомобиля, руб. (буферный накопитель – проточная редокс-батарея).	485	1841	2767	3178
Количество заряжаемых за год доп. батарей, шт.	382	328	264	233
Цена одной зарядки автомобиля, руб. (с учетом продажи дополнительных батарей).	337	1033	1888	2284

Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ (Государственный контракт № 14.516.11.0054 от 23 июня 2013 г.) и Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН «Физико-

технические принципы создания технологий и устройств для интеллектуальных активно-адаптивных электрических сетей»).

**Литература:**

[1] А.Б.Тарасенко, С.В.Киселева, О.С.Попель, В.Ф.Титов. О выборе оптимального состава гибридной энергетической установки для изолированного поселка// *Альтернативная энергетика и экология*, №2 (106), с. 177–182 (2012)

[2] С.В.Киселева, А.Б.Тарасенко, Н.В.Тетерина, Возможности оптимизации энергетического баланса островного поселения (на примере пос. Соловецкий Архангельской области), *Альтернативная энергетика и экология*, №05-06 (109-110), с. 187–196 (2012)

[3] Lucy Sanna, “Driving the solution, the plug-in hybrid vehicle,” *EPRI journal*, Fall pp 8–17 (2005)

[4] Willett Kempton, Jasna Tomi'c, Vehicle-to-grid power fundamentals: Calculating capacity and net revenue//*Journal of Power Sources* 28 127–134 (2005)

[5] Christophe Guille and George Gross, Design of a Conceptual Framework for the V2G Implementation//*IEEE Energy2030*, Atlanta, GA USA 17–18 November, 2008

[6] А.Е.Шейндлин, А.З.Жук, Е.И.Школьников, А.В.Берш, Б.В.Клейменов, А.Б.Тарасенко, Распределенная генерация тепловой и электрической энергии на основе возобновляемых источников с использованием алюминия в качестве промежуточного энергоносителя *Теплоэнергетика*, №11, ноябрь 2010 г., стр. 51–57.

# ИННОВАЦИОННЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАКОПИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГОУСТАНОВОК, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

А.И. Груздев

ОАО «Авиационная электроника и коммуникационные системы», г. Москва

тел: (499) 257-6711, факс: (499) 257-7732, эл. почта: a\_gruzdev@mail.ru

Электрические накопители (ЭН) являются неотъемлемым элементом всех энергоустановок (ЭУ), использующих возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и применяемых в сетевой и децентрализованной энергетике. Они обеспечивают регулирование графиков генерирования и потребления электроэнергии. Ключевую роль ЭН играют в солнечных и ветровых ЭУ, характеризующихся неравномерностью (суточной, сезонной и др.) генерации энергии [1]. В комбинированных ЭУ на базе дизель-генераторов и электрохимических генераторов (ЭХГ) ЭН не только обеспечивают собственные нужды при запуске и останове, но и повышают их технико-экономические характеристики, обеспечивая работу генераторов в оптимальных режимах путем покрытия пиковых нагрузок во внешней цепи или накопления избыточно генерируемой электроэнергии при временном отсутствии ее потребления.

Диапазон мощностей ЭН в комбинированных ЭУ в основном определяется максимальной мощностью нагрузки внешней цепи, и может в 3 – 5 раз превышать мощность первичного источника энергии. Для ЭУ на базе дизель-генераторов и ЭХГ энергоемкость используемых ЭН обычно лежит в диапазоне от 0,1 до 1 кВт\*ч на 1 кВт установленной мощности. Для ЭУ на базе солнечных батарей и ветрогенераторов это соотношение может быть 3 и более кВт\*ч/кВт [2].

При проектировании ЭУ выбор типа используемого ЭН определяется совокупностью технических и стоимостных характеристик. Наиболее важными техническими параметрами являются:

- удельные энергия и мощность;
- надежность и безотказность работы;
- срок службы (в циклах и годах);
- трудоемкость эксплуатации и ремонта.

Для сравнительных экономических оценок различных типов ЭН необходимо использовать интегральный стоимостной параметр (стоимость владения), учитывающий капитальные затраты, стоимость подготовительных и пуско-наладочных работ, а также затраты на их обслуживание, ремонт и последующую утилизацию. Учитывая высокую стоимость генерирующего оборудования, использующего ВИЭ, и, как следствие, высокую стоимость генерируемой электроэнергии, одним из важнейших параметров при стоимостной оценке различных типов ЭН является КПД цикла заряд/разряд.

Применительно к ЭУ, использующим солнечную и ветровую энергию, сегодня наиболее активно разрабатываются ЭН на базе литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые вытесняют относительно недорогие свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (СКАБ). Конкурентоспособность литий-ионных ЭН на их основе определяется:

- очень низкими (3-5%) потерями преобразования энергии в цикле заряд разряд (у СКАБ – до 40%);
- высоким ресурсом работы в режиме глубоких циклических разрядов (превосходит ресурс необслуживаемых СКАБ в 5–6 раз).

Применительно к мобильным, и прежде всего к носимым солнечным ЭУ у литий-ионные ЭН пока нет альтернативы из-за высоких удельных энергетических характеристик, которые уже сегодня превышают 200 Вт\*ч/кг (рис. 1а). В ЭУ на базе ЭХГ они обеспечивают наряду с высокой энергоемкостью и высокие зарядные и разрядные мощности (рис. 1б), что позволяет, используя стандартные DC-DC преобразователи, стабилизировать режим работы ЭХГ в широком диапазоне выходных мощностей ЭУ [3].



а)  $U_{\text{ном}}=22\text{В}$ ,  $C=198\text{А}\cdot\text{ч}$ ,  
 $E=210\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$



б)  $U_{\text{ном}}=51\text{В}$ ,  $C=180\text{А}\cdot\text{ч}$ ,  $P_{\text{зар}}=1,0\text{кВт}/\text{кг}$   
 $P_{\text{разр}}=1,3\text{кВт}/\text{кг}$



в)  $U_{\text{ном}}=25,5\text{В}$ ,  $C=180\text{А}\cdot\text{ч}$ ,  $I=100\text{А}$

Рис. 1. Литий-ионные ЭН (совместная разработка с ООО «Фирма «Альфа-плюс»)

Ключевым элементом инновационных литий-ионных ЭН являются микропроцессорные системы контроля и управления (СКУ), обеспечивающие:

- защиту ЭН от перезаряда, переразряда, перегрева, токовых перегрузок;
- предоставление информации о напряжениях, температуре, токе, остаточном заряде и остаточном ресурсе (остаточной емкости) по одному или нескольким цифровым интерфейсам.

Благодаря СКУ литий-ионные ЭН могут не только предоставлять пользователям информацию о текущих и прогнозируемых параметрах аккумуляторного блока, но и выполнять в ЭУ системобразующие функции, формируя сигналы управления для входящих в нее электротехнических блоков в дискретной аналоговой или цифровой форме (рис. 1в).

### Литература

- [1] В.Е. Фортов, О.С. Попель *Энергетика в современном мире* (Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект») 168 с. (2011)
- [2] А.И. Груздев, В.Л. Туманов В.Л. *Труды II Международного симпозиума по водородной энергетике* (М.: Издательский дом МЭИ), с. 77–80 (2007)
- [3] Д.А. Лялин, Д.С. Руделев, А.С. Маслов, Б.А. Сярг. *Тезисы докладов 8 российской конференции «Физические проблемы водородной энергетике»* (СПб.), с.140–141 (2012)

## ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.С. Рыкованов, С.С. Беляев, В.В. Жданов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 297-9787, эл. почта: v\_zhdanov@mail.ioffe.ru

Литий-ионные аккумуляторные батареи с успехом используются в автономных энергоустановках различного назначения, благодаря их высоким энергетическим, мощностным и эксплуатационным характеристикам. Одно из перспективных направлений применения литий-ионных аккумуляторов — аккумуляторные батареи (АБ) для применения в качестве мощного накопителя энергии. Характерной особенностью таких АБ является высокое рабочее напряжение, что позволяет избежать больших токов заряда и разряда для достижения высокой мощности. Обязательной составляющей литий-ионной АБ, обеспечивающей ее безопасность и срок службы, является система контроля и управления (СКУ) [1], функции которой заключаются в отслеживании параметров аккумуляторов и всей АБ и недопущение их выхода за определённые пределы по напряжению, току и температуре. Литий-ионные аккумуляторы сохраняют высокие эксплуатационные характеристики только при соблюдении разрешенных режимов эксплуатации. К важнейшим параметрам относятся: конечное разрядное и зарядное напряжение, температура эксплуатации, максимальные токи заряда и разряда. Разрядная емкость АБ зависит от степени разбаланса емкостей аккумуляторов в батарее. Для нивелирования емкостей аккумуляторов в АБ используется система баланса (СБ) [2]. В литий-ионных АБ применяются в основном пассивные СБ, из-за своей относительно низкой себестоимости и высокой надежности. Пассивные СБ переводят энергию более заряженных аккумуляторов в тепло. Применяются и активные СБ перераспределяющие энергию между аккумуляторами в составе АБ.

Большое количество последовательно соединенных аккумуляторов в АБ усложняет построение СКУ. СКУ высоковольтной АБ проектируют двумя основными способами [3]. Первый из них достаточно универсален и включает комплект устройств контроля первого и второго уровня. Каждое устройство первого уровня размещено на отдельной плате и контролирует напряжение и температуру своего аккумулятора, а также содержит СБ. Полученные данные, устройства первого уровня, передают в вышестоящее устройство второго уровня. Это устройство контролирует общий ток АБ, управляет работой коммутаторов (зарядного и разрядного), контролирует целостность предохранителей, выводит данные на дисплей, передает данные на устройства первого уровня о включении баланса на том или ином аккумуляторе, и т.д. Если возникает необходимость добавить в состав АБ один или два последовательно соединенных аккумулятора, то в схему АБ включают соответствующее количество дополнительных устройства первого уровня.

Второй способ построения СКУ менее универсален и заключается в том, что одно устройство первого уровня контролирует несколько аккумуляторов. Такое устройство размещается на отдельной плате, а всё остальное остается также как и в описанном выше варианте.

СКУ во втором варианте менее универсальна, чем в первом, так как добавление одного аккумулятора в последовательную цепочку может вызвать трудности связанные с тем, что каждая плата первого уровня может контролировать определен-

ное число аккумуляторов, больше чем один. Поэтому для добавления одного аккумулятора необходимо переналадить часть или даже все платы первого уровня.

При создании АБ часто используется модульный способ построения. Этот способ наиболее удобен для серийного производства АБ, однако может быть использован для монтажа накопителя энергии под индивидуальные требования заказчика. Модуль АБ является основной единицей построения накопителя энергии. Он представляет собой законченное устройство, состоящее из последовательно соединенных аккумуляторов, корпуса, СБ и СКУ первого уровня. Путем последовательного и/или параллельного соединения таких модулей можно построить накопитель энергии заданной емкости и напряжения. При использовании параллельной или последовательной схемы каждый модуль АБ может заряжаться как от своего собственного зарядного устройства (ЗУ), так и от высоковольтного ЗУ заряжающего всю АБ. Применение собственных ЗУ для каждого модуля позволяет применять низковольтные преобразователи и снизить как номенклатуру выпускаемых ЗУ, так и их стоимость.

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе имеется опыт создания высоковольтной батареи на базе высокомошных литий-ионных аккумуляторов, предназначенной для комплектации автономных энергоустановок транспортного и стационарного назначения. Номинальное напряжение АБ составляет 220 В. Номинальная емкость 7 А ч. Максимальная мощность при разряде током 100 А равна 22 кВт. Масса равна 30 кг. АБ состоит из 60-и последовательно соединенных цилиндрических литий-ионных аккумуляторов. АБ включает комплект СКУ первого и второго уровня. СКУ первого уровня контролируют группы из десяти последовательно соединенных аккумуляторов, содержат управляемую пассивную систему баланса, имеют переключатели для установки адреса платы. СКУ второго уровня по интерфейсу запрашивает и принимает данные от СКУ первого уровня. СКУ управляет работой коммутатора, выводит информацию на ЖКИ дисплей и имеет последовательный интерфейс RS232 для связи с внешними устройствами. АБ можно заряжать как высоковольтным ЗУ с выходным напряжением 252В, так и шестью низковольтными ЗУ, с напряжением 42В. Это позволяет использовать различные схемы заряда АБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт №16.526.11.6011).

### **Литература**

[1] А.С.Рыкованов *Системы обеспечения функционирования Li-ion аккумуляторных батарей. Структуры и принципы построения* Силовая электроника **5**, (2012)

[2] А.С.Рыкованов. *Системы баланса Li-ion аккумуляторных батарей.* Силовая электроника **1** (2009)

[3] А.С.Рыкованов, В.В.Жданов. *Построение высоковольтных Li-ion аккумуляторных батарей* Силовая электроника **3** (2013)

## СОЛНЕЧНАЯ БАТАРЕЯ НА БАЗЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ УГЛЕПЛАСТИКОВОЙ ПАНЕЛИ

А.П. Саяпин

Открытое Акционерное Общество «Сатурн», г. Краснодар

тел: 8(861)252-02-33, факс: (861) 252-3943, эл. почта: bnti.saturn@mail.ru

В работе представлено новое конструктивное решение несущей конструкции солнечной батареи в совокупности с последними разработками по уменьшению толщины лицевой стеклянной пластины и тыльной платы ФП. Показаны результаты полученные на экспериментальной модели, а так же горизонты развития подобных конструкций на примере определенных разработок.

**Ключевые слова:** Интегральная панель, фотопреобразователь, кабельная сеть, генератор, коэффициент заполнения, удельные характеристики.

Вся история развития космической техники сопровождалась непрерывным усовершенствованием солнечных батарей (БС) — основного источника электроэнергии на борту КА в околоземном космосе. Оно шло по пути повышения КПД фотопреобразователей, снижения массы несущих конструкций, повышению ресурсной стойкости панелей в условиях воздействия факторов космического пространства, основными из которых является заряженная частица радиационных поясов Земли и солнечных вспышек, а также глубокое термоциклирование панелей БС при прохождении теневых участков орбиты.

В условиях мировой конкуренции необходимо непрерывное усовершенствование конструкций БС с внедрением последних разработок и технологий ракетно-космической промышленности для улучшения удельных характеристик БС. В частности необходимо комплексное решение следующих проблем:

- поиск новых материалов и конструктивных решений БС позволяющих максимально снизить ее массу без ущерба прочностным характеристикам;
- повышение коэффициента заполнения габаритных размеров БС площадью фотопреобразователей;
- оптимизация и приведение к минимально допустимым толщинам защитных элементов ФП (лицевые стекла, тыльные стекла или платы) с одновременным обеспечением необходимой радиационной стойкости;
- оптимизация электрических параметров и конструктивного построения фотогенератора с целью уменьшения массовых характеристик и омических потерь в кабельной сети БС (переход на высоковольтные генераторы);
- выбор оптимального сочетания материалов по допустимой радиационной стойкости и содержанию легколетучих конденсируемых веществ.

Цель работы показать как решались эти проблемы в рамках ОКР «Исток» и будут решаться в последующих изделиях на подобных конструкциях каркасов на примере ОКР «Аист-2».

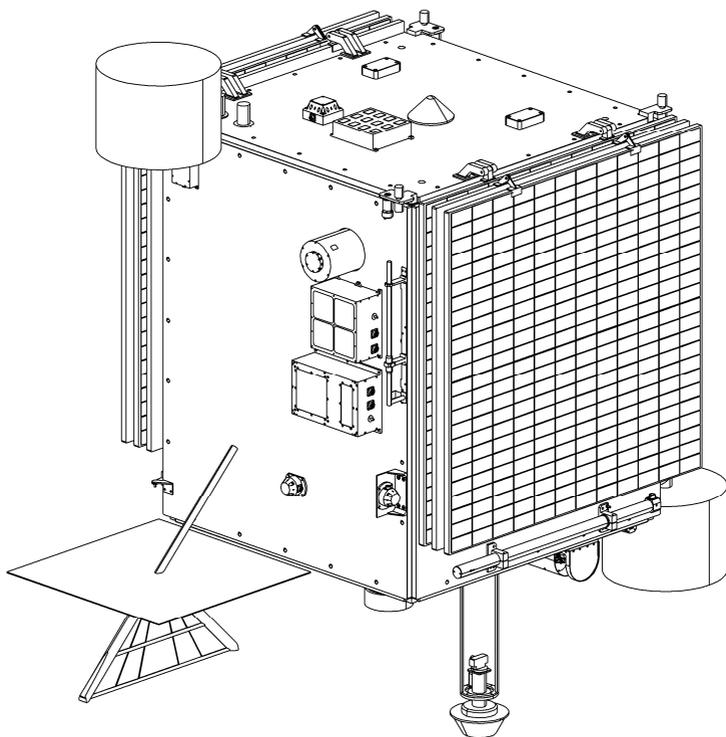


Рис.1 КА «Аист-2»

В работе приведены полученные удельные массовые характеристики фотогенератора БС «Исток» и расчетная величина удельной массы БС МКА «Аист-2» и проведено их сравнение с аналогичными характеристиками солнечных батарей на каркасах других конструкций.

### **Литература**

- [1] M. A. Stan. D. Aiken. P. R. Sharps. J. Hills. B. Clevenger et al., “The Development of  $>28\%$  Efficient Triple-Junction Space Solar Cells at Emcore Photovoltaics”, *Proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. 2003. pp. 662–665
- [2] Раушенбах Г. *Справочник по проектированию солнечных батарей*: пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1983
- [3] Акишин А. И., Новиков Л. С., Черник В. Н. Воздействие на материалы и элементы оборудования космических аппаратов вакуума, частиц ионосферной плазмы и солнечного ультрафиолетового излучения. Новые наукоемкие технологии в технике. *Энциклопедия*. т.17. Под ред. Касаева К.С., Новикова Л.С., Панасюка М.И., М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000, с.100–138

# СИСТЕМЫ АВАРИЙНОГО ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЩНОСТЬЮ (1–5) КВТ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С.А. Гуревич<sup>1</sup>, Н.К. Зеленина<sup>1</sup>, А.А. Томасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7189, факс: (812) 297-1017, эл. почта: alex.tomasov@mail.ioffe.ru

В настоящее время, в связи с ростом энергообеспечения и соответственно критически увеличивающейся зависимостью условий жизнедеятельности от непрерывности электроснабжения, системы аварийного электроснабжения становятся необходимыми во все более новых областях деятельности человека.

Рынок резервных систем электроснабжения мощностью (1–5) кВт бурно развивается во всем мире, в последнее время в основном для обеспечения бесперебойной работы сетей мобильной связи. По данным GSM Association (Великобритания) число обслуживаемых точек (ретрансляторов) систем мобильной связи в 2012 г. достигло 2,2 миллионов и удвоилось по сравнению с 2007 г. Стоит подчеркнуть, что такие (1–5) кВт резервные системы для мобильной связи мощностью (1–5)кВт [1–5] могут успешно использоваться и в других сферах деятельности (дома, больницы, транспорт, правительственные и военные объекты).

На рис.1 представлены данные DOE's Energy Information Administration (USA) за (2005–2011) годы, приведенные одним из ведущих разработчиков систем аварийного электроснабжения фирмой ReliOn Inc. (рис.1) [1] о причинах и распределении длительности отключения электроснабжения.

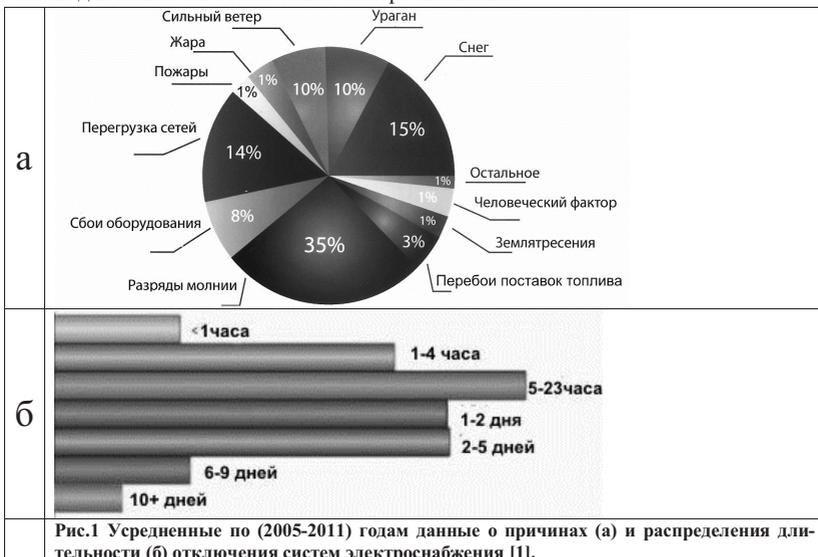


Рис.1 Усредненные по (2005-2011) годам данные о причинах (а) и распределения длительности (б) отключения систем электроснабжения [1].

Анализ данных приведенных на рис.1а показывает, что более чем в 80% случаев причиной отключений являются природные факторы и это еще раз подтверждает необходимость резервных систем. В примерно 40% случаях (рис.1б) длительность отключения не превышает 5 часов, а в около 90% случаев не превышает 5 дней. Также согласно данным фирмы BALLARD Inc. [2] отключения в среднем

происходят менее одного раза в месяц и длительностью в среднем менее 8 часов. Таким образом, средняя за год продолжительность работы систем аварийного электроснабжения не превышает 100 часов.

Такие условия работы даже при сегодняшних сроках службы топливных элементов позволяют использовать их в этих системах более 20 лет.

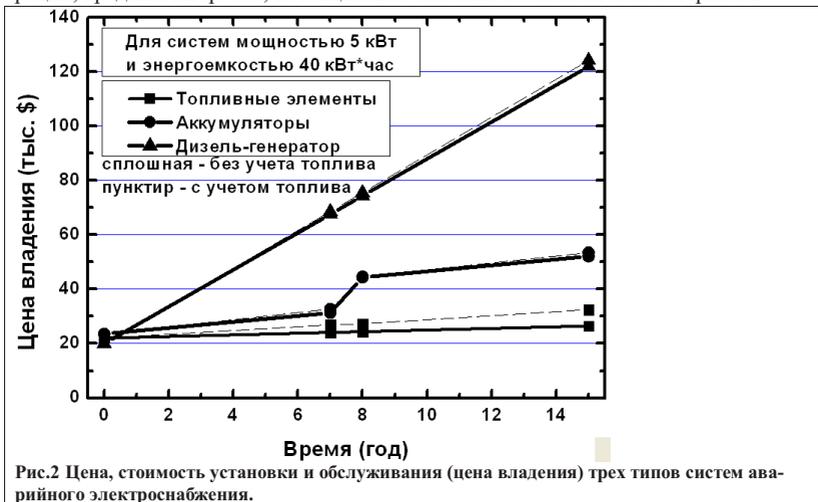
Поэтому неудивительно, что среди крупных производителей систем аварийного электроснабжения, в настоящее время начат выпуск аварийных систем на основе топливных элементов, способных работать в широком диапазоне (-40 - +40) °C температур (например, Altery Systems, ReliOn, Ida Tech, Ballard Inc., Cellkraft AB, Electro Power System ACTAspa и другие).

Рассмотрим общие преимущества и недостатки различных аварийных систем.

В случае использовании традиционных систем резервного электроснабжения у потребителя имеется ряд стандартных проблем. При использовании дизель-генераторов это: шумы, вибрации, вредные выхлопы, необходимость регулярно технического обслуживания, относительно низкая надежность при долговременной работе и потенциальная опасность из-за наличия движущихся частей.

При использовании батарейных систем это: ограничения по величине запасенной энергии, саморазряд аккумуляторов (необходимость периодической подзарядки, циклирования и охлаждения), низкая надежность и срок службы особенно при температурах выше 30°C, проблемы утилизации при замене элементов.

Аварийные системы на основе воздушно-водородных элементов во многом избавлены от вышеперечисленных недостатков. Преимущество по сравнению с конкурентами — высокий КПД, надежность, компактность, отсутствие шумов, вибрации, вредных выбросов, потенциально опасных компонентов и материалов.



На рис.2 приведены оценки цены владения систем аварийного электроснабжения. Данные о стоимости систем и их установки, о видах и стоимости обслуживания, взяты из работ [3,6–9]. Цены, (2012 год), доставки топлива к удаленным вышкам мобильной связи, (BALLARD Inc. [10]), составляют \$30/кгH<sub>2</sub> и \$5/галлон. Цена за электроэнергию — \$0.15/кВт\*час — средняя цена по штатам США.

На основе вышеприведенных данных (рис.2.) можно сделать вывод о конкурентных преимуществах систем аварийного электроснабжения на основе топливных элементах даже при существующих ценах (топливные элементы, водород, электричество и дизельное топливо). Тенденция изменения цен: дизельное топливо ((2009-2011) год — рост на 57%); водород ((2009-2011) год — падение на 30%) [6] также стимулирует развитие аварийных систем на основе топливных элементов.

К неоспоримым преимуществам систем на основе топливных элементов относится возможность реализации полностью автономной работы. В этом случае в состав системы входит электролизер, который восполняет запас водорода при возобновлении электроснабжения.

В докладе рассмотрены структурные особенности различных аварийных систем. Также будут рассмотрены среднесрочные прогнозы цен на водород, его хранение и доставку, и что особенно важно, общие тенденции и структура снижения стоимости топливных элементов его компонент и аварийных систем в целом.

В заключении отметим, что по данным Fuel Cell & Hydrogen Association [11] на 2011 г. общий объем мирового рынка резервных систем электроснабжения для нужд телекоммуникаций оценивался в 6 млрд. \$. По оценке консалтинговой компании Pike Research [12] объем рынка резервных систем на основе водородных топливных элементов для телекоммуникаций составил 38 млн. \$ в 2010 г. и вырастет до 3,6 млрд. \$ в 2017 г.

### ***Литература***

[1] [http://www.relion-inc.com/pdf/ReliOn\\_AppsUtil\\_2012.pdf](http://www.relion-inc.com/pdf/ReliOn_AppsUtil_2012.pdf), Hydrogen Fuel Cell Applications – Utilities.

[2] <http://www.fuelcellseminar.com/media/8955/com33-4%20colbow.pdf>, Smarter Solutions for a Clean Energy Future, 2011, Ballard Power Systems, INC.

[3] [http://www.cellkraft.se/downloads/Backup\\_Fuelcells.html](http://www.cellkraft.se/downloads/Backup_Fuelcells.html), Cellkraft, Backup power – Fuel cells

[4] <http://www.upssystem.co.uk/wp-content/uploads/2011/08/CD4488-UPS-Fuel-Cells-Brochure.pdf>, Fuel Cells Real World Applications For Today's Business

[5] <http://www.hysafe.info/wp-content/uploads/2012/10/1.-DeVaal-Smarter-Solutions-for-a-Clean-Energy-Future.pdf>, 2012, Ballard Power Systems, INC.

[6] [http://www.relion-inc.com/pdf/ReliOn\\_BackupPowerComparison\\_0611.pdf](http://www.relion-inc.com/pdf/ReliOn_BackupPowerComparison_0611.pdf) Backup Power for Telecommunication Applications: Comparing Fuel Cells to Diesel Generators

[7] <http://ra-energo.ru/xantrexprice>

[8] [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/steab\\_overview\\_mar12.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/steab_overview_mar12.pdf), Fuel Cell Technologies Overview, U.S. Department of Energy, 3/14/2012

[9] [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/orml\\_non\\_automotive\\_fuelcell.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/orml_non_automotive_fuelcell.pdf), Status and Outlook for the U.S. Non-Automotive Fuel Cell Industry: Impacts of Government Policies and Assessment of Future Opportunities, May 2011

[10] [http://www.ballard.com/files/PDF/Backup\\_Power/BUP\\_EmrngncyEcon\\_EGen\\_091712-01.pdf](http://www.ballard.com/files/PDF/Backup_Power/BUP_EmrngncyEcon_EGen_091712-01.pdf), Economics of Fuel Cell Solutions for Backup Power, 2012

[11] <http://www.fchea.org/core/import/PDFs/Backup%20Power%20Fuel%20Cells%20Fact%20Sheet.pdf>

[12] <http://www.bloomberg.com/news/2012-02-06/an-italian-fuel-cell-maker-that-feeds-itself-pushes-into-emerging-markets.html>

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОНОМНОЙ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ В УСЛОВИЯХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Г.А. Иванов<sup>1</sup>, Е.М. Ершенко<sup>1</sup>, А.В. Бобыль<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

тел: (812) 292-7173, эл. почта: genychchgu1@rambler.ru

Для исследования эффективности энергосистем с традиционными и фотовольтаическими источниками в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе была разработана опытная автономная гибридная энергоустановка установленной мощностью 15 кВт. Установка состоит из 72 фотоэлектрических модулей на основе аморфного кремния (установлены под углом 41 градус к горизонту на юг), преобразователей постоянного тока в переменный с контролем точки максимальной мощности, автономных инверторов, блока аккумуляторных батарей, дизель-генератора, системы мониторинга и накопления информации.

За период 10 месяцев (12.2012–09.2013) на этой установке были получены среднесуточные данные по поступлению солнечной радиации на поверхность фотоэлектрических модулей, среднемесячная выработка электроэнергии. Кроме этого с помощью методики Пейджа и методики Берда [1] были рассчитаны ожидаемое поступление солнечной энергии и выработка электроэнергии за отчетный период (рис. 1, 2).

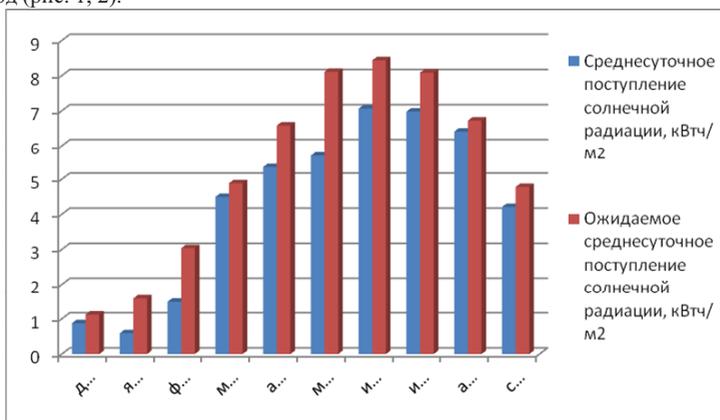


Рис. 1. Прогнозируемые и полученные данные среднесуточного поступления солнечной радиации

Уровни средней измеренной выработки электроэнергии и поступления солнечной радиации на 5–50% отличается от уровней прогнозируемых параметров. Достаточно высокое отклонение вызвано рядом факторов:

— методики расчета прогнозируемых параметров не совершенны и имеют погрешности;

— КПД фотоэлектрического преобразователя при расчетах принят равным КПД, измеренному при стандартных условиях — AM1,5, 25°C, 1000 Вт/м<sup>2</sup>. Реальные и стандартные условия эксплуатации установок различны

как по плотности потока падающего солнечного излучения, так и по рабочей температуре ФЭМ.

- не идеальная согласованность части оборудования и нагрузки с пиковой мощностью фотоэлектрических модулей;
- потери на преобразование постоянного тока в переменный;
- загрязнение, наледь, изморозь ФЭМ;
- потери на проводах и в точках соединений [2].

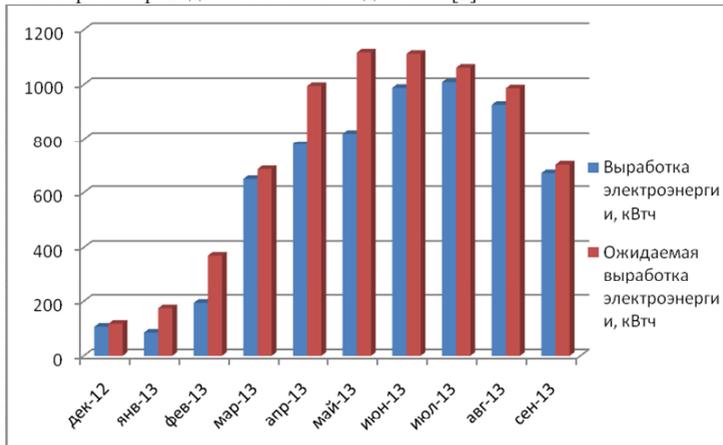


Рис. 2. Прогнозируемые и полученные данные выработки электроэнергии

### **Литература**

[1] Солнечные энергоустановки. Оценка поступления солнечного излучения: Учебное пособие/ В.В. Елистратов, Е.С. Аронова, - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012, 164 с.

[2] Changing System Parameters. Интернетресурс - <http://rredc.nrel.gov>

# РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ МОБИЛЬНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ

П.К.Шурыгин

ОАО «Авиационная электроника и коммуникационные системы», Москва  
тел. (499) 257-67-11, факс (499) 257-77-32

В последнее время в мире наблюдается устойчивый рост внедрения энергоустановок на базе солнечных батарей (СЭУ). В России они, как правило, используются для автономного электроснабжения в удаленных от централизованных электросетей районах [1]. Помимо стационарных сегодня активно создаются мобильные СЭУ, используемые в качестве основных источников электроэнергии в полевых условиях.

Из-за суточной цикличности поступления солнечной энергии для всех СЭУ необходимым элементом является накопитель электрической энергии, в качестве которого обычно используется аккумуляторная батарея (АБ). Как правило, она работает в режиме глубокого циклического разряда, а ее номинальное напряжение выбирается в диапазоне 7...48 В. В ряде случаев предъявляется требование работы в диапазоне температур среды от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ . Для мобильных СЭУ (и особенно для носимых) критичными являются показатели удельной емкости АБ.

В настоящее время из-за низкой стоимости в основном применяются свинцово-кислотные АБ. Они имеют ряд существенных недостатков:

- низкая удельная плотность запасаемой энергии (20-40 Вт\*ч/кг);
- низкий ресурс (300–500 циклов, для отдельных серий — порядка 1000 циклов), резко снижающийся при эксплуатации при пониженных и особенно при повышенных температурах;
- значительное снижение разрядной емкости при отрицательных температурах (до 60% при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ );
- опасность замерзания и выхода из строя в разряженном состоянии (при разряде на 80 % уже при  $10^{\circ}\text{C}$ );
- низкий КПД цикла заряд/разряд (0,6–0,8).

Для специальных применений также доступны никель-кадмиевые АБ, более устойчивые к воздействию пониженных и повышенных температур, однако им также присущи недостатки свинцово-кислотных АБ, а также «эффект памяти» и высокая цена (1,5 – 5 \$/Вт\*ч).

От перечисленных выше недостатков свободны литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Ниже приведена сравнительная таблица для аккумуляторов различных типов.

Характеристика	Sonnenshein A512/85 (Pb)	Sonnenshein S12/90 (Pb)	Winston battery WB-LYP90АНА
Напряжение, В	12	12	13,6
Электрическая емкость, А*ч			
$C_{20}$ при $20^{\circ}\text{C}$	85	84	>90
$C_5$ при $20^{\circ}\text{C}$	72,3	72	90
$C_5$ при $-20^{\circ}\text{C}$	42,5	43,2	81
Удельная энергоёмкость при $20^{\circ}\text{C}$ ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), Вт*ч/кг	28,9 (17)	27,6 (16,6)	96 (77,5)

Диапазон рабочих температур	-30...+55	-30...+55	-45...+85
Ресурс (80%), циклы	<500	1050	3000
Замерзание	при T=-20 °C DOD>50%		нет
Цена в России, \$/ Вт*ч	0,37	0,38	0,67

ЛИА с катодом из  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  обладают высокими показателями плотности запасаемой энергии (140-190 и до 250 Вт\*ч/кг соответственно) и удовлетворительным ресурсом (~1000 циклов). ЛИА с катодом из  $\text{LiFePO}_4$  (т.н. железофосфатные) имеют удельную плотность запасаемой энергии 80-120 А\*ч/кг. Достоинством ЛИА с катодом  $\text{LiFePO}_4$  является высокая температурная стабильность, высокий ресурс (~3000 циклов) и невысокая цена [2].

В АБ на основе ЛИА обязательно должна входить система контроля и управления (СКУ). Она обеспечивает:

- балансировку напряжений аккумуляторов;
- безопасность и надежность работы АБ благодаря контролю состояния каждого аккумулятора;
- повышение ресурса работы аккумуляторов за счет исключения опасных для них режимов работы;

Дополнительно могут быть заложены функции индикации состояния и параметров АБ, степени заряженности, остаточного ресурса и др.

На рис.1 показана АБ с напряжением 13,6 В с микропроцессорной СКУ, построенная на базе железофосфатных ЛИА емкостью 90 А\*ч фирмы Winston battery. Она имеет удельную энергоемкость 85,3 Вт\*ч/кг при плотности запасаемой энергии 111 Вт\*ч/л, КПД цикла заряд/разряд порядка 95%.

АБ в составе СЭУ успешно прошла испытания в составе мобильной СЭУ ЭМС-200, производитель ООО «НПП «Солярис».

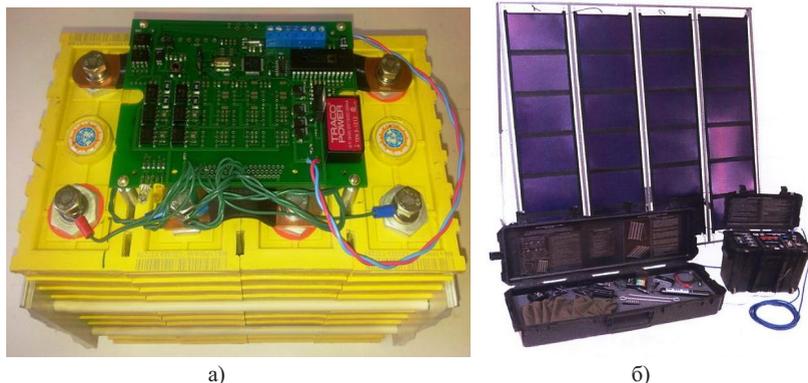


Рис.1. АБ в бескорпусном исполнении (а); внешний вид СЭУ ЭМС-200 (б).

### Литература

- [1] В.Е. Фортов, О.С. Попель. *Энергетика в современном мире* (изд. «Интеллект»), 168 с. (2011)
- [2] Noshin Omar, Mohamed Daowd, Peter van den Bossche, et al. *Energies*, p. 2955–2961, (2012) (Open access journal [www.mdpi.com/journal/energies](http://www.mdpi.com/journal/energies)).

## ОПЫТНО-ДЕМОНСТРАЦИОННАЯ УЧЕБНАЯ ЭНЕРГОУСТАНОВКА НА ОСНОВЕ ДВУСТОРОННИХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

С.И.Зайцев<sup>1</sup>, С.В.Киселева<sup>1</sup>, О.С.Попель<sup>2</sup>, А.Б.Тарасенко<sup>2,3</sup>, Т.С. Габдрахманова<sup>2</sup>,  
В.Ф.Титов<sup>3</sup>, И.Т.Пар<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИЛ ВИЭ Географического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>3</sup>ЗАО «Энергетические проекты»

тел: (964)706-57-69, эл. почта: [tts\\_91@mail.ru](mailto:tts_91@mail.ru)

При проектировании солнечных энергоустановок важным аспектом является расчет энергетического баланса разрабатываемой системы на основе адекватной оценки прихода солнечной радиации в месте расположения установки. В настоящее время источниками необходимых актинометрических данных могут служить климатические базы данных на основе наземных измерений, спутникового мониторинга и математического моделирования распространения радиации в атмосфере. Для обеспечения информационной основы моделирования и проектирования установок на ВИЭ специалистами ОИВТ РАН и Географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова разработаны база климатических данных для возобновляемой энергетики, Атлас ресурсов солнечной энергии на территории России [1, 2]; ведется разработка геоинформационной системы «Возобновляемые источники энергии России» [3]. С целью оценки применимости массивов климатических данных для проектирования автономных солнечных энергоустановок, разработки и верификации инженерных методик проектирования и расширения исследовательской и учебной базы в рамках сотрудничества НИЛ ВИЭ МГУ, ОИВТ РАН и ЗАО «Энергетические проекты» в МГУ им. М.В. Ломоносова разработана и изготовлена автономная учебно-демонстрационная энергоустановка «Фиал-1» с пиковой мощностью фотоэлектрических модулей 360 Вт, подготовлена программа ее опытной эксплуатации и лабораторных работ на ее основе. В связи с ростом интереса в стране к более широкому практическому использованию возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и актуальностью проблемы подготовки специалистов-практиков, аналоги созданной учебно-демонстрационной установки могли бы найти применение в различных организациях, ведущих подготовку специалистов в области ВИЭ.

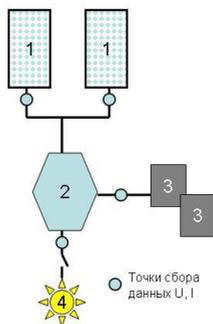


Рис. 1. Схема учебно-демонстрационной установки.

1 – фотоэлектрические модули, 2 – контроллер, 3 – аккумуляторные батареи

Состав учебно-демонстрационной установки

	Наименование	Количество	Производитель
1	Фотоэлектрический модуль MSW-180/90 (24) (двусторонний, КПД <sub>фронт</sub> =14,2%)	2	«Солнечный ветер»
2	Контроллер заряда Morningstar SunSaver SS-MPPT 15A 24 В	1	Morningstar
3	Аккумулятор свинцово-кислотный (Gel) Haze HZB12-230	2	Haze

В разработанной установке предусмотрено ручное сезонное регулирование угла наклона модуля к горизонту с механической фиксацией модулей на заданном угле.

Измерение потока солнечной радиации на поверхность модуля осуществляется с помощью пиранометра QMS101 с многоканальным аналого-цифровым преобразователем сигнала и программным обеспечением для сбора данных.

Система регистрации электрофизических данных основывается на блоке аналого-цифровых преобразователей LTR-1-4 фирмы LCard. Измерение текущих параметров осуществляется также стрелочными вольтметрами и амперметрами.

Обработка и визуализация данных осуществляется с помощью установленного на персональный компьютер программного обеспечения Powergraph v.3.0.

В качестве нагрузки постоянного тока использована система освещения малого исследовательского фотобиореактора (один светильник номинальной мощностью 26 Вт), используемого в экспериментальных работах по культивированию микроводорослей - перспективных продуцентов липидов [4].

Предполагается, что анализ данных о работе установки в течение относительно длительного периода (от нескольких месяцев до года) позволит оптимизировать инженерные методики расчета автономных осветительных систем, превратив их в реальный инструмент проектировщика, а внедрение курса лабораторных работ обеспечит повышение квалификации молодых специалистов в области прикладных вопросов фотоэнергетики.

Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-01186).

### **Литература**

- [1] Попель О.С., Фрид С.Е., Киселева С.В. и др. *Климатические данные для возобновляемой энергетики России (база климатических данных): Учебное пособие.* – М.: Изд-во МФТИ, 2009. 54 с.
- [2] Фортов В.Е., Попель О.С. Возобновляемые источники энергии для энергоснабжения потребителей России // *Энергетический вестник.* 2010. № 1(8). с. 9–28.
- [3] Гридасов М.В., Киселева С.В., Нефедова Л.В. и др. Разработка геоинформационной системы «Возобновляемые источники энергии России»: постановка задачи и выбор методов // *Теплоэнергетика.* 2011. № 11. с. 39–45.
- [4] Н.И.Чернова, Т.П.Коробкова, Н.В.Радомский и др. Использование способа двухстадийного культивирования в поиске перспективных штаммов микроводорослей для производства биотоплива// *Труды 8 –ой Межд.научно-техн.конф. «Энергообеспечение и энерго-сбережение в сельском хозяйстве»* Часть 4. ВИЭ. Местные энергоресурсы. Экология. – М.: ГНУ ВИЭСХ, 2012. с. 196–203

## СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ НА ГИБКИХ ПОДЛОЖКАХ

Г.М. Аблаев<sup>1,3</sup>, А.С. Абрамов<sup>1,2</sup>, Ю.К. Выграненко<sup>5</sup>, Д.В. Жилина<sup>1,4</sup>, А.В. Кукин<sup>2,4</sup>,  
В.С. Левицкий<sup>1,4</sup>, И.А. Няпшаев<sup>1</sup>, А.Ю. Сазонов<sup>5</sup>, А.В. Семенов<sup>2,4</sup>, М.З. Шварц<sup>1,2</sup>,  
Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, Санкт-Петербург

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

<sup>5</sup>Университет Уотерлу, Уотерлу, Канада.

эл. почта: [gani.ablay@gmail.com](mailto:gani.ablay@gmail.com)

Производство полимерных гибких подложек требует существенно меньше энергозатрат по сравнению с производством стекла, используемого в качестве подложек для солнечных модулей. Возможность использования при производстве солнечных модулей на гибких полимерных подложках метода «от ролика к ролику» (roll to roll method) позволяет еще больше снизить стоимость производства по сравнению с солнечными элементами, созданными на стекле.

Солнечные модули, сформированные на гибких полимерных подложках, имеют малую толщину и, соответственно, малый вес. Подобные солнечные батареи могут быть закреплены на предметах, имеющих сложную, не гладкую поверхность, в том числе и на одежде. Малый вес солнечных батарей на гибких подложках делают их привлекательными для энергообеспечения различных объектов, работающих в космическом пространстве.

Целью данной работы является получение солнечных модулей на гибкой полимерной подложке и оценка их характеристик.

Были изготовлены экспериментальные образцы солнечных модулей на гибкой пластиковой пленочной подложке  $10 \times 10 \text{ см}^2$ , которые затем были объединены в батарею, состоящую из 24 модулей. Каждый из модулей имеет 72 солнечные ячейки, сформированные в виде матрицы  $9 \times 8$ . Ячейки состоят из нижнего алюминиевого контактного слоя толщиной 150 нм, n-i-p структуры из a-Si:H (50 нм n-слой, 300 нм i-слой и 20 нм p-слой), и верхнего контактного слоя ZnO:Al толщиной около 90 нм. Ячейки соединены последовательно верхними алюминиевыми контактами.

Все слои фотопреобразующего каскада осаждаются методом PECVD с ВЧ-разрядом с применением масочной технологии.

Были измерены ВАХ для всех модулей при стандартном освещении AM1.5G от имитатора солнечного излучения и для батареи в натуральных условиях при освещенности  $960 \text{ Вт/м}^2$ .

Таким образом, впервые в России были изготовлены тонкопленочные солнечные модули на гибкой полимерной подложке.

# ПРОВЕДЕНИЕ ЦИКЛА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ НА БАЗЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ СПБГЭТУ «ЛЭТИ»

В.П. Афанасьев<sup>1</sup>, П.В. Афанасьев<sup>1</sup>, А.В. Бобыль<sup>2</sup>, В.Н. Гульков<sup>1</sup>, Д.В. Плешков<sup>1</sup>,  
Д.В. Скворцов<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург.

<sup>2</sup>ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

тел: (812) 234-3160, факс: (812) 346-2758, эл. почта: VPAfanasjev@mail.ru

Возобновляемая энергетика является одной из отраслей, которая активно развивается во всем мире. В наиболее развитых странах идет ее повсеместное внедрение. Это дает возможность уменьшать загрязнение атмосферы и делает человечество менее зависимым от ископаемых источников энергии. Солнечная иррадиация, на сегодняшний день, является одним из основных источников возобновляемой энергии, поэтому фотовольтаика, использующая экологически чистую и безопасную энергию Солнца, имеет огромный потенциал. Расширение числа солнечных электростанций требует создать условия для их кадрового обеспечения, причем подготовка кадров должна включать проведение практических занятий на объектах солнечной энергетики. В СПбГЭТУ запущена в строй солнечная электростанция мощностью 0,5 кВт, которую планируется широко использовать в учебном процессе.

Целью данной работы является разработка методических указаний к лабораторным работам по исследованию эффективности тонкопленочных солнечных модулей в условиях г. Санкт-Петербурга.

Методические указания включают описание состава лабораторного стенда (рис.1) и программных продуктов для проведения мониторинга солнечных модулей, а также описания лабораторных работ по исследованию эффективности работы тонкопленочных солнечных модулей.



Рис. 1. Состав лабораторного стенда и схема подключения оборудования

Солнечная энергия, преобразованная солнечными модулями в электрический ток (рис. 2), поступает на контроллер заряда. В данном устройстве реализованы функции слежения за точкой максимальной мощности на вольтамперной характеристике солнечного модуля. В зависимости от угла установки солнечные модули

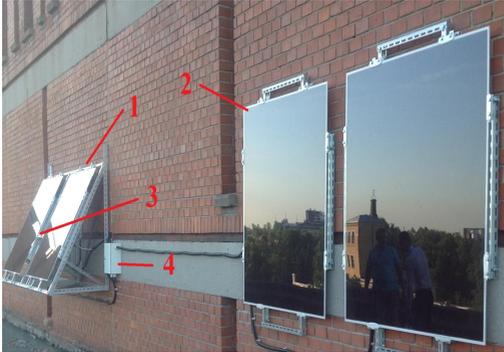


Рис.2. Часть лабораторного  
стенда с солнечными  
модулями, расположенная на крыше 5 корпуса:  
1, 2 – солнечные модули,; 3 – датчик солнечной  
радиации, 4 – шкаф коммутации

разделены на два канала, каждый из которых содержит по 2 модуля на канал, подключенных параллельно (рис. 2).

Контроллер заряда сам будет производить отключение нагрузки в момент, когда аккумуляторная батарея разрядится до определенного предела. Компоненты системы снабжены автоматическими

Рис.2. Часть лабораторного

На рис.3 приведен общий вид измерительного стенда.



Рис. 3. Измерительная часть лабораторного стенда : 1 – Консоль метеостанции, 2 – управляющий компьютер, 3 – 3Gмаршрутизатор, 4 – контроллеры заряда, 5 – щит управления, 6 –Параграф PL3, 7 – индикаторы работы нагрузки для первого и второго каналов соответственно, 8, 9, 10 – автоматические выключатели солнечных модулей, аккумуляторных батарей и нагрузки для первого и второго каналов, соответственно

В описании к лабораторным работам приведены основные сведения и методики исследований эффективности работы тонкопленочных солнечных модулей в зависимости от ориентации солнечных модулей, температуры и других внешних факторов. Указания предназначены для магистрантов, обучающихся по программе «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика», для бакалавров, обучающихся по профилю «Квантовая и оптическая электроника»,

## СИСТЕМЫ УДАЛЕННОГО МОНИТОРИНГА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Д.А. Андроников<sup>1,2</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>, Д.А. Малевский<sup>2</sup>, О.И. Шуткин<sup>3</sup>,  
В.В. Борячок<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. Иоффе», Санкт-Петербург;

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург;

<sup>3</sup>ООО «Хевел», Новочебоксарск;

<sup>4</sup>ООО «Авелар Солар Технолоджи», Москва.

*тел: (812) 240-4468, факс: (812) 240-4833, эл. почта: d.andronikov@hevelsolar.com*

В семи регионах Российской Федерации были установлены тестовые фотоэлектрические системы, включающие в состав два фотоэлектрических солнечных модуля, а также набор датчиков параметров окружающей среды.

Система мониторинга тестовых фотоэлектрических систем (ТФЭС) предназначена для проведения испытаний солнечных фотоэлектрических модулей (ФЭМ) в условиях реальной освещенности и климатических условий в 7-ми регионах Российской Федерации и долгосрочного мониторинга их фотоэлектрических параметров вместе с параметрами окружающей среды.

Система мониторинга ТФЭС разработана и изготовлена ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе», г. Санкт-Петербург ([www.tf-tc.ru](http://www.tf-tc.ru)) по заказу ООО «Хевел», г. Новочебоксарск ([www.hevelsolar.com](http://www.hevelsolar.com)).

Системы мониторинга ТФЭС размещены: в Физико-техническом Институте им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург (дата ввода в эксплуатацию 26.02.13), Уфимском Государственном Авиационном Техническом Университете, г. Уфа (17.04.13), Астраханском Государственном Университете, г. Астрахань (07.05.13), Институте Физики Дагестанского Научного Центра РАН, г. Махачкала (30.05.13), Северо-Восточном Федеральном Университете, г. Якутск (21.06.2013), ООО «Интех», г. Владивосток (26.06.2013) и Горно-Алтайском Государственном Университете, г. Горно-Алтайск (13.07.13). Регионы размещения ТФЭС являются приоритетными с точки зрения последующего размещения солнечных энергоустановок. Особый интерес представляет мониторинг функционирования ФЭМ в условиях экстремального климата: так, в г. Якутск температура в зимний период достигает  $-60^{\circ}\text{C}$ , для г. Владивосток характерна высокая влажность с большим содержанием морской соли в атмосфере. Размещение систем мониторинга на территории заведений высшего профессионального образования позволяет помимо получения информации о характеристиках фотоэлектрических модулей также предоставить доступ студентам к реально функционирующей энергоустановке на основе солнечных модулей с возможностью постоянного контроля ее эксплуатационных параметров.

Объектами мониторинга являются два фотоэлектрических модуля, изготовленных по различным технологиям. Основной объект мониторинга – тонкопленочный фотоэлектрический модуль Pratas Luce, являющийся прототипом солнечных модулей, выпуск которых будет налажен на производственном предприятии ООО «Хевел». Для сравнения характеристик в реальных условиях был выбран фотоэлектрический модуль TCM-210SB научно-производственного предприятия ЗАО

«Телеком-СТВ», г. Зеленоград, собранный из пластин кристаллического кремния по технологии фирмы Sun Power, обеспечивающей максимальный коэффициент преобразования световой энергии в электрическую (КПД), среди фотоэлектрических модулей на основе пластин кристаллического кремния. Основные эксплуатационные характеристики фотоэлектрических модулей обоих типов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Основные эксплуатационные характеристики фотоэлектрических модулей Pramac Luce и TCM-210SB

Параметр	<b>Pramac Luce (ООО «Хевел»)</b>	<b>TCM-210SB (ЗАО «Телеком-СТВ»)</b>
<b>Номинальная мощность</b>	<b>125 Вт</b>	<b>223 Вт</b>
Напряжение холостого хода	71 В	44 В
Рабочее напряжение	56 В	38 В
Рабочий ток	2,23 А	5,87 А
<b>КПД</b>	<b>8,74%</b>	<b>17,34%</b>
Площадь поверхности	1,43 м <sup>2</sup>	1,286 м <sup>2</sup>
Масса	20 кг	15 кг

Система регистрации данных построена на базе электронного регистратора, который обеспечивает круглосуточный сбор и хранение данных, а также обеспечивает доступ к ним посредством подключения к сети Internet. Отбор энергии от фотоэлектрического модуля обеспечивается системой, состоящей из контроллера заряда с удержанием точки максимальной мощности ФЭМ, аккумулятора и электрической нагрузки. Система позволяет производить круглогодичное измерение характеристик фотоэлектрических модулей, работающих в естественных условиях, а также параметров окружающей среды:

- вырабатываемый ток и напряжение в точке оптимальной мощности двух фотоэлектрических модулей.
- вырабатываемая электрическая мощность.
- температура на тыльной поверхности фотоэлектрических модулей.
- уровень солнечной иррадиации, измеренной кремниевым фотоприемником, работающим в режиме короткого замыкания в плоскости исследуемых фотоэлектрических модулей
- температура окружающей среды
- скорость и направление ветра.

Системы мониторинга ТФЭС позволят получить уникальный набор данных о функционировании ФЭМ, различной конструкции, а также параметров окружающей среды в условиях реального российского климата, в том числе в точках с экстремальными условиями эксплуатации.

## Авторский указатель

- Barsukov V. 141  
Khomenko V. 141  
Manukyan Khachatur V. 14  
Mukasyan Alexander S. 14  
Novruzov Vagif 256  
Rouvimov Sergei 14  
Schorr S. 212
- А**бдуев А.Х. 219  
Абдуллин Х.А. 216  
Аблаев Г.М. 220, 245, 277  
Аболмасов С.Н. 245  
Аботурова Н.В. 191  
Абрамов А.С. 245, 277  
Аваков В.Б. 28, 30, 44  
Агафонкина М.О. 28  
Агафонов Д.В. 43, 148, 167  
Агупов В.В. 177  
Адилов Ш.Р. 216  
Алдошин С.М. 21  
Алешин А.Н. 199  
Алиев С.Б. 125  
Андреев А.А. 240  
Андреев В.М. 231, 238, 240  
Андреева Н.П. 28  
Андроников Д.А. 245, 280  
Антипов Е.В. 114  
Антонов Б. Д. 57  
Апостолова Р.Д. 168  
Артемов В.И. 82  
Асваров А.Ш. 219  
Астахов М.В. 193  
Астрова Е.В. 127, 227  
Атаев М.Б. 146  
Афанасьев А.Ю. 251.  
Афанасьев В.П. 247, 249, 251, 278  
Афанасьев П.В. 278  
Ахмедов А.К. 219
- Бабкин В.И. 21  
Багрянцева И.Н. 136  
Барсуков В.З. 40  
Бежок В.С. 52  
Беззубов С.И. 222  
Бекетаева Л.А. 30, 44  
Белоплицкий А.В. 225
- Бельмесов А.А. 95  
Беляев С.С. 264  
Боброва Ю.И. 66  
Бобыль А.В. 75, 167, 254, 271, 278  
Богданов Д.А. 254  
Богдановская В.А. 30, 44  
Богомолова А.С. 12  
Борячок В.В. 280  
Босяченко А.А. 189  
Бочарников М.С. 82  
Бринк И.Ю. 117  
Брюзгин Е.В. 139  
Булюкина В.А. 115, 150  
Бурковский Е.В. 30
- Валиев А.В. 27  
Варганов В.Б. 86  
Василевский А.М. 253.  
Васильев А.И. 243  
Васильев С.В. 137  
Введенский А.В. 66, 229  
Вовкотруб Э.Г. 54  
Володин А.А. 78, 80  
Воронков В.Б. 127  
Воронов В.А. 132, 173, 182  
Воротынцев М.А. 209  
Выграненко Ю.К. 277
- Габдерахманова Т.С. 275  
Гавриленко А.Н. 212  
Галимзянов Р.Р. 193  
Галин М.З. 59  
Галкин В.В. 112  
Галперин В.А. 110, 173  
Гафуров М.М. 146  
Герасимова Е.В. 12, 95  
Гильдерман В.К. 57  
Глебова Н.В. 61  
Глоба Н.И. 104, 129, 142, 185  
Горбатовский Г.А. 254  
Горелов В.П. 31, 53  
Городец М.И. 146  
Горохов М.В. 184  
Горшков В.С. 102, 177  
Гофман В.Г. 166  
Гребенщикова Е.А. 238  
Гридина Н.А. 152

- Гринько В.В. 36  
 Громов Д.Г. 173  
 Груздев А.И. 262  
 Грушевская С.Н. 229  
 Грызлов Д.Ю. 175  
 Губин С.П. 132, 182  
 Гудовских А.С. 205, 233, 235  
 Гульков В.Н. 278  
 Гуревич С.А. 184, 268  
 Гусаров В.В. 46  
 Гусев А.Л. 70  
 Гусев В.Н. 137  
 Гусев О.Б. 225  
 Гутерман В.Е. 88
- Давыдова Е.С. 194  
 Данилов В.Г. 245  
 Девилье Ш. 209  
 Денис Р.В. 78, 80  
 Дмитриев А. 35  
 Дмитриев А.П. 225  
 Дмитриев Д.С. 43  
 Добровольсий Ю.А. 12, 21, 27, 91,  
 93, 95, 96, 116
- Долженко В.Д. 222  
 Долматов В.С. 50  
 Дрожжин О.А. 114  
 Дубасова В.С. 191  
 Дубков С.В. 173  
 Дубровский А.Р. 50  
 Дыбцев Д.Н. 125  
 Дьянкова Н.Я. 60
- Евстигнеева М.А. 152  
 Евщик Е.Ю. 116  
 Егоров Ф.С. 249  
 Елисеев Д.С. 229  
 Емцев К.В. 236, 245  
 Епифанов А.В. 90  
 Епифанов В.Д. 90  
 Еременко М.В. 211  
 Ермаков А.Н. 189  
 Ершенко Е.М. 167, 271  
 Ефимов Ю.В. 253
- Жарова Ю.А. 127, 227  
 Жданов В.В. 264  
 Жилина Д.В. 220, 277
- Загребельный О.А. 151  
 Загудаева Н.М. 44
- Зайцев С.И. 275  
 Залесский В.Б. 202  
 Звягинцева А.В. 25, 37, 38, 68  
 Зеленина Н.К. 268  
 Земзюлин Д.С. 216
- Иваницкий Б.А. 28, 30, 44  
 Иванищев А.В. 115, 124, 150  
 Иванов А.Л. 156  
 Иванов В.А. 120  
 Иванов Г.А. 271  
 Иванов М.В. 120  
 Иванова А.Г. 151  
 Иванов-Шиц А.К. 59.  
 Иванчев С.С. 9  
 Ильинская Н.Д. 238  
 Илюшин Г.Д. 59
- Казанский Л.П. 28  
 Калашник А.Т. 193  
 Калашнова А.В. 131, 162  
 Калиновский В.С. 231, 238, 240  
 Кантемиров Д.В. 27  
 Капустин А.В. 28, 30, 44  
 Карасева Е.В. 154, 156  
 Каргопольцев В.А. 21  
 Каташинский А.С. 40  
 Кашкул И.Н. 253  
 Каюмов Р.Р. 96  
 Кедринский И.А. 108  
 Келлерман Д.Г. 102  
 Кириллов С.А. 106, 121, 146  
 Киселев Ю.М. 222  
 Киселева С.В. 259, 275  
 Кицюк Е.П. 110  
 Климонт А.А. 193  
 Коваленко К.А. 125  
 Коган В.А. 223  
 Когновицкий С.О. 202  
 Кожевин В.М. 184  
 Колосницын В.С. 16, 154, 156, 158  
 Колчина Л.М. 59  
 Компан М.Е. 166  
 Конев Д.В. 209  
 Коноплев Г.А. 247, 251, 253  
 Контрош Е.В. 238  
 Коньков О.И. 75, 184  
 Корзун Б.В. 212  
 Корнилов Д.Ю. 132, 182  
 Королёв К.А. 139  
 Корчагин О.В. 28, 30

- Косарев А.И. 220  
 Косилов В.В. 106  
 Косова Н.В. 18, 134, 135  
 Кочаков В.Д. 243  
 Кравченко Т.А. 187, 189  
 Краснова Е.С. 132  
 Кречетов И.С. 193  
 Кублановский В.С. 142  
 Кудряшов Д.А. 229, 236  
 Кудряшов С.А. 235, 254  
 Кузенков Ю.А. 28  
 Кузнецов С.А. 50  
 Кузнецов Ю.И. 28  
 Кузов А.В. 30, 44  
 Кузьмин А.В. 31, 53  
 Кузьмина Е.В. 154, 156, 158  
 Кукин А.В. 220, 236, 245, 249, 277  
 Кукло Л.И. 56  
 Кулова Т.Л. 19, 101, 110, 137  
 Кумеков С.Е. 22, 216  
 Куриганова А.Б. 117
- Ландграф И.К. 28, 30, 44  
 Ланина Е.В. 112  
 Лапин Н.В. 36, 52, 60  
 Лебедев А.В. 27  
 Лебедев Е.А. 173  
 Лёвин Р.В. 231  
 Левицкий В.С. 277  
 Левченко А.В. 27, 95  
 Леонтьева Д.В. 117  
 Лизгина К.В. 209  
 Литвинов Ю.В. 70, 163  
 Лихницкий К.В. 40  
 Лобинский А.А. 179  
 Ломанова Н.А. 46  
 Лутовац М. 71  
 Луценко Е.В. 202  
 Лысков Н.В. 59
- Мазо Г.Н. 59  
 Малевская А.В. 238  
 Малевский Д.А. 280  
 Малышкин В.Г. 166  
 Маркеев А.М. 173  
 Матейшина Ю.Г. 180  
 Матухин В.Л. 212  
 Махонина Е.В. 108  
 Медведев Б.С. 152  
 Мездрогина М.М. 211  
 Мельникова Н.А. 42
- Мещерских А.Н. 53  
 Микрюкова М.А. 43  
 Минко К.Б. 82  
 Мироненко А.А. 101, 137  
 Михейкина Е.Б. 88  
 Модестов А.Д. 44  
 Морозов А.Н. 38  
 Морозов И.А. 233  
 Морозова Н.Б. 66  
 Мочалов С.Э. 154, 158  
 Мурын И.В. 42, 56
- Навроцкий А.В. 139  
 Нагурянская Ю.Н. 48  
 Налбандян В.Б. 152  
 Наумов В.В. 137  
 Неизвестная С.В. 48  
 Нефедкин С.И. 12  
 Нечитайлов А.А. 61  
 Никитенко В.Н. 142  
 Никитин С.Е. 75  
 Николенко А.Ф. 191  
 Никольская Н.Ф. 118  
 Нишиде Х. 139  
 Новаков И.А. 139  
 Новиков Г.Ф. 207  
 Новикова К.С. 117  
 Новикова С.А. 19  
 Новитович О. 165  
 Новомлинский И.Н. 88  
 Няпшаев И.А. 236, 277
- Олейник С.В. 28  
 Орехов Д.Л. 245, 247, 251
- Павлов В.И. 12, 27  
 Пакальнис В.В. 148  
 Пантюхина М.И. 131, 162  
 Пар И.Т. 275  
 Парфеньев А.В. 127  
 Первов В.С. 108  
 Пешков А.Ф. 191  
 Плаксин С.В. 131  
 Плешков Д.В. 278  
 Погосян М.А. 21  
 Подгорнова О.А. 135  
 Подугольников В.Р. 134  
 Покровский П.В. 240  
 Полякова Н.В. 118  
 Пономарева В.Г. 125, 136  
 Попель О.С. 259, 275

- Постнов А.Ю. 48  
 Постнов В.Н. 42  
 Постнов Д.В. 42  
 Потапенко А.В. 121  
 Присяжный В.Д. 129  
 Пушик О.Б. 185  
 Пушный Б.В. 231
- Радина М.В. 44  
 Редька Д.Н. 249  
 Романова В.О. 121, 124  
 Романова И.В. 106  
 Рудый А.С.99, 137  
 Румянцев В.Д. 2319  
 Русакова В.С. 19  
 Русаковский Д.Е. 139  
 Рустомова Е.Г. 132, 182  
 Рыкованов А.С. 264  
 Рычагов А.Ю. 175
- Сазонов А.Ю. 277  
 Сальников В.В. 54  
 Сангинов Е.А. 91, 96, 116  
 Сатаров А.А. 43  
 Саяпин А.П. 266  
 Свистунова О.С. 42  
 Селиванов О.Д. 21, 27  
 Семенов А.В. 245, 251, 277  
 Семенова А.С. 102  
 Семерухин М.Ю. 220, 236  
 Сирос В.А. 104  
 Скворцов Д.В. 278  
 Скундин А.М. 19, 101, 110, 137  
 Смирнов А.В. 243  
 Смирнова Н.В. 117  
 Соболев В.Р. 212  
 Соколов Е.В. 253  
 Солодилов Д.А. 86  
 Соляникова А.С. 187  
 Сон В.Б. 78  
 Соснин Д.В. 236  
 Станкевич М.М. 44  
 Стаханова С.В. 193  
 Стенина И.А. 19  
 Сторожилова Д.А. 114  
 Строева А.Ю. 31
- Такахаши К.139  
 Тарасевич М.Р.28, 30, 44, 194  
 Тарасенко А.Б. 259, 275  
 Тарасов Б.П. 10, 78, 80, 82
- Терентьева В.Н. 251  
 Теруков Е.И. 75,167, 184, 201,  
 204, 211, 216, 220, 225, 236, 240,  
 245, 247, 249, 251, 271, 278, 280  
 Тербукова Е.Е. 214, 236, 253  
 Тимофеев С.В. 75  
 Титов В.Ф. 275  
 Ткачева Т.С. 259  
 Токарева И.А. 64, 71, 73  
 Толмачев В.А. 127  
 Толстой В.П. 56, 179  
 Томасов А.А. 184, 268  
 Трапезникова И.Н. 75  
 Третьяков Д.О. 146  
 Трипачев О.В. 28  
 Трофимец И.Н. 33, 165  
 Трошин С.В. 251  
 Трунов А.М. 144  
 Тусеева Е.К. 110
- Уваров Н.Ф. 180  
 Укше А.Е. 96  
 Улин В.П. 227  
 Улихин А.С. 180  
 Ушаков А.В. 115, 124, 150, 152
- Фатеев С.А. 118  
 Федин В.П. 125  
 Федотов С.С. 114  
 Фурсиков П.В. 78, 84
- Хасанова Н.Р. 114  
 Хечинашвили А.А. 160  
 Холичев О.В. 12  
 Хоменко В.Г. 40
- Цатурян А.А.223
- Чайка М.Ю. 177, 187, 189  
 Чаркин О.П. 84  
 Черникова А.Г. 173  
 Чернухин С.И. 106, 121  
 Чудинов Е.А. 108  
 Чупахин А.П. 125  
 Чупров П.Н.182  
 Чуриков А.В. 115, 124, 150, 152  
 Чурилов А.Б. 137
- Шалимов Д.Л. 73

Шалимов Ю.Н. 33, 64, 68, 70, 71,  
73, 90, 163, 165  
Шварц М.З. 220, 277  
Шеина Л.В. 156  
Шельдешов Н.В. 112.  
Шембель Е.М. 168  
Шилова О.А. 151  
Шматок Ю.В. 129, 142  
Шмыглева Л.В. 91, 93, 96  
Шурыгин П.К. 273  
Шуткин О.И. 280  
Шутова Е.С. 125

Щелканова М.С. 162  
Щербаков И.Н. 223

Явсин Д.А. 184  
Яненко Ю.Б. 82  
Ярмоленко О.В. 123  
Ярославцев А.Б. 19  
Ярославцев С.А. 19  
Яртысь В.А. 78, 80  
Яссиевич И.Н. 225  
Ясюченя Я.С. 173

## Оглавление

### ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

Успехи и проблемы в разработке, совершенствовании и внедрении топливных элементов на полимерных протонопроводящих мембранах	
С.С. Иванчев.....	9
Водородное аккумулирование энергии для возобновляемой энергетики	
Б.П. Тарасов.....	10
Исследование твердополимерных топливных элементов с электродами на основе вакуумных каталитических черной платины	
С.И. Нефедкин, О.В. Холичев, В.И. Павлов, А.С. Богомолова, Е.В. Герасимова, Ю.А. Добровольский.....	12
Transmission Electron Microscopy of nano-materials produced by combustion synthesis for energy applications	
Sergei Rouvimov, Khachatur V. Manukyan, and Alexander S. Mukasyan.....	14
Перспективы развития литий ионных и литиевых аккумуляторов в контексте мобильных и стационарных применений	
В.С. Колосницын.....	16
Новые наноструктурированные композиционные катодные материалы для ЛИА	
Н.В. Косова.....	18
Наноразмерные катодные материалы на основе FePO <sub>4</sub> , содержащего двухвалентные металлы	
Т.Л. Кулова, С.А. Новикова, В.С. Русакова, А.М. Скундин, И.А. Стенина, С.А. Ярославцев, А.Б. Ярославцев.....	19
Энергетические установки для авиации на основе электрохимических генераторов	
В.А. Каргопольцев, Ю.А. Добровольский, О.Д. Селиванов, С.М. Алдошин, М.А. Погосян, В.И. Бабкин.....	21

### Секция А. ВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Структурные особенности электрохимических систем для аккумулирования водорода	
А.В. Звягинцева.....	25
Топливные элементы для беспилотных летательных аппаратов	
Ю.А. Добровольский, А.В. Валиев, Д.В. Кантемиров, А.В. Левченко, О.Д. Селиванов, В.И. Павлов, А.В. Лебедев.....	27
Металлические биполярные пластины и их коррозионная защита в условиях работы низкотемпературного топливного элемента с твердым полимерным электролитом	
В.Б. Аваков, М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева, Б.А. Иваницкий, А.В. Капустин, Л.П. Казанский, О.В. Корчагин, Ю.А. Кузенков, Ю.И. Кузнецов, И.К. Ландграф, С.В. Олейник, М.Р. Тарасевич, О.В. Трипачев.....	28
Сравнительные характеристики полимерных электролитов МФ-4СК и Nafion для низкотемпературных водородо-воздушных топливных элементов	
В.Б. Аваков, Л.А. Бекетаева, В.А. Богдановская, Е.В. Бурковский, Б.А. Иваницкий, А.В. Капустин, О.В. Корчагин, А.В. Кузов, И.К. Ландграф, М.Р. Тарасевич.....	30
Протонопроводящие оксиды на основе LaScO <sub>3</sub> в тонкопленочном и керамическом состоянии	
А.В. Кузьмин, А.Ю. Строева, В.П. Горелов.....	31
Применение элементов водородной энергетики в возобновляемых источниках энергии	
И.Н. Трофимец, Ю.Н. Шалимов.....	33

Пожаровзрывобезопасность газообразного и жидкого водорода	
А.Л. Дмитриев.....	35
Кинетика низкотемпературного реформинга этанола в микроканальном реакторе	
В.В.Гринько, Н.В.Лапин.....	36
Термическая устойчивость дефектов металлических структур в системах аккумулярования водорода	
А.В.Звягинцева.....	37
Температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия из электрохимических Ni - In композитов	
А.В.Звягинцева, А.Н. Морозов.....	38
Эффективные и доступные композитные катализаторы восстановления кислорода в водных средах	
В.Г. Хоменко, В.З. Барсуков, К.В. Лихницкий, А.С. Каташинский.....	40
Композиционные твердые электролиты на основе Нафiona и аэросила, модифицированного ароматическими сульфогруппами	
Н.А. Мельникова, В.Н. Постнов, Д.В. Постнов, О.С. Свистунова, И.В. Мурин.....	42
Изучение свойств неводных растворителей для ХИТ путем измерения теплоты смачивания ими углеродных материалов	
Д.С.Дмитриев, А.А.Сатаров, М.А.Микрюкова, Д.В.Агафонов.....	43
Структурные, электрохимические и физико-химические факторы стабильного функционирования топливных элементов с протонпроводящим полимерным электролитом	
В.Б. Аваков, Л.А. Бекетаева, В.А. Богдановская, Н.М. Загудаева, Б.А. Иваницкий, А.В. Капустин, А.В. Кузов, И.К. Ландграф, А.Д. Модестов, М.В. Радина, М.М. Станкевич, М.Р. Тарасевич.....	45
Механизм образования нанокристаллов в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Н.А.Ломанова, В.В.Гусаров.....	46
Получение биодизельного топлива с использованием мезопористых алюмосиликатных катализаторов	
С. В. Неизвестная, А. Ю. Постнов, Ю. Н. Нагурянская.....	48
Каталитические системы на основе полукарбида молибдена и двойных карбидов молибдена для реакции паровой конверсии монооксида углерода	
С.А. Кузнецов, В.С. Долматов, А.Р. Дубровский.....	50
Кинетика низкотемпературного реформинга этанола на катализаторах Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO	
В.С.Бежок, Н.В.Лапин.....	52
Твердые электролиты $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$	
А.Н. Мещерских, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов.....	53
Изучение микроструктуры электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ методами рамановской и импеданс спектроскопии	
В.В.Сальников, Э.Г.Вовкотруб.....	54
Синтез методом ионного наслаивания на поверхности мембран МФ-4СК слоев нанокompозитов $\text{ZrO}_{2-x}\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{CeO}_{2-x}\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и исследование их свойств	
Л.И. Кукло, В.П. Толстой, И.В. Мурин.....	56
Электропроводность и коэффициент термического линейного расширения $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$	
В.К Гильдерман, Б.Д. Антонов.....	57
Компьютерное моделирование свойств купратов $\text{Ln}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{6,11}$ (Ln = La, Pr, Nd)	
М.З. Галин, Л.М. Колчина, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, А.К. Иванов-Шиц, Г.Д. Илюшин.....	59

Получение водорода при гидролизе амминборана в присутствии оксидов переходных металлов	
Н.Я. Дьянкова, Н.В. Лапин.....	60
Механизм влияния хинонных групп на катодную реакцию в кислородно-водородных топливных элементах	
А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова.....	61
Технологии получения металлических структур для хранения водорода Ю.Н. Шалимов, И.А. Токарева.....	62
Внедрение и эмиссия атомарного водорода на сплавах систем Cu-Pd и Ag-Pd	
Ю.И. Боброва, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский.....	66
Водород в электролитических металлах и сплавах	
А.В. Звягинцева, Ю.Н. Шалимов.....	68
Инициирование процессов выделения водорода при электрохимическом разложении воды	
Ю.Н. Шалимов, А.Л. Гусев, Ю.В. Литвинов.....	70
Магнитометрические исследования гидридов алюминия	
М.Лутовац, И.А. Токарева, Ю.Н. Шалимов.....	71
Использование метода внутреннего трения для изучения процессов взаимодействия металлов с водородом	
Д.Л.Шалимов, И.А. Токарева, Ю.Н. Шалимов.....	73
Измерение микроколичеств Ti и SiO <sub>2</sub> на поверхности кремния с помощью их растворения во фтористоводородной кислоте и анализа растворов в потенциметрических ячейках на основе перфторированных мембран	
С.Е. Никитин, О.И. Коньков, А.В. Бобьль, Е.И. Теруков, С.В. Тимофеев, И.Н. Трапезникова.....	75
Водородсорбционные характеристики интерметаллических соединений La <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Ni <sub>3</sub> и La <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Ni <sub>7</sub>	
Б.П. Тарасов, П.В. Фурсиков, В.Б. Сон, А.А. Володин, Р.В. Денис, В.А. Яртыс.....	78
Наноматериалы на основе магния для высокоэффективных NiMH аккумуляторов	
Б.П. Тарасов, А.А. Володин, Р.В. Денис, В.А. Яртыс.....	80
Разработка металлгидридных термосорбционных компрессоров с интенсификацией процессов теплообмена	
М.С. Бочарников, К.Б. Минко, В.И. Артемов, Ю.Б. Яненко, Б.П. Тарасов.....	82
Особенности взаимодействия с водородом наноструктурированных сплавов и кластеров на основе легких металлов	
П.В. Фурсиков, О.П. Чаркин.....	84
Генераторы водорода на основе боргидрида натрия для малых БПЛА	
В.Б. Варганов, Д.А. Солодилов.....	86
Получение композиционных платиновых электрокаталитических материалов на смешанном углеродно-оксидном носителе	
И.Н. Новомлинский, Е.Б. Михайкина, В.Е. Гутерман.....	88
Водород в установках микробиологической очистки сточных вод	
А.В.Епифанов, В.Д.Епифанов, Ю.Н.Шалимов.....	90
Проводимость кристаллогидратов каликсаренов	
Л.В. Шмыглева, Е.А. Сангинов, Ю.А. Добровольский.....	91
Влияние состава производных фуллерена C <sub>60</sub> на их протонную проводимость	
Л.В. Шмыглева, Ю.А. Добровольский.....	93

Сравнение различных типов катодных электрокатализаторов для топливных элементов	
А.А.Бельмесов, А.В.Левченко, Е.В.Герасимова, Ю.А.Добровольский.....	95
Проводимость перфторированных мембран Нафион, допированных неорганическими кислотами	
Р.Р. Каюмов, Л.В. Шмыглева, Е.А. Сангинов, А.Е. Укше, Ю.А. Добровольский.....	96

## Секция В. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Перспективы использования кремнийсодержащих композитов в литий-ионных аккумуляторах	
Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, А.А. Мироненко, А.С. Рудый.....	101
Критерии качества электродных материалов: $\text{LiCoO}_2$	
В.С. Горшков, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман.....	102
Использование соль-сольватных электролитов для повышения эксплуатационных характеристик природного пирита в процессе гальваностатического циклирования	
Н.И. Глоба, В.А. Сирош.....	104
Наноразмерный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности	
В.В. Косилов, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов.....	106
Ионная проводимость электродных материалов литий-ионных аккумуляторов	
И.А. Кедринский, Е.А. Чудинов, Е.В. Махонина, В.С. Первов.....	108
Закономерности деградации кремниевых электродов при циклировании	
В.А. Галперин, Е.П. Кицюк, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Е.К. Тусеева.....	110
Зависимость внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора от структурных параметров положительного электрода	
В.В. Галкин, Е.В. Ланина, Н.В. Шельдешов.....	112
Катодные материалы для ЛИА на основе фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Co, Mn, Fe)	
Н.Р. Хасанова, О.А. Дрожжин, Д.А. Сторожилова, С.С. Федотов, Е.В. Антипов.....	114
Разработка композитного электродного материала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой НАСИКОН: влияние состава, замещения, условий синтеза	
А.В. Ушаков, В.А. Булюкина, А.В. Иванищев, А.В. Чуриков.....	115
Литий - ионпроводящие материалы на основе перфторированных сульфокатионитных мембран	
Ю.А. Добровольский, Е.А. Сангинов, Е.Ю. Евщик.....	116
Нестационарный электролиз: перспективы получения композиционных материалов для электрохимической энергетики	
Н.В. Смирнова, А.Б. Куриганова, Д.В. Леонтьева, К.С. Новикова, И.Ю. Бринк.....	117
Эффективность литий-фторуглеродных источников тока в условиях интенсивного разряда	
С.А.Фатеев, Н.Ф.Никольская, Н.В.Полякова.....	118
Алгоритмы расчета литий-ионных аккумуляторов и влияние характеристик материалов на характеристики аккумулятора в целом	
М.В. Иванов, В.А. Иванов.....	118
Наноразмерные шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности	
А.В. Потапенко, И.В. Романова, С.И. Чернухин, С.А. Кириллов.....	121

Различные аспекты влияния наночастиц неорганических оксидов на свойства электродов в литиевых электрохимических системах	
О.В. Ярмоленко.....	123
Сравнительное исследование электродиффузии лития в электродных материалах для литий-ионного аккумулятора	
А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, В.О. Романова, А.В. Ушаков.....	124
Новые протонные проводники с матрицей из пористых координационных полимеров	
В.Г. Пономарева, К.А. Коваленко, Д.Н.Дыбцев, А.П. Чупахин, Е.С. Шутова, С.Б. Алиев, В.П. Федин.....	125
Новая архитектура кремниевых анодов для Li - ионных аккумуляторов	
А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, В.Б. Воронков.....	127
Использование микроволнового излучения для синтеза катодных материалов на основе литированных оксидов	
Ю.В. Шматок, Н.И. Глоба, В.Д. Присяжный.....	129
Оптимизация методики синтеза метацирконата лития $Li_{2+x}ZrO_{3+x/2}$ и изучение его физико-химических свойств	
А.В. Калашнова, М.И. Пантюхина, С.В. Плаксин.....	131
Core/shell (ядро-оболочка) наночастицы LNMCO/C для литий-ионных аккумуляторов	
В.А. Воронов, Д.Ю. Корнилов, С.П. Губин, Е.С. Краснова, Е.Г. Рустомова.....	132
$Na_{2-x}Li_xFePO_4F$ ( $0,5 < x < 1,4$ ) – новые катодные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов	
В.Р. Подугольников, Н.В. Косова.....	134
Влияние замещения $Co^{2+}/Fe^{2+}$ на структуру и электрохимические свойства $LiCoPO_4$	
О.А. Подгорнова, Н.В. Косова.....	135
Исследование фазового состава и проводимости смешанных соединений $(MH_2PO_4)_{1-x}(CsHSO_4)_x$ (M=Cs, K)	
И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарева.....	136
Технологические особенности изготовления тонкопленочных анодов литий-ионных аккумуляторов на основе кремнийсодержащих композитных структур	
С. В. Васильев, В. Н. Гусев, Т. Л. Кулова, А. А. Мироненко, В. В. Наумов, А.С. Рудый, А. М. Скундин, А. Б. Чурилов.....	137
Химическое модифицирование поверхности оксида индия-олова привитыми радикал-содержащими полимерами для создания катод-активных	
К.А. Королёв, Д.Е. Русаковский, К. Такахаши, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков, Х. Нишиде.....	139
Effect of particles size and surface chemistry of graphite on electrochemical behavior of lithium-ion battery anodes based on PVDF	
V. Khomenko, V. Barsukov.....	141
Аноды ЛИА, включающие сплавы олово-никель полученные методом электролиза из водных растворов	
Н.И.Глоба, В.С.Кублановский, Ю.В.Шматок, В.Н. Никитенко.....	142
Электровосстановление кислорода на Pt электродах как электрохимический процесс с гетерогенной химической реакцией	
А.М. Трунов.....	144
Строение растворов электролитов литий-ионных источников тока на основе диметилсульфоксида, пропиленкарбоната и диметилкарбоната	
М.М. Гафуров, М.Б. Атаев, М.И. Горобец, Д.О. Третьяков, С.А. Кириллов.....	146
Расплав–твердофазный синтез смешанных оксидов и оценка их электрохимических характеристик	
В.В. Пакальнис, Д.В. Агафонов.....	148

Перспективные материалы системы $\text{LiFePO}_4 - \text{LiMnPO}_4$ для литий-ионного аккумулятора: оптимизация состава и особенности электрохимического поведения	
В.А. Булокина, А.В. Чуриков, А.В. Иванищев, А.В. Ушаков.....	150
Физико-химические процессы на границе электрод/электролит, влияющие на саморазряд псевдоконденсатора	
О.А. Загребельный, А.Г. Иванова, О.А. Шилова.....	151
Кристаллические структуры и электрохимическое поведение трёх ортотеллуридов лития-никеля	
М.А. Евстигнеева, А.В. Ушаков, В.Б. Налбандян, Н.А. Гридина, Б.С. Медведев, А.В. Чуриков.....	152
Влияние молекулярного строения и физико-химических свойств растворителей на растворимость полисульфидов лития и характеристики литий-серных аккумуляторов	
В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева.....	154
О роли электролита в литий-серных аккумуляторах	
В.С. Колосницын, Е.В. Карасева, Е.В. Кузьмина, Л.В. Шеина, А.Л. Иванов, С.Э. Мочалов.....	156
О проблемах измерения внутреннего сопротивления литиевых источников тока	
В.С. Колосницын, Е.В. Кузьмина, С.Э. Мочалов.....	158
Проблемы разработки микропроцессорной системы контроля и управления литий-ионной аккумуляторной батареей на отечественной элементной базе	
А.А. Хечинашвили.....	160
Создание новых функциональных материалов на основе твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{V}_x\text{O}_6$ и литий-ванадиевых бронз для химических источников тока	
М.С. Щелканова, М.И. Пантюхина, А.В. Калашнова.....	162
Электрохимическое формирование пористых электродов из сплава Al-B для аккумулярования водорода	
Ю.В. Литвинов, Ю.Н. Шалимов.....	163
Электродные материалы для водородных аккумуляторов	
О. Новитович, И.Н. Трофимец, Ю.Н. Шалимов.....	165
Импеданс критических явлений при электроосмотическом течении электролита	
М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, В.Г. Гоффман.....	166
Исследование емкостных и диффузионных характеристик $\text{LiFePO}_4$	
Е.М. Ершенко, Д.В. Агафонов А.В.Бобыль, Е.И. Теруков.....	167
Особенности электрохимического поведения углеродных материалов, определяемые их полупроводниковыми свойствами А.Ю. Рычагов, Д.Ю. Грызлов.....	175
Композитные электроды электрохимических конденсаторов	
М.Ю. Чайка, В.С. Горшков, В.В. Агупов.....	177

### Секция С. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ

Влияние размерных параметров композита углеродные нанотрубки/оксид металла на емкостные характеристики псевдоконденсатора на его основе	
Д.Г. Громов, Е.А. Лебедев, С.В. Дубков, Я.С. Ясюченя, В.А. Галперин, В.А. Воронов, А.М. Маркеев, А.Г. Черникова.....	173
Особенности электрохимического поведения углеродных материалов, определяемые их полупроводниковыми свойствами А.Ю. Рычагов, Д.Ю. Грызлов.....	175
Композитные электроды электрохимических конденсаторов	
М.Ю. Чайка, В.С. Горшков, В.В. Агупов.....	177

Электроды сурперконденсаторов с эффектом псевдо емкости на основе нанослоев $\text{NiAl}(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoAl}(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , синтезированных методом ионного наплаивания А.А. Лобинский, В.П. Толстой.....	179
Электродные материалы и твердые электролиты для твердотельных суперконденсаторов (ионисторов) Н.Ф. Уваров, Ю.Г. Матейшина, А.С. Улихин.....	180
Полностью углеродный суперконденсатор Д.Ю. Корнилов, С.П. Губин, В.А. Воронов, Е.Г. Рустамова, П.Н. Чупров.....	182
Технологии и особенности конструкции портативного источника питания на основе воздушно-водородных топливных элементов С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, М.В. Горохов, Д.А. Явсин, Е.И. Теруков, А.А. Томасов, О.И. Коньков.....	184
Физико-химические и электрохимические характеристики электролитов на основе бис(оксалато)боратов для суперконденсаторов О.Б. Пушик, Н.И. Глоба.....	185
Электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко.....	187
Гибридные электродные материалы на основе дисперсного углерода, модифицированного 1-аминоантрахиноном А.Н. Ермаков, А.А. Босяченко, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко.....	189
Разработка литий-ионных аккумуляторов космического назначения В.С. Дубасова, А.Ф. Николенко, Н.В. Аботурова, А.Ф. Пешков.....	191
Разработка композитных электродов суперконденсаторов на основе модифицированных углеродных материалов М.В. Астахов, Р.Р. Галимзянов, А.А. Климонт, А.Т. Калашник, И.С. Кречетов, С.В. Стаханова.....	193
Современные катодные катализаторы, не содержащие драгоценных металлов, для щелочных источников тока Е.С. Давыдова, М.Р. Тарасевич.....	194

## Секция D. СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Солнечные элементы на основе полимерных и гибридных (органика-неорганика) материалов А.Н. Алешин.....	199
Состояние и перспективы солнечной энергетики на кремнии Е.И. Теруков.....	201
Халькогениды в солнечной энергетике В.Б. Залесский, С.О. Когновицкий, Е.В. Луценко.....	202
Поликристаллический p- ZnO/p-CuO гетеропереход для фотовольтаики С.Е. Кумекон, Е.И. Теруков.....	204
Солнечные элементы на основе гетероперехода a-Si:H/c-Si А.С. Гудовских.....	205
Частотно-время-разрешенная микроволновая фотопроводимость и широкополосная фотодиэлектрическая спектроскопия для исследования фотоэлектрических свойств полупроводников на примере CIGS, CdS Г.Ф. Новиков.....	207

Новое семейство электроактивных полимеров на основе металлопорфинов. Электрокатализ реакции восстановления кислорода	
Д.В. Конев, Ш. Девилье, К.В. Лизгина, М.А. Воротынцев.....	209
Перспективы создания твердотельного энергонезависимого освещения на основе гетероструктур: солнечных батарей a-Si:H и структур с квантовыми ямами на основе c-MQW InGaN/GaN с наночастицами металлов	
М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, Е.И. Теруков.....	211
Физико-химические свойства хайкокиста $Cu_4Fe_5S_8$	
Б.В. Корзун, А.Н. Гавриленко, В.Р. Соболев, В.Л. Матухин, S. Schott.....	212
Исследования технологических особенностей химического газофазного осаждения тонких пленок оксида цинка	
Е.Е. Терукова.....	214
Исследование электрических свойств пленок ZnO, легированных бором, при термическом отжиге	
Х.А. Абдуллин, Ш.Р. Адилев, Д.С. Земзюлин, С.Е. Кумекоев, Е.И. Терук.....	216
Композитные мишени для синтеза ZnO прозрачных электродов методом dc магнетронного распыления	
А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров.....	219
Полупрозрачные модули на основе аморфного и микрокристаллического кремния	
Г.М. Аблаев, Д.В. Жилина, А.И. Косарев, А.В. Кукин, М.Ю. Семерухин, М.З. Шварц, Е.И. Теруков.....	220
Фотосенсибилизаторы на основе комплексов иридия(III) с бензимидазолами	
С.И. Беззубов, В.Д. Долженко, Ю.М. Киселев.....	222
Квантово-химическое моделирование спектральных свойств сенсбилизаторов для фотовольтаических преобразователей	
А.А. Цатурян, И.Н. Щербаков, В.А. Коган.....	223
Фотолюминесценция кремниевых нанокристаллов, сформированных в матрице аморфного гидрогенизированного кремния А.В. Белолипецкий, О.Б. Гусев, А.П. Дмитриев, Е.И. Теруков, И.Н. Ясневич.....	225
Пористый кремний в технологии тонкопленочных солнечных элементов	
Ю.А. Жарова, Е.В. Астрова, В.П. Улин.....	227
Фотоэлектрохимические параметры нанопленок оксидов Ag(I) и Cu(I)	
Д.С. Елисеев, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский, Д.А. Кудряшов.....	229
Экспериментальные исследования GaSb p-n структур с нанокристаллическими включениями в области пространственного заряда	
В.М. Андреев, В.С. Калиновский, Р.В. Лёвин, Б.В. Пушный, В.Д. Румянцев.....	231
Характеризация p-i-n тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного кремния a-Si:H с помощью измерения квантового выхода в зависимости от прямого напряжения смещения	
И.А. Морозов, А.С. Гудовских.....	233
Разработка технологии формирования тонких пленок ZnO:Al методом ВЧ магнетронного распыления	
Д.В. Соснин, Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских.....	235
Модификация слоев оксида цинка методами лазерного и термического отжига	
А.В. Кукин, Е.Е. Терукова, Е.И. Теруков, И.А. Няпшаев, К.В. Емцев, Д.А. Кудряшов, М.Ю. Семерухин.....	236
Разработка и исследование высокоэффективных, утонённых InGaP/Ga(In)As/Ge солнечных элементов	
В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, А.В. Малевская.....	238

Механизмы токопрохождения и эффективность однопереходных и tandemных сз на основе аморфного кремния	
А.А. Андреев, В.М. Андреев, В.С. Калиновский, П.В. Покровский, Е.И. Теруков.....	240
Особенности эксплуатации сетевой солнечной станции	
А.И. Васильев, В.Д. Кочаков, А.В. Смирнов.....	243
Полупрозрачный тонкопленочный фотоэлектрический модуль на основе аморфного кремния для фасадных применений	
С.Н. Аболмасов, Г.М. Аблаев, А.С. Абрамов, Д.А. Андроников, В.Г. Данилов, К.В. Емцев, А.В. Кукин, Д.Л. Орехов, А.В. Семенов, Е.И. Теруков.....	245
Становление и развитие программы магистерской подготовки «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика» в СПбГЭТУ	
В. П. Афанасьев, Г.А. Коноплев, Д.Л. Орехов, Е.И. Теруков.....	247
Исследование методов контроля качества процессов лазерного скрайбирования при производстве ТПСМ на основе кремния	
В. П. Афанасьев, Ф.С. Егоров, А.В. Кукин, Д.Н. Редька , Е.И.....	249
Пленки аморфного гидрогенизированного кремния, полученные ПХО при высокой концентрации $H_2$ в газовой смеси с $SiH_4$	
В. П. Афанасьев, А.Ю. Афанасьев, Г.А. Коноплев, Д.Л. Орехов, А.В. Семенов, В.Н. Терентьева, Е.И. Теруков, С.В. Трошин.....	251
Толщинный эффект и процессы деградации в прозрачных проводящих пленках оксида цинка	
А.М. Василевский, Ю.В. Ефимов, И.Н. Кашкул, Г.А. Коноплев, Е.В. Соколов, Е.Е. Терукова.....	253
Влияние флуктуаций солнечной инсоляции и температуры среды на процесс деградации солнечных модулей из гидрогенизированного кремния	
(a-Si:H и a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H)	
А.В. Бобыль, Г.А. Горбатовский, Д.А. Богданов, С.А. Кудряшов.....	254
Photostimulated processes in boron -doped CdS and CdS - $Cu_2S$ structure	
<u>Vagif Novruzov</u> , Murat Tomakin, Eyup Fahri Keskenler, Zuhul Yagmur, Gokcehan Karaca.....	256

## СЕКЦИЯ Е. ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Проработка облика зарядной станции на основе фотоэлектрических модулей для электротранспортных средств	
С.В.Киселева, О.С. Попель, А.Б. Тарасенко, Т.С.Ткачева.....	259
Инновационные литий-ионные электрические накопители для энергоустановок, использующих возобновляемые источники энергии	
А.И. Груздев.....	262
Проблемы создания высоковольтных накопителей энергии на основе литий-ионных аккумуляторов	
А.С. Рыкованов, С.С. Беляев, В.В. Жданов.....	264
Солнечная батарея на базе интегральной углепластиковой панели	
А.П. Саяпин.....	266
Системы аварийного электроснабжения на основе топливных элементов мощностью (1-5)кВт: современное состояние и перспективы	
С.А. Гуревич, Н.К. Зеленина, А.А. Томасов.....	268
Особенности эксплуатации автономной гибридной энергоустановки в условиях Санкт-Петербурга	

Г.А. Иванов, Е.М. Ершенко, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков.....	271
Разработка литий-ионных аккумуляторных батарей для мобильных энергоустановок на солнечных батареях	
П.К. Шурыгин.....	273
Опытно-демонстрационная учебная энергоустановка на основе двусторонних фотоэлектрических модулей	
С.И. Зайцев, С.В. Киселева, О.С. Попель, А.Б. Тарасенко, Т.С. Габдрахманова, В.Ф. Титов, И.Т. Пар.....	275
Солнечные батареи на основе пленок гидрогенизированного кремния на гибких подложках	
Г.М. Аблаев, А.С. Абрамов, Ю.К. Выграненко, Д.В. Жилина, А.В. Кукин, В.С. Левицкий, И.А. Няпшаев, А.Ю. Сазонов, А.В. Семенов, М.З. Шварц, Е.И. Теруков.....	277
Проведение цикла лабораторных работ на базе тонкопленочной солнечной электростанции СПбГЭТУ «ЛЭТИ»	
В.П. Афанасьев П.В. Афанасьев, А.В.Бобыль, В.Н. Гульков, Д.В.Плешков, Д.В. Скворцов, Е.И. Теруков.....	278
Система удаленного мониторинга фотоэлектрических модулей	
Д.А. Андроников, Е.И. Теруков, Д.А. Малевский, О.И. Шуткин, В.В. Борячок.....	280
Авторский указатель.....	282
Оглавление.....	287

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Сборник трудов российской конференции

11–14 ноября 2013 года

Санкт-Петербург

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

---

Подписано в печать 01.11.2013. Формат 60×84/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 18,25. Тираж 180. Заказ 11178b.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета,  
предоставленного составителями,  
в типографии Издательства Политехнического университета.  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел.: (812) 550-40-14.

Тел./факс: (812) 297-57-76.