

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ

Сборник трудов российской конференции

22–24 ноября 2021 года

Санкт-Петербург



ПОЛИТЕХ-ПРЕСС

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Санкт-Петербург

2021

ББК 31.6
Ф50

Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сборник трудов российской конференции, 22–24 ноября 2021 г., Санкт-Петербург. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – 150 с.

В сборнике представлены доклады 16-й российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 22–24 ноября 2021 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 высших учебных заведений для ознакомления с современным состоянием исследований и разработок и для подготовки квалифицированных молодых кадров в области возобновляемых источников энергии.

Ответственный за выпуск – главный научный сотрудник,
доктор технических наук, профессор *Е. И. Теруков*

ISBN 978-5-7422-7552-7
doi:10.18720/SPBPU/2/id21-344

© Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук, 2021
© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2021

The Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation

IOFFE INSTITUTE

PHYSICOCHEMICAL
PROBLEMS
OF RENEWABLE
ENERGY

Proceedings of Russian Conference

November 22–24th, 2021

Saint Petersburg



POLYTECH-PRESS

Peter the Great
St. Petersburg Polytechnic
University

Saint Petersburg

2021

Physicochemical problems of renewable energy : proceedings of russian conference, November 22–24th, 2021, Saint Petersburg. – St. Petersburg : POLYTECH-PRESS, 2021. – 150 p.

The proceedings include the papers presented at the XVIth Russian Conference “Physicochemical problems of renewable energy” (St. Petersburg, 22–24 November 2021).

Materials of the book can be useful to a wide range of researchers, teachers and professionals working on the problems of improving the efficiency of photovoltaic devices, chemical current sources and other renewable energy resources, as well as to graduate students and the physical, chemical and engineering faculties of universities and higher education institutions to become familiar with the current state of researches and developments.

Responsible for the issue – Prof., Dr. Sc. *E. I. Terukov*

ISBN 978-5-7422-7552-7

doi:10.18720/SPBPU/2/id21-344

© Ioffe Institute, 2021

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2021

ОРГАНИЗАТОРЫ

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике
при организационной и технической поддержке ООО "Андерс"*

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Забродский А.Г., академик РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Секция. Электрохимические источники тока

Агафонов Д.В.- к.т.н., СПбТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Бушкова О.В.- д.х.н., ИХТТ УрО 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,

Компан М.Е. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

Кулова Т.Л.- д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва

Мошников В.А. - д.ф.-м.н., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург

Скундин А.М.- д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва

Секция. Топливные элементы

Бредихин С.И.- д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, Черноголовка

Гуревич С.А. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Добровольский Ю.А. -д.ф.-м.н., ИПХФ РАН, Черноголовка

Ландграф И.К.- ФГУП "Крыловский государственный научный центр", Санкт.-Петербург

Тарасевич М.Р.- д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва

Фатеев В.Н. - д.х.н., НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва

Секция. Фотовольтаика

Андреев В.М.- чл.-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Орехов Д.Л. – к.т.н., НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике

Теруков Е.И. - д.т.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Тарасов С.А. - д.ф.-м.н., СПбЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург

Секция. Энергоустановки

Бобыль А.В. - д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Елистратов В.В.- д.т.н., СПбГПУ, С.-Петербург

Тарасенко А.Б. - к.ф.-м.н., ИВТ РАН

Шуткин О.И. – Авелар Солар Технолоджи, Москва

Локальный организационный комитет

Председатель оргкомитета конференции
Теруков Е.И., проф., д.т.н. ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике

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

Члены оргкомитета
Николаев Ю.А., НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Трапезникова И.В., БАН

Конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» проводится ежегодно и имеет в своей основе российскую конференцию «Физические проблемы водородной энергетики», регулярно проводимой Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН с 1995 года. Необходимость решения актуальных задач перехода на альтернативные энергоресурсы, обладающие возобновляемым характером, потребовала расширения данной тематики за счет привлечения других направлений исследований, таких как фотовольтаика, электрохимические источники тока, позволяющих осуществить комплексный подход для всего спектра стоящих на сегодняшний день задач, начиная с проблем исследования материалов и кончая использованием создаваемых устройств в конкретных применениях.

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

С.И. Нефедкин

Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

Эл. почта.: nefedkinsi@mpei.ru

Определяя актуальные направления развития водородной энергетики в России необходимо учитывать тенденции в мировой энергетике и принятые ориентиры в самой России. Согласно принятой энергетической стратегии России до 2035 г. доля природного газа в энергетическом балансе и технологиях будет возрастать, причем все больше газа будет использоваться в самой России (таблица 1). При этом темпы роста электрогенерации на ТЭС будут самыми высокими среди всех других видов электрогенерации включая ВИЭ.

Таблица 1. Динамика производства, потребления, экспорта ресурсов газа [1]

	2018	2024	2035
Природный газ - добыча млрд. куб. м	727,6	914,4 - 943,7	988,7 - 1150,8
Природный газ - экспорт млрд. куб. м	494,2	496,2 - 509,9	505,3 - 520,1
Объем потребления метана на транспорте, млрд. куб. метров	0,68	2,7	10 - 13
Объем производства сжиженного природного газа (СПГ), млн тонн	18,9	46 - 65	80 - 140
Экспорт водорода, млн тонн		0,2	2

Анализ принятой стратегии показывает, что сама структура электрогенерации в РФ не будет претерпевать существенных изменений, а доля ВИЭ останется незначительной. Таким образом принята консервативная модель развития энергетики, в которой основная доля электроэнергии будет вырабатываться на ТЭС и АЭС, имеющих максимальный коэффициент использования установленной мощности. В развитии водородной энергетике выбран тренд на создание экспортного потенциала для продажи водорода за рубеж и более сдержанный подход по его использованию внутри страны [2].

Структура мировой энергетики напротив существенно изменяется. Хотя доля использования газа в электрогенерации будет возрастать за счет существенного снижения доли угля и особенно нефти, доля ВИЭ (солнце и ветер, биоэнергия) возрастет и будет составлять к 2040 г. в мире около 13% (без гидроэнергетики). Что касается развитых индустриальных стран (США, ведущие экономики Европы), то здесь рост доли ВИЭ в энергобалансе существенно выше мирового, хотя темпы роста суммарного производства электроэнергии будут минимальными [3]. Водородная энергетика рассматривается здесь как возможность решения экологических проблем за счет крупномасштабного производства «зеленого» водорода, полученного с помощью электролиза воды от ВИЭ. Основные темпы роста производства электрической энергии будут в развивающихся странах Азии.

Таким образом исходя из выбранной стратегии России нужно максимально повышать энергоэффективность и экологичность тепловой генерации за счет использования природного газа, в том числе за счет водородных технологий. Представляется интересным непосредственно на ТЭС на стадии подготовки топлива обогащать природный газ синтез-газом за счет предварительной паровой конверсии метана. Для этого здесь уже имеется система водоподготовки, а также избыток тепловой энергии, который требует эндотермическая реакция конверсии метана.

Другой важный аспект использования газа – это транспорт. Как видно из таблицы энергетическая стратегия предусматривает рост потребления метана на транспорте почти в 10 раз за 15 лет. Сегодня в РФ уже имеется газозаправочная инфраструктура – около 8 тыс.

заправок АГЗС сжиженным нефтяным газом (СНГ), около 500 заправок АГНКС сжатым природным газом и 11 заправок криоГЗС сжиженным природным газом (СПГ). В России уже имеется бизнес, который при правильном регулировании может создавать и эксплуатировать автомобили на газомоторном топливе. Представляется перспективным разработка энергоустановки на твердооксидных топливных элементах для автомобильного применения, работающей на конвертируемом в водородсодержащее топливо метане. Более высокий КПД такой энергоустановки позволит реализовать ее преимущества как для магистральных, так и на внутригородских перевозках (крупнотоннажный транспорт). Для легкового внутригородского транспорта сегодня более выгодно использовать электромобили на ЛИА [4].

Для полного энергоснабжения удаленных объектов на Севере и Востоке России, где высокий потенциал ветровой энергии может быть востребована альтернативная схема энергоснабжения, которая не использует привозное топливо. Парк ветрогенераторов генерирует электроэнергию, которая обеспечивает энергоснабжение даже в период слабого ветра, а весь избыток электроэнергии от ВЭС идет на электробойлеры, а также на электролизеры для получения водорода. В периоды дефицита тепловой энергии теплоснабжение осуществляется с помощью конденсационных водородных котлов [5].

Декарбонизация является серьезным вызовом и для авиации. Авиация выбрасывает более 900 млн тонн углекислого газа (CO₂) в год (сегодня это около 12 % всех выбросов от транспорта). К 2050 году выбросы увеличатся более чем вдвое. На сегмент коротких перевозок (<1000 миль) приходится половина выбросов. В ЕС к 2050 году требования по содержанию CO₂ в выбросах ужесточатся в 4 раза и в 10 раз - по NO_x. Самолеты на водород-воздушных топливных элементах с нулевым выбросом в первую очередь будут актуальны там, где высокий трафик и жесткие требования по экологии. Компания «Zeroavia» (США) на 2024 год планирует организовать коммерческие полеты небольших самолетов (10-20 мест) на водород-воздушных топливных элементах по маршруту Лондон-Роттердам [6].

Подготовка специалистов для водородной энергетики также является важным аспектом ее развития. В МЭИ подготовка специалистов в области электрохимической энергетики осуществляется с 1970 года. Сегодня в НИУ «МЭИ» образован Институт энергоэффективности и водородных технологий, который готовит специалистов на 4 специализированных кафедрах и в 2 научных центрах.

Литература

- [1] Энергетическая стратегия России на период до 2035 г. <https://minenergo.gov.ru>
- [2] Концепция развития водородной энергетики в РФ (от 5.08 2021 г. № 2162-р)
- [3] Прогноз Института энергетических исследований РАН и Аналитического центра при Правительстве РФ. <https://peretok.ru/infographics/699/5407/>
- [4] С.И. Нефедкин, А. С. Липилин Каким быть экологически чистому городскому автомобилю. Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE) **3**, с.1-13 (2011)
- [5] С.И. Нефедкин, А.О. Барсуков, М.И. Мозгова и др. Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии. Альтернативная энергетика и экология **16-18**: с.12-26 (2019)
- [6] <https://www.zeroavia.com/>

ПРОБЛЕМЫ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА

Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

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

Анализ стратегий развития водородной энергетики в мире показывает, что основным трендом производства водорода является электролизное разложение воды с использованием возобновляемых источников энергии, производства электроэнергии – окисление водорода кислородом воздуха в топливных элементах, а ключевой проблемой является безопасное хранение и транспортировка водорода.

Водород можно хранить и транспортировать в газообразном, жидком, адсорбированном и химически связанном состояниях. Способы отличаются условиями хранения, состоянием и содержанием водорода (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики способов хранения и транспортировки водорода

Способ хранения и транспортировки	Массовое содержание водорода, %	Рабочие температуры, °С	Рабочие давления, атм	Состояние водорода, особенности хранения	
Стальные баллоны сжатого водорода	1	-40–50	150	Молекулы H ₂ . Баллон – тяжелый, осколочный.	
Композитные баллоны сжатого водорода высокого давления	5–7	-40–50	350	Молекулы H ₂ . Баллон – легкий, безосколочный.	
Композитные баллоны сжатого водорода сверхвысокого давления	10–14	-40–50	700	Молекулы H ₂ . Баллон – легкий, безосколочный.	
Криогенные емкости сжиженного водорода	5–7	-252	1	Молекулы H ₂ . Потеря водорода 0.5–1% в сутки.	
Адсорбированный водород при низких температурах	0.5–2	-160–-200	1–100	Адсорбированные молекулы H ₂ . Процесс обратимый.	
Обратимо гидрирующиеся органические соединения («органические гидриды»)	5–7.5	150–300	1–10	Связь H–C. Процесс обратимый.	
Обратимо гидрирующиеся металлы и сплавы (металлогидриды)	7.5	1.5–	-40–300	1–100	Атомы H. Процесс обратимый.
Жидкий аммиак (и его производные)	до 17	400–600 (разложение)	350–500 (синтез)	Связь H–N. Процесс обратимый.	
Метан (углеводороды и спирты)	до 25	800–1200 (термолиз)	1–100	Связь H–C. Процесс необратимый.	
Гидриды легких металлов и комплексные гидриды	10–20	0–100 (гидролиз) 200–400 (термолиз)	1–100	Ионы H. Гидролиз или термолиз. Процесс необратимый.	

В настоящее время как перспективные рассматриваются способы хранения и транспортировки водорода: в газообразном состоянии в цистернах и магистральных трубопроводах при невысоких давлениях (до 100 атм) и в композитных баллонах под высоким давлением (700 атм и выше); в адсорбированном состоянии при температуре жидкого азота (криоадсорбция); в виде обратимо гидрирующихся соединений (металлических и органических), аммиака (и его производных), метана (углеводородов и спиртов), гидриды легких металлов и комплексные бор- и алюмогидриды.

Хранение водорода для создания стратегических запасов для возможности оперативного покрытия пиковых расходов и компенсации неравномерности потребления энергии (сезонной, недельной и суточной) возможно аналогично природному газу в

подземных хранилищах – в пластах-коллекторах геологических структур, горных выработках, в емкостях в отложениях каменных солей. Однако из-за большей диффузионной способности водорода по сравнению с метаном требования к подземным хранилищам будут повышенными.

Транспортировка водорода в сжатом состоянии (возможно в виде смеси с природным газом) с использованием магистральных трубопроводов – наиболее простой и рентабельный способ. Однако для широкого использования этого метода требуются детальное исследование возможного водородного охрупчивания конструкционных материалов, разработка новых водород-нейтральных материалов и большие капиталовложения в строительство специальных трубопроводов.

Хранение и транспортировка водорода в адсорбированном состоянии возможны с использованием стандартных криогенных сосудов и танкеров при температуре -160°C , используемых для хранения и транспортировки сжиженного природного газа. Однако для этого необходимо разработать дешевые и эффективные сорбенты водорода и устранить главный недостаток – накопление адсорбированных примесных газов, снижающих количество перевозимого водорода.

Транспортировка и хранение водорода в жидком состоянии хорошо освоены в ракетно-космической отрасли. Однако для широкого использования в энергетике необходимо снизить энергозатраты на сжижение водорода и стоимость криогенных резервуаров и танкеров, устранить потери водорода при хранении, заправке и потреблении.

Одним из вариантов решения проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода является использование химических соединений с водородом. Наиболее простой для быстрой реализации вариант – транспортировка природного газа по существующим газопроводам и получение водорода в местах потребления паровой конверсией с утилизацией CO_2 или термоллизом с использованием образующейся сажи как товарного продукта.

Для хранения и транспортировки химически связанного водорода наиболее интересны аммиак (и его производные) и обратимо гидрирующиеся углеводороды. Аммиак содержит 17 мас.% водорода и переходит в жидкое состояние при давлении 8–10 атм при температуре окружающей среды, а инфраструктура производства и транспортировки аммиака хорошо освоена. Однако для производства и разложения аммиака нужны большие энергозатраты, а возможность попадания примеси аммиака в водород осложняет использование низкотемпературных топливных элементов. Обратимо гидрирующиеся органические соединения (толуол, дибензилтолуол, N-этилкарбазол, декалин, дифенилэфир и т.п.) обладают значительными преимуществами для хранения и транспортировки водорода: они способны содержать до 7.5 мас.% водорода, процессы гидрирования и дегидрирования легко осуществлять, прогидрированные соединения легко перевозить в стандартных цистернах и танкерах. Главные недостатки метода – высокие энергозатраты и необходимость возврата углеводородов после дегидрирования и их токсичность.

Наиболее компактным и безопасным способом является хранение химически связанного водорода в виде металлгидридов. Он основан на обратимой реакции водорода с металлами, сплавами, интерметаллическими соединениями и их композитами. Металлогидридные аккумуляторы и компрессоры водорода удобны для стационарных применений, в том числе для водородных систем аккумулирования электроэнергии для повышения эффективности использования ВИЭ и для выравнивания суточного графика нагрузки в электросетях (рис. 1), но они не очень удобны для транспортировки водорода из-за малого массового содержания водорода. Существенно больше водорода можно получить при использовании легких и комплексных металлгидридов путем необратимого термоллиза и гидролиза. Они удобны для генерации водорода в малых количествах, но для масштабных применений мало перспективны из-за дороговизны и малодоступности [1–5].

Важно отметить, что хранение и транспортировка водорода требуют особые условия для обеспечения техники безопасности из-за высокой текучести и взрывоопасности

водорода. Это может привести к существенному увеличению стоимости систем долгосрочного хранения и транспортировки водорода на большие расстояния. По-видимому, иногда выгоднее производить водород в объеме потребления и использовать водород недалеко от места производства, чтобы уменьшить энергозатраты на хранение и транспортировку.



Рис. 1. Водородная система аккумулирования электроэнергии, разработанная в ИПХФ РАН: 1 – солнечные панели, 2 – контроллер заряда, 3 – инвертор, 4 – электрохимические батареи, 5 – электролизный генератор водорода, 6 – металлгидридные аккумуляторы водорода, 7 – топливный элемент.

В докладе использованы результаты работ, выполненных по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Литература

- [1] В.П. Tarasov *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 1196 (2011)
- [2] В.П. Tarasov, M.S. Bocharnikov, Y.B. Yanenko, P.V. Fursikov, M.V. Lototsky *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 4415 (2018)
- [3] В.П. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototsky, V.A. Yartys *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 29212 (2019)
- [4] В.П. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin, M.S. Bocharnikov, Yu.Ya. Shimkus, A.M. Kashin, V.A. Yartys, Chidziva Stanford, Pasupathi Sivakumar, M.V. Lototsky *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 13647 (2021)
- [5] В.П. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, S.A. Mozhzhuhin, M.V. Lototsky, V.A. Yartys *J. Alloys Compds* (2022), in press

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМБРАН СЕМЕЙСТВА НАФИОН В ЛИТиеВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

О.В. Бушкова^{1,2}

¹Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург

²ЦК НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при Институте проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел: (343) 362-3036, факс: (343) 374-4495, эл. почта: ovbushkova@rambler.ru

Перфторированные сульфокатионитные мембраны Нафион («DuPont») и их аналоги (Flemion (Asahi Glass), Fumapem (Dow Chemical, 3M, FuMA-Tech), Aquivion (Solvay) и др.) нашли применение в низкотемпературных топливных элементах, сенсорах, ванадиевых редокс-батареях, ионисторах и электроорганических синтезах. Такие материалы довольно легко переводятся посредством реакций ионного обмена из своей исходной кислотной формы в солевые с различными катионами (в том числе, с Li^+), не теряя при этом прочности, термической и химической устойчивости. Интерес к литиевой форме нафионоподобных мембран обусловлен тем, что они обладают униполярной проводимостью по катиону лития (поскольку анионные группы $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ковалентно связаны с макромолекулой, то подвижными носителями заряда в материалах этого типа являются только Li^+). Для повышения подвижности ионов Li^+ , прочно связанных с анионами силами электростатического взаимодействия, в мембраны вводят сольватирующие агенты – диполярные апротонные растворители (ДАР) (пластификаторы). Выбор пластификатора играет определяющую роль в формировании транспортных и физико-химических характеристик мембран, их механических свойств и безопасности. Попытки использовать в этом качестве базовые смеси карбонатных растворителей циклического и линейного строения, широко применяемые в жидких электролитных системах ЛИА массового выпуска, не дали материалов с хорошей проводимостью и сохранили присущие жидким неводным электролитам проблемы с безопасностью, обусловленные высокой летучестью и горючестью акилкарбонатов. Хорошие транспортные свойства ($\sigma \sim 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$ при 25°C) были получены при использовании амидных растворителей и амидсодержащих смесей, однако практическое использование таких мембран в ЛИА проблематично из-за низкой электрохимической устойчивости амидов. Такую же высокую проводимость при 25°C обеспечивает применение нелетучего высококипящего диметилсульфоксида, однако этот растворитель растворяет саму мембрану уже при небольшом повышении температуры ($\geq 60^\circ\text{C}$); кроме того, при отрицательных температурах проводимость мембран, насыщенных диметилсульфоксидом, резко падает.

По состоянию на сегодняшний день, наилучшие транспортные свойства мембран Нафион- Li^+ в сочетании с высокой электрохимической устойчивостью были получены нами в ходе выполнения проекта РНФ № 18-19-00014 при использовании в качестве пластификаторов двойных и тройных смесей высококипящих малолетучих растворителей – этиленкарбоната (EC), сульфолана (SL) и диглима (G2) [1, 2]. Оптимальным сочетанием электрохимических характеристик обладают литированные мембраны Нафион-115, насыщенные смесями EC/SL с отношением компонентов 60:40 (масс.). Эти электролиты демонстрируют униполярную литий-ионную проводимость от 6.3×10^{-6} до $6.9 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ в интервале температур от -40 до $+80^\circ\text{C}$ при пренебрежимо малом вкладе электронной составляющей ($\sim 10^{-9} \text{ См см}^{-1}$ при 25°C); диапазон электрохимической устойчивости отвечает интервалу от 0 до 6 В (отн. Li/Li^+), а рабочий интервал температур лежит от -30 до $+80^\circ\text{C}$ [1]. Такие мембраны пригодны для использования в ЛИА с высоковольтными материалами положительного электрода.

Несмотря на значительное число работ, посвящённых литиевой форме мембран семейства Нафион и их аналогов, где описаны составы с неплохими транспортными характеристиками, в макетах литиевых химических источников тока (литий-ионных и

литий-серных аккумуляторов) на основе таких полимерных электролитов практически исключительно используют пропиленкарбонат (РС). Проводимость мембран, насыщенных РС, при комнатной температуре невысока и составляет всего $\sim 10^{-5}$ См см⁻¹, однако этого вполне достаточно для обеспечения работы электрохимической ячейки благодаря униполярному характеру ионного переноса. (Теоретическое обоснование пороговой величины 10^{-5} См см⁻¹ для электролита с униполярной литий-ионной проводимостью дано в работе Дойля [3]).

Наши попытки получить работоспособную электрохимическую ячейку на основе полученной нами безопасной и высокопроводящей литированной мембраны Нафион-115, насыщенной смесью ЕС/SL, потерпели неудачу: по неустановленной причине тестовые ячейки не выдерживали и 10 циклов. (Скорее всего, это связано с перераспределением полимера между твёрдой и жидкой фазой; проверка данной гипотезы требует изучения фазовых равновесий в системе Нафион-Li⁺ – ЕС – SL). В то же время, замена смеси ЕС/SL на традиционный РС решила эту проблему. Были получены вполне работоспособные катодный и анодный полуэлементы на основе LiFePO₄ (LFP) и Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) и даже (впервые в мире) полная литий-ионная ячейка LTO/LFP, стабильно работающая в длительном режиме 0,1С, хотя и с несколько пониженной разрядной ёмкостью [4]. Попытки увеличить нормированный ток заряда/разряда привели к быстрому, но обратимому падению удельной ёмкости: для анодного полуэлемента разрядная ёмкость приближалась к нулю при 1С, тогда как для катодного – уже при 0,4С. Важно отметить, что в этих исследованиях, как и в подавляющем большинстве работ других авторов, в гальваническом элементе с полимерным электролитом нами были использованы композиционные электроды традиционного для тестовых ячеек состава: электроактивный материал/сажа/полимерное связующее (80/10/10). В нашей работе связующим служил Нафион-Li⁺; композиционный электрод был насыщен пластификатором. Обратимое снижение разрядной ёмкости при увеличении нормированного тока разряда является результатом поляризации электродов и не связано с деградацией активных материалов. Кинетические затруднения вызваны, по-видимому, прерыванием путей миграции ионов лития на границе электрод/электролит и замедлением ионного переноса в композиционном электроде. Полученные результаты делают очевидной необходимость разработки новой архитектуры композиционных электродов на основе связной матрицы полимерного электролита, обеспечивающей ускоренный перенос Li⁺, или поиска других подходов к решению проблемы прерывания путей миграции Li⁺ на границе электрод/электролит.

Работа выполнена в соответствии с госзаданиями ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119102990044-6) и ИПХФ РАН (тема № АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] Sanginov E. A., S.S. Borisevich, R.R. Kayumov et al *Electrochim. Acta* 373 137914 (2021)
- [2] Р. Р. Каюмов, Л. В. Шмыглева, Е. Ю. Евщик и др. *Электрохимия* **57** 507 (2021)
- [3] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman *Electrochim. Acta* **39** 2073 (1994)
- [4] E.Yu. Evshchik, E.A. Sanginov, R.R. Kayumov *Int. J. Electrochem. Sci.* **15** 2216 (2020).

ВОДОРОДНОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ВИЭ

В.И. Борзенко¹, Д.О. Дуников¹, А.И. Счастливцев¹

¹ОИВТ РАН, Москва

тел: (495) 3625311, факс: (495) 3620784, эл. почта: h2lab@mail.ru

Успешное развитие возобновляемой энергетики в мире и РФ невозможно без создания эффективных накопителей энергии во всем диапазоне мощностей установок ВИЭ, а также в суточном и сезонном объёмах накопления энергии. Водород в качестве промежуточного энергоносителя может быть успешно использован как в когенерационных установках на основе топливных элементов [1-3], так и в более масштабных энергоустановках на основе парогазовых и газотурбинных циклов [4-6]. Представлено современное состояние проблемы аккумулирования энергии ВИЭ и разработки Лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН в области водородного аккумулирования энергии.

Литература

- [1] S.P. Malyshenko, V.I. Borzenko, D.O. Dunikov, O.V. Nazarova. Metal hydride technologies of hydrogen energy storage for independent power supply systems constructed on the basis of renewable sources of energy. *Thermal Engineering*; 59 (6): 468 – 478. (2012)
- [2] Khayrullina A, Blinov D, Borzenko V. Novel kW scale hydrogen energy storage system utilizing fuel cell exhaust air for hydrogen desorption process from metal hydride reactor. *Energy*.;183:1244-1252 (2019)
- [3] Kazakov A.N., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Romanov I.A., Blinov D.V. Efficient LaNi₅-Based Hydride-Forming Materials for Energy Storage Systems *Nanobiotechnology Reports* 16 188-94 (2021)
- [4] Chukhin N I, Schastlivtsev A I Experimental investigations of the processes in gas generator of hydrogen-air energy storage. *Journal of Physics: Conference Series* 2039 012007 (2021)
- [5] A.I. Schastlivtsev¹, V.I. Borzenko, D.P. Shmatov. Experimental Research of Thermal Processes in Hydrogen-Oxygen Air Heater for Autonomous Power Supply System *Phys.: Conf. Ser.* 1683 022081 (2020)
- [6] А.И. Счастливцев, Д.О. Дуников, В.И. Борзенко, Шматов Д.П. Водородно-кислородные установки для энергетики. *Теплофизика высоких температур* 58 809-22. (2020)

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ LiFePO₄ КРИСТАЛЛИТОВ, ИХ ФОРМЫ, СТАТИСТИКИ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЕМКОСТИ КАТОДОВ

А.В. Бобыль¹, А.В. Ушаков²

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Институт Химии, Саратовский Государственный Университет, Саратов

тел: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: boby1@theory.ioffe.ru

Сопоставлены размеры кристаллитов высокоэффективных порошков LiFePO₄, полученных рентгенодифракционным методом (XRD), с их размерами, полученными оцифровкой изображений просвечивающей микроскопии (ТЕМ). Используя рассчитанную вероятность размещения частиц в плоскости предметного столике ТЕМ, получены параметры их распределения (Lognormal) по размерам вдоль осей [100], [010], [001]. Процедура позволяет определить долю блочных, включая сросшихся частиц, состоящих из нескольких кристаллитов. В частности, для образца с наиболее анизотропными кристаллитами, с отношением их размеров, усредненных по объёму, $\bar{L}_{V[001]}/\bar{L}_{V[010]} = 1.41$, количество блочных (сросшихся) частиц не менее 25 %. Параметры распределений были использована для описания скорости перезарядки емкости катода в модели диффузии Li, усредненной по [010] колонкам кубоидов и эллипсоидов. Для увеличения емкости электродов необходима оптимизация формы и анизотропной статистики кристаллитов, их дисперсий и корреляций (shape engineering).

Актуальными является методы определения распределений размеров анизотропных кристаллитов вдоль их кристаллографических осей, к которым относятся рентгеновские исследования (XRD) и статистического анализа изображений просвечивающей микроскопии (ТЕМ). Отметим, что XRD определяет размеры кристаллитов, точнее усреднённые по объёму области когерентности, а ТЕМ – частиц, которые могут состоять из нескольких кристаллитов. При сопоставлении этих размеров возникают следующие проблемы [1]:

1) Определение функций распределения на основании только рентгеновских исследования возможно только для кристаллитов с высокой симметрией решетки и путем тщательных измерении формы рентгеновских рефлексов, в частности сферических частиц и априорным видом функции распределения их по размерам. То есть, для явно анизотропных кристаллитов LiFePO₄ с низкой симметрии не достаточным является использование только рентгеновские измерения.

2) Микроскопические исследования также не достаточны, так как имеем два ансамбля размеров (L_s – поперечный и L_b – продольный) состоящих из наборов различно сориентированных частиц. Необходима процедура сортировки частиц по этим ансамблям.

3) Наличие блоков и сросшихся частиц в некоторых случаях является очевидным, но обнаружение блоков с малоугловыми и другими границами, ограничивающими область когерентности, требует значительных и трудоемких ТЕМ исследований, невозможных на массивах более 1000 частиц, а в некоторых случаях не возможных, в принципе, из-за волновых aberrаций зондирующих частиц.

4) Даже при наличии информации о составе ансамблей L_s и L_b , применении процедуры разделения их функций распределения на компоненты и их использование для определения усредненных по объёму размеров частиц, они не будут совпадать с результатами XRD. Область когерентности строго меньше размера частицы за счет возможного наличия блочной структуры, сращивания кристаллитов, нарушений кристаллической структуры на границах частиц в виде аморфных слоев.

Таким образом, важным является наличие надежных и доступных экспресс методов распределений размеров анизотропных частиц и кристаллитов вдоль их

кристаллографических осей, к которым относятся XRD исследования формы дифракционных рефлексов порошков и статистического анализа ТЕМ изображений.

Скорость перезарядки емкости описывается феноменологическим выражением, приведенным в [2] и основанном, в частности, среди других слагаемых, и на суммировании времен диффузионной и электрической релаксаций, нормированных к времени заряда t

$$q_M = q_0 \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\tau_{dif}}{t} \right)^{0.5} + \frac{\tau_{el}}{t} \right] \left[1 - \exp \left(- \left(\left(\frac{\tau_{dif}}{t} \right)^{0.5} + \frac{\tau_{el}}{t} \right)^{-1} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

Емкость заряда кристаллита в целом может быть получена путем интегрирования выражения (1) по его объёму. Используя уравнения (1) и программу Mathematica 12 может быть рассчитана дискретная 3-мерная n -размерная матрица скоростей емкости с элементами зависящими от их 3-х размеров, а также от экспериментального параметра, t , и двух подгоночных параметров, Dif и τ_{el} . Для описания экспериментальной зависимости теоретическое выражение может быть получено перемножением элементов матриц и матрицы скоростей их заряда, а затем их суммированием.

Разработанная модель была использована при анализе зависимости емкости от параметров 3D Lognormal распределения кристаллитов, в частности влияния их размеров вдоль направления [010]. Было показано, что эта зависимость является существенной для малых значений τ_{el} и кристаллитов кубоидной формы. Эти расчеты находятся в соответствии с ранее опубликованными результатами [3,4].

Литература

- [1] A.V. Bobyl, I.A. Kasatkin “Anisotropic crystallite size distributions in LiFePO4 powders”, RSC Adv., vol.11, 13799, (2021).
- [2] R. Tian, S. Park, P. King, G. Cunningham, J. Coelho, V. Nicolosi and J. Coleman, “Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes”, Nat. Commun., vol.10, N1933, 1-11, (2019).
- [3] F. Wang, Z. Fang, Y. Zhang, “Polyethylene glycol-induced growth of LiFePO4 platelets with preferentially exposed (010) plane as a cathode material for lithium ion battery”, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 775, 110-115, (2016).
- [4] W. Mei, H. Chen, J. Suna and Q. Wang, “The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical–thermal coupling model”, Sustainable Energy Fuels, vol. 3, 148-165 (2019).

**СЕКЦИЯ А. ВОДОРОД: ПОЛУЧЕНИЕ,
ХРАНЕНИЕ**

О РЕАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ «СУПЕР» ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Ю.С. Нечаев¹, Е.А. Денисов², А.О. Черетаева³, Н.А. Шурыгина¹,

Е.К.Костикова⁴, С.Ю. Давыдов⁵

¹ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Центр металловедения и физики металлов, г. Москва

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

³Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, Россия

⁴Карельский центр РАН, Институт прикладных математических исследований, г. Петрозаводск, Россия

⁵Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: yuri1939@inbox.ru

При помощи разработанной эффективной методологии [1-5] анализа термодесорбционных (ТДС) и термогравиметрических (ТГ) спектров водорода в углеродных материалах и наноматериалах изучены экстраординарные данные [6-8] (воспроизведенные в определенной мере только в работах [9]) по «супер» хранению «обратимого» (атомное отношение $(\text{H/C}) \leq 4$) и «необратимого» ($(\text{H/C}) \approx 1$) водорода в «ноу-хау» активированных графитовых нановолокнах (ГНВ).

Впервые определены (как из ТДС данных (Рис.1), так и из ТГ данных (Рис. 2)) характеристики основного десорбционного пика #1 для «необратимого» водорода в ГНВ [6], а именно: температура наибольшей скорости десорбции ($T_{\text{max}} = 914\text{-}923$ К); энергия активации процесса десорбции ($Q \approx 40$ кДж·моль⁻¹), протекающего как «реакция» первого порядка; предэкспоненциальный фактор константы скорости процесса десорбции ($K_0 \approx 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$); количество выделившегося водорода (~8 вес.%, т.е. $(\text{H/C}) \approx 1$).

Рассмотрена [1,2,10,11] физика процессов десорбции «необратимого» и «обратимого» водорода в ГНВ [6-9] (см. Рис. 3).

Проведенные исследования показывают, что существует реальная возможность воспроизведения результатов [6-9] по «супер» хранению в ГНВ водорода, но только при раскрытии «ноу-хау» активирования ГНВ, приводящего к появлению атрибутного ТДС пика #1 (Рис. 1). В этой связи необходимы дальнейшие комплексные исследования.

Имеются основания ([12] и др.) полагать, что в обозримом будущем эта запатентованная «ноу-хау» технология будет использована одной из крупнейших автомобильных компаний для получения большого конкурентного преимущества.

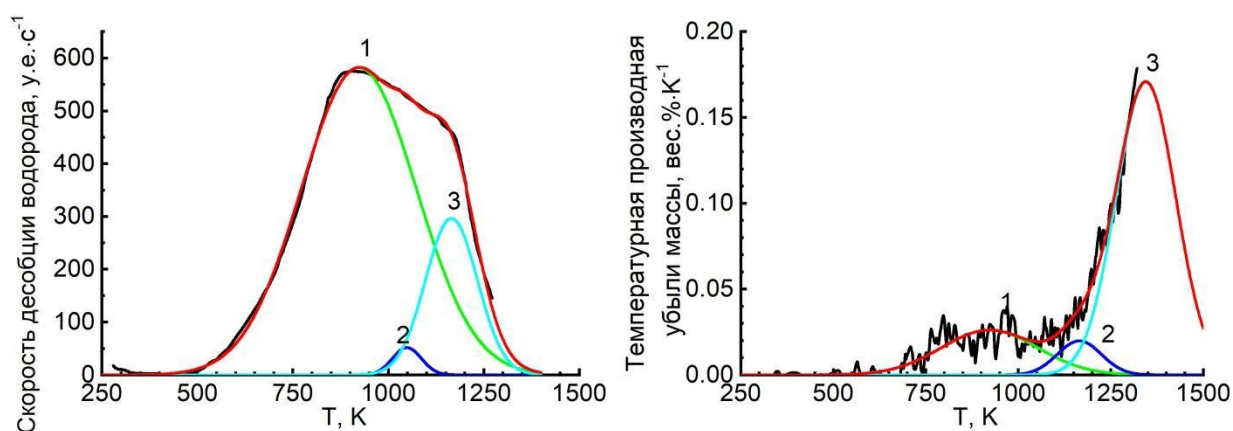


Рис. 1 (слева). Аппроксимация тремя гауссианами (пики ## 1-3) термодесорбционного (ТДС) спектра из [6] (скорость нагрева 0,17 К/с) для образца из ГНВ типа «елочка», подвергнутого адсорбционно-десорбционной обработке при 300 К (24 ч) в газообразном водороде ($P_{\text{H}_2} = 11\text{-}4$ МПа). Красная линия отвечает сумме трех пиков.

Рис. 2 (справа). Аппроксимация тремя гауссианами (пики ## 1-3) температурной производной термогравиметрической (ТГ) кривой «с» (см. Рис. 7 в [6]) для образца из ГНВ типа «елочка», подвергнутого адсорбционно-десорбционной обработке и последующему нагреванию (0,17 К/с) в чистом He. Красная линия отвечает сумме трех пиков.

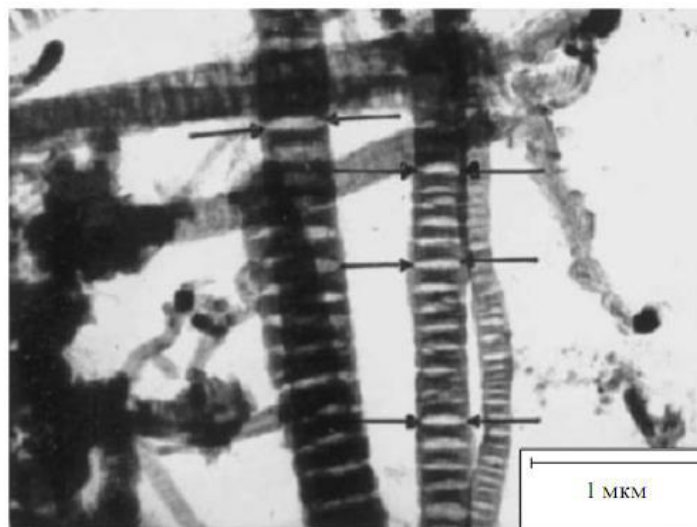


Рис. 3. Микрофотография из [9] для гидрированных ГНВ после удаления из них (при 300 К) «обратимого» водорода (17 вес.%, (H/C) = 2,5). Согласно анализу [1,2,10,11], это прямое экспериментальное доказательство возможности «супер» хранения «обратимого» водорода в «ноу-хау» активированных ГНВ [9].

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19149 мк.

Литература

- [1] Нечаев Ю.С. // УФН. 2006. Т. 176. С. 581-610. Physics-Uspekhi. 2006. V. 49. P. 563-591.
- [2] Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. // Int J Phys Sci. 2015. V. 10. P. 54-89.
- [3] Nechaev Yu.S., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Shurygina N.A., Denisov E.A., Davydov S.Yu. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2021. V. 29. Issue 12.
- [4] Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Oechsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V. // Int J Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 25030-25042.
- [5] Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С. // ЖТФ. 2021. Т. 91. С. 232-241. Techn Phys. 2021. V. 91. P. 210-231.
- [6] Park C., Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidalgo R., Rodriguez N.M. // J Phys Chem B. 1999. V. 103. P. 10572-10581.
- [7] Rodriguez N.M., Baker R.T.K. United States patent US 6159538. 2000.
- [8] Baker R.T.K. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier. 2005. P. 932-935.
- [9] Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N. // J Alloys Comp. 2004. V. 381. P. 301-308.
- [10] Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 233-237.
- [11] Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Костикова Е.К., Давыдов С.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. С. 373-377. JETP Lett. 2021. V. 114.
- [12] Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A., Veziroglu T.N. // Open J Energy Efficiency. 2017. V. 6. P. 73-79.

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

П.В. Фурсиков, А.А. Володин, А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина,
О.П. Чаркин, Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

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

Компактное и безопасное аккумулирование водорода с использованием металлгидридов является наиболее перспективным по сравнению с другими способами его обратимого хранения в случае систем малого и среднего масштабов [1–2]. В докладе обсуждаются результаты работ Лаборатории водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН, проводимых, в том числе, и при активном сотрудничестве с зарубежными коллегами [1–3], по созданию новых функциональных водород-аккумулирующих материалов на основе композитов металлов, сплавов, интерметаллидов и их гидридов. Особое внимание уделено материалам на основе магния, в случае которых используется оригинальный комбинированный подход, сочетающий экспериментальные исследования наноструктурированных магниевых композитов и квантовохимические расчеты магниевых кластеров. Данный подход призван преодолеть недостатки системы магний–водород [3], которые препятствуют ее практическому применению для аккумулирования водорода. Представлены также результаты исследований по использованию аммиака в качестве гидрирующего агента интерметаллидов и сплавов. Комплекс полученных в ходе работ Лаборатории данных позволяет выявить особенности взаимодействия водорода с изучаемыми материалами, проводить целенаправленный поиск новых материалов, а также создавать на их основе устройства с улучшенными водород-сорбционными характеристиками. Ряд найденных научно-технических решений защищен патентами [4–7].

В докладе приведены результаты работ, выполненных по теме Государственного задания № АААА-А19-119061890019-5 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-03-01069).

Литература

- [1] В. Tarasov, P. Fursikov, A. Volodin, M. Bocharnikov, Yu Shimkus, A. Kashin, V. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, M. Lototsky *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 13647 (2021)
- [2] В. Tarasov, M. Bocharnikov, Y. Yanenko, P. Fursikov, K. Minko, M. Lototsky *J. Phys: Energy* **2** 024005 (2020)
- [3] В. Tarasov, A. Arbuzov, S. Mozhzhuhin, A. Volodin, P. Fursikov, M. Lototsky, V. Yartys *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 29212 (2019)
- [4] Б.П. Тарасов, К.Л. Каган, П.В. Фурсиков, В.Н. Фокин, А.А. Арбузов, А.А. Володин *Патент РФ* **167781** (2017)
- [5] П.В. Фурсиков, В.Н. Фокин, А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, Ю.Я. Шимкус, Б.П. Тарасов *Патент РФ* **2729567** (2020)
- [6] А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов *Патент РФ* **2748974** (2021)
- [7] П.В. Фурсиков, С.А. Можжухин, А.М. Слепцова, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, А.А. Арбузов, А.А. Володин, Б.П. Тарасов *Патент РФ* **2748480** (2021)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СМЕСЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ С МЕТАНОМ И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

Д.О. Дуников

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

тел: +7 (926) 112-7445, эл. почта: ddo@mail.ru

Водород может быть использован для накопления, хранения и доставки энергии и рассматривается в качестве перспективного энергоносителя и инструмента для решения задач по развитию низкоуглеродной экономики и снижению антропогенного влияния на климат. Основными преимуществами водорода являются возможность его получения из различных источников и отсутствие выбросов углекислого газа при его использовании в качестве энергоносителя.

В настоящее время все низкоуглеродные методы получения водорода существенно дороже способов производства из ископаемого сырья, и в общем производстве водорода они составляют менее 1%. Целью развития технологий на базе возобновляемых источников энергии является снижение к 2050 году стоимости низкоуглеродного водорода до уровня менее 2 долларов США за килограмм, что сделает его конкурентоспособным с ископаемыми топливами.

Еще одной важной проблемой является транспортировка и хранение водорода. Водород из ископаемых источников используется в основном на месте производства в нефтехимической или аммиачной промышленности, для использования в низкоуглеродной энергетике необходимо его доставлять потребителю, в том числе на дальние расстояния. Для этого предлагается использовать энергетические смеси, в первую очередь водорода с метаном (природным газом), которые могут быть использованы в обычных газовых сетях. Концентрация водорода в таких смесях мала (обычно 5-10%), поэтому его извлечение становится трудной и дорогостоящей задачей, поскольку современные коммерческие методы очистки водорода (мембранные, КЦА) ориентированы в первую очередь на смеси с высоким содержанием водорода, и становятся неэффективны, когда водород является второстепенным компонентом смеси.

Схожие проблемы наблюдаются и в производстве биоводорода. Типичный продукт биологической переработки органического сырья представляет собой влажную смесь газов с низким парциальным давлением водорода (< 1 бар). Также для повышения конверсии органики всю большую популярность приобретают многостадийные методы, в которых производится смесь водорода и метана биологического происхождения.

Металлогидриды позволяют селективно поглощать и хранить водород в твердофазном связанном состоянии при температурах и давлениях, близких к нормальным условиям, а также эффективно сжимать и очищать водород. Наши исследования показывают, что металлогидриды могут быть использованы для эффективного разделения смесей водорода с метаном [1] и углекислым газом, в том числе биоводорода [2], таким образом, они могут быть применены в цикле для производства энергетических смесей на основе водорода, а также для улавливания углекислого газа возобновляемых источников энергии и других источников энергии с низким уровнем выбросов углекислого газа.

Нами предложена металлогидридная система для производства очищенного водорода с низким углеродным следом из смесей с метаном и/или углекислым газом, включая смеси биологического происхождения, за счет уникальных свойств металлогидридов. Исходным продуктом должна быть смесь с давлением ниже 1 МПа с парциальным давлением водорода ниже 0.2 МПа. Смесь представляет собой либо энергетическую смесь метана и водорода, либо продукт темновой ферментации, проводимой при повышенных гидростатических давлениях. Водород очищается с помощью металлогидридов с коэффициентом извлечения

свыше 70% и аккумулируется с использованием низкопотенциального (менее 100°C) тепла. Продуктом является чистый водород, пригодный для использования в топливных элементах с твердополимерным электролитом, с давлением свыше 1 МПа. Такая система может быть использована в качестве первой ступени в дальнейшей компрессии водорода до 35-70 МПа.

Литература

- [1] Dunikov D. and Blinov D. Extraction of hydrogen from a lean mixture with methane by metal hydride. *International Journal of Hydrogen Energy* **45** 9914 (2020)
- [2] Kazakov A.N., Dunikov D.O. and Mitrokhin S.V. AB5-type intermetallic compounds for biohydrogen purification and storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **41** 21774 (2016)

ВЛИЯНИЕ КОМПАКТИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ АВ₅-ТИПА

И.А. Романов, В.И. Борзенко, А.Н. Казаков

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

тел: (495) 362-2636, эл. почта: romanoff_i_a@mail.ru

Скорость взаимодействия интерметаллических соединений (ИМС) с водородом является одним из параметров определяющих эффективность перспективных металлгидридных устройств для водородной энергетики. Несмотря на то, что скорость химической реакции ИМС с водородом достаточно велика, низкая теплопроводность мелкодисперсных металлгидридных засыпок вкупе с высоким тепловым эффектом реакции создают ряд проблем при масштабировании металлгидридных устройств. Кроме того, исследование кинетики абсорбции водорода при давлениях ниже атмосферного представляет интерес в связи с водородом, полученным биологическим путем. Таким образом, создание и исследование перспективных материалов на основе металлгидридов с улучшенной теплопередачей и кинетикой взаимодействия с водородом является важнейшей задачей.

Детали эксперимента

1. В качестве объекта исследований был выбран ИМС АВ₅-типа состава $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$. Исследования проводились на трех образцах интерметаллида массой 50 г в форме свободной засыпки либо металлгидридного компакта со спиральной матрицей из пено-никеля. Образцы изготавливались из одной предварительно активированной партии ИМС в сухом боксе с инертной атмосферой. Компакт изготавливался методом холодного прессования активированного мелкодисперсного порошка, тщательно распределенного по пенометаллической матрице.

2. Экспериментальные исследования влияния компактизации на кинетику абсорбции водорода проводились на установке для измерения РСТ-изотерм по методу Сивертса УС-150 в области плато абсорбции водорода в интервале температур от 313 до 353К. Для анализа кинетических кривых использовался метод начальных скоростей [1]. Исследования абсорбции водорода под воздействием электростатического поля проводились в специально сконструированном полимерном рабочем сосуде на вакуумированных образцах в области твердого раствора и образования гидридной фазы при температуре 333 К. Электростатическое поле создавалось между цилиндрической никелевой пластиной, обернутой вокруг корпуса рабочего сосуда, и расположенной по оси сосуда медной трубкой, которая одновременно служила для ввода водорода. Напряжение до 15 кВ с различной полярностью подавалось на осевой электрод.

Результаты и обсуждение

1. Обнаружено, что полная релаксация температуры и давления при абсорбции водорода в области плато происходит быстрее в образце металлгидридного компакта во всем интервале температур по сравнению со свободной засыпкой, что связано с лучшей теплопроводностью образца за счет теплопроводящей матрицы и повышенной плотности. При этом начальная скорость абсорбции водорода у металлгидридного компакта при температурах 313 и 333К ниже по сравнению с образцом свободной засыпки, а при 353К – выше за счет значительно большей зависимости скорости реакции от температуры. Значения константы абсорбции и энергии активации, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса, заметно выше у металлгидридного компакта по сравнению с образцом свободной засыпки.

2. Обнаружено, что электростатическое поле в зависимости от полярности может, как ускорять процесс абсорбции водорода, так и замедлять его. При этом подача

отрицательного заряда на осевой электрод приводит не только к значительному замедлению процесса абсорбции, которое тем сильнее, чем выше напряжение, но и к изменению механизма реакции или скорости лимитирующей стадии, о чем свидетельствует появление точки излома на кинетических кривых.

Литература

[1] Nahm K.S., Kim W.Y., Hong S.P., Lee W.Y. *International Journal of Hydrogen Energy* V. 17, p. 333–338 (1992)

МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Тел/факс: (496) 522-1200, эл. почта: arbuzov@icp.ac.ru

Среди водород-аккумулирующих материалов одними из наиболее перспективных являются магний и его сплавы. Гидрид магния содержит 7,6 мас.% водорода, что превышает водородоемкость других известных металлических систем, обратимо взаимодействующих с водородом. Однако имеется ряд недостатков, препятствующих широкому использованию магния в качестве водород-аккумулирующего материала. Из-за высокого активационного барьера диссоциации молекул H_2 и медленной диффузии атомов водорода через слой гидрида магния скорости как гидрирования, так и дегидрирования при температурах ниже $350^\circ C$ невысоки. Необходим поиск магнийсодержащих систем и композитов, сохраняющих водородсорбционные свойства магния, но свободных от недостатков его практического использования как материала, обратимо сорбирующего водород. Поэтому в последние годы в Лаборатории водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН проводятся разработки магний-графеновых материалов и исследования особенностей их формирования и механизмов протекающих процессов.

Предложены оригинальные способы получения металл-графеновых катализаторов гидрирования, заключающиеся в одновременном восстановлении оксида графита и ионов металла (Pd, Pt, Ni). Полученные катализаторы представляют собой частицы металла размером 2–10 нм, равномерно распределенные на поверхности графеноподобного материала (ГПМ) [1, 2] (рис. 1).

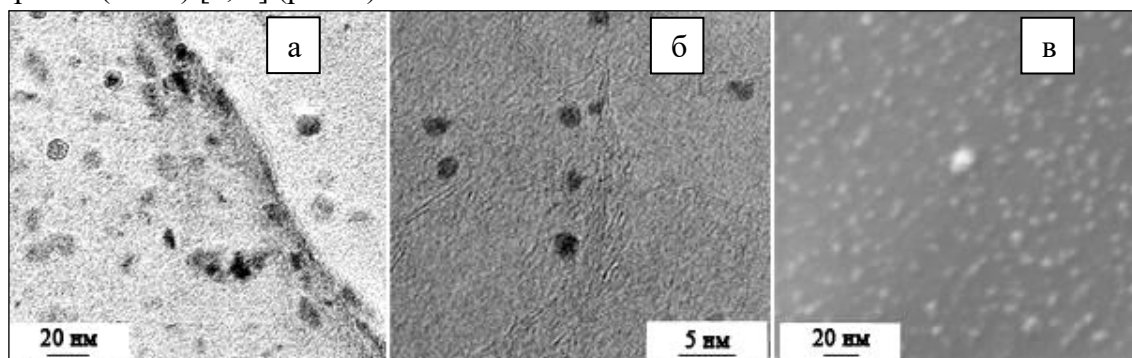


Рис. 1. Микрофотографии металл-графеновых катализаторов, содержащих 5 мас.% Ni (а), Pt (б) и Pd (в).

Разработан никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) и синтезом углеродных нановолокон в потоке смеси $Ar:H_2:C_2H_4$ при температуре $700^\circ C$ [3]. Магниево-водород-аккумулирующие композиты получены механохимическим способом – обработкой смеси магния и металл-графеновых катализаторов в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде [4]. Добавка металл-графеновых катализаторов увеличивает скорость механосинтеза гидрида магния в 1,5–2 раза. Установлено, что после проведения 10 циклов гидрирования/дегидрирования степень превращения Mg в MgH_2 составляла не менее 90% (рис. 2а). Таким образом, композиты, состоящие из 95–80% MgH_2 и 5–20% М/ГПМ, содержат 7–6,5 мас.% обратимого водорода и могут быть использованы для создания аккумуляторов водорода многократного действия. Металл-графеновые материалы выполняют как минимум 3 функции: 1 – являются катализаторами гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода, 2 – увеличивают теплопроводность композиционного материала, 3 – препятствуют спеканию высокодисперсных металлических частиц при высокотемпературном разложении гидридных фаз [5].

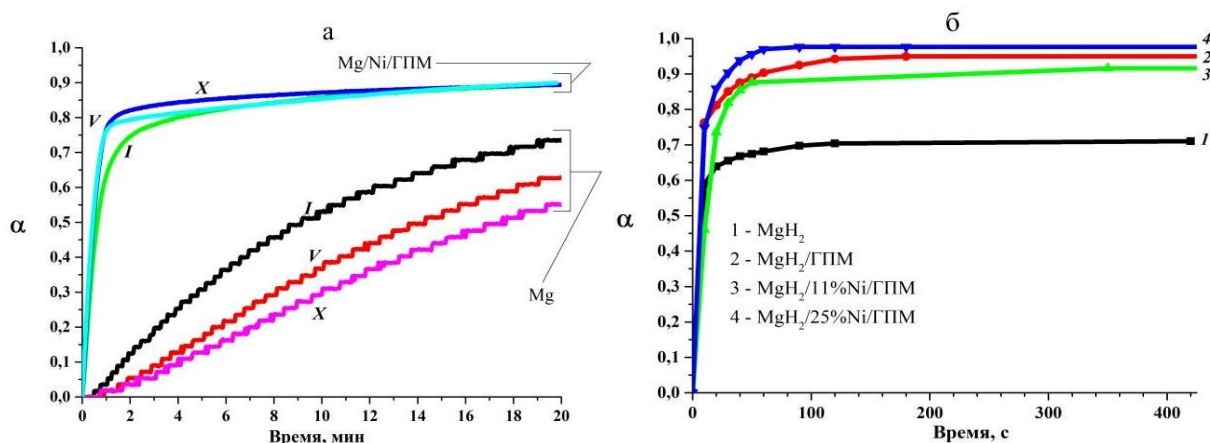


Рис. 2. а – гидрирование Mg и композита Mg/Ni/ГПМ (I, V, X – количество циклов гидрирования-дегидрирования), б – взаимодействие MgH_2 и композитов с водным раствором лимонной кислоты (0,3 М).

Одним из привлекательных водород-генерирующих материалов является гидрид магния из-за невысокой стоимости, доступности и экологичности. Это делает возможным создание на его основе мобильных, компактных и высокоэффективных генераторов водорода [6]. Несмотря на высокую степень генерации водорода (1 г MgH_2 выделяет 1,7 л H_2 при н.у.), в ходе гидролиза гидрид магния покрывается плотной пленкой гидроксида, препятствующей диффузии воды, что приводит к значительному снижению скорости и выхода реакции. Для предотвращения этого процесса предложен способ получения малоразмерного гидрида магния с добавкой ГПМ и Ni/ГПМ. Гидролиз полученных композитов MgH_2 /ГПМ и MgH_2 /Ni/ГПМ проводили в волюмометрической установке с использованием дистиллированной воды и растворов лимонной кислоты. Зависимости степени превращения от времени приведены на рис. 2б. Использование ГПМ и Ni/ГПМ способствует увеличению выхода реакции гидролиза по сравнению с гидролизом MgH_2 . Так, за 10 мин количество выделенного водорода увеличивается в 2–3 раза в случае использования ГПМ и Ni/ГПМ. В случае раствора лимонной кислоты концентрацией 0,3 М (что в 2 раза меньше необходимого по стехиометрии) происходит почти полное завершение процесса для композитов с ГПМ и Ni/ГПМ.

Благодарности

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № АААА-А19-119061890019-5).

Литература

- [1] А.А. Арбузов, М.В. Ключев, П.А. Калмыков и др. Пат. РФ 2551673 (2015)
- [2] А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин и др. Пат. РФ 2660232 (2018)
- [3] А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин и др. Пат. РФ 2748974 (2021)
- [4] А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин и др. Пат. РФ 2675882 (2018)
- [5] В.Р. Tarasov, А.А. Arbuzov, S.A. Mozzhuhin et al *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 29212 (2019)
- [6] А.А. Арбузов, Ю.Я. Шимкус, С.А. Можжухин и др. Пат. РФ 2735285 (2020)

**СЕКЦИЯ В. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.
СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ**

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Алексеенко¹, А.С. Павлец¹, К.О. Паперж¹, Даниленко М.В.¹
Е.А. Могуних¹, С.В. Беленов^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону

тел: (988) 588-8468, эл. почта: an-an-alekseenko@yandex.ru

Топливные элементы с низкотемпературной протонообменной мембраной (НТЭ) - важная часть быстро развивающейся водородной энергетики. Одним из основных компонентов НТЭ является катализатор, обеспечивающий протекание токообразующих реакций (электровосстановление кислорода, электроокисление водорода и метанола). Такой электрокатализатор представляет собой наноструктурированный материал, в котором наночастицы платины (или PtM) нанесены на микро / наночастицы углеродных носителей [1]. Повышение активности в токообразующих реакциях и снижение степени деградации таких катализаторов являются ключевыми задачами, решение которых необходимо для повышения удельных характеристик НТЭ, увеличения срока их службы, снижения стоимости вырабатываемой электроэнергии и экономии дорогой платины. Проблемы активности и стабильности электрокатализаторов актуальны, прежде всего, для катода (кислородного электрода) НТЭ. Как правило, активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность катализаторов Pt/C и PtM/C антибатно зависят от ряда их структурных характеристик. Это затрудняет выбор материалов, оптимальных по соотношению активности и стабильности [1].

Разработка новых подходов к синтезу высокоэффективных катализаторов Pt/C и PtM/C с возможностью управления их структурными и морфологическими характеристиками является актуальной задачей в области альтернативной энергетики и нанотехнологий. На сегодняшний день существует потребность в создании электрокатализаторов нового поколения, обладающих более высокими функциональными характеристиками по сравнению с известными мировыми аналогами.

Выполняемое исследование проводится по нескольким направлениям: а) оптимизация метода синтеза Pt/C катализаторов с целью получения материалов с равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя; б) получение новых биметаллических катализаторов с особой структурой наночастиц для повышения активности в реакции восстановления кислорода и стабильности; в) разработка новых подходов к аттестации структурных и электрохимических характеристик катализаторов.

В процессе исследования удалось получить высокоэффективные Pt/C электрокатализаторы, характеризующиеся высокой площадью электрохимически активной поверхности не менее 80 м²/г(Pt), с равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя и средним размером наночастиц 1.5-2.5 нм с узкой дисперсией размерного распределения (Рис. 1а) [2, 3].

Разработан и запатентован новый метод получения платиномедных катализаторов со структурой биметаллических наночастиц «градиент», которые характеризуются повышенной активностью в реакции электровосстановления кислорода 500-800 А/г(Pt), а также высокой стабильностью по результатам длительного стресс-тестирования (Рис. 1б) [4, 5].

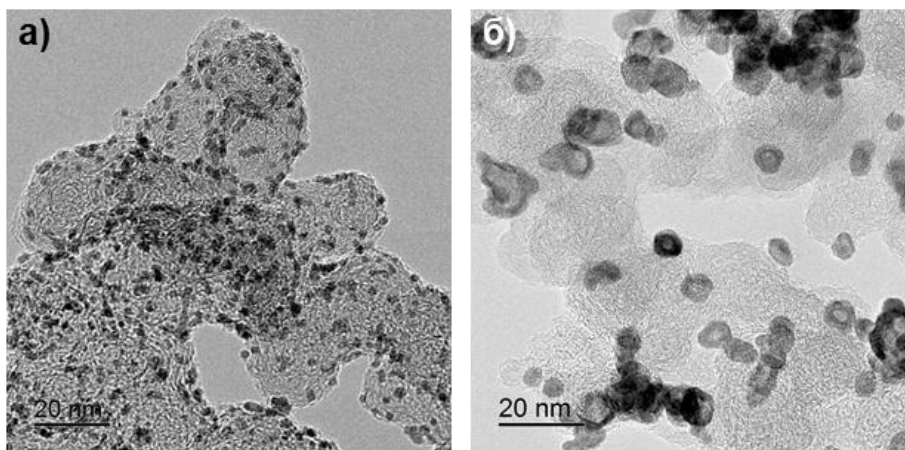


Рисунок 1. Фотографии микроструктуры Pt/C катализатора с массовой долей платины 20% (а), PtCu/C катализатора со структурой оболочка-ядро (б).

Предварительно кислотнoобработанные биметаллические катализаторы были протестированы в мембрано-электродных блоках топливных элементов. Полученные PtCu/C образцы показали высокие мощностные характеристики, превышающие таковые для коммерческого аналога [6].

В работе [2] предложен метод расчета пересечений наночастиц на основе анализа фотографий просвечивающей электронной микроскопии полученных Pt/C материалов, а в работе [7] апробирован метод графической интерпретации цветоперехода при восстановлении прекурсора платины в процессе жидкофазного синтеза.

Все полученные материалы характеризуются функциональными характеристиками, превышающими таковые для коммерческих аналогов (HiSPEC3000, Johnson Matthey; E-TEK).

Авторы выражают благодарность научному консультанту, профессору, д.х.н. Гутерману Владимиру Ефимовичу.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-79-00258).

Литература

- [1] L. Moriau, A. Hrnji, A. Pavli, A. Kamsek, M. Gatalo, N. Hodnik *iScience* (CELL PRESS) p. 102102 (2021)
- [2] K. Paperzh, A. Alekseenko, V. Volochaev, I. Pankov, O. Safronenko, V. Guterman *Beilstein J. Nanotechnol.* p. 593-606 (2021)
- [3] A.A. Alekseenko, E.A. Ashihina, S.P. Shpanko, O.I. Safronenko, V.E. Guterman *Applied Catalysis B: Environmental* p. 608–615 (2018)
- [4] А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, И.Н. Новомлинский, В.С. Меньщиков Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины. Патент №2677283 от 18.06.2018
- [5] A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh *International Journal of Hydrogen Energy* p. 3676–3687 (2018)
- [6] V. Menshchikov, A. Alekseenko, V. Guterman, N. Zelenina, O.I. Safronenko *Nanomaterials* (MDPI) p.742 (2020)
- [7] M.V. Danilenko, V.E. Guterman, E.V. Vetrova, I.V. Pankov, O.I. Safronenko *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 127525-127538 (2021)

СТАРЫЕ И «НОВЫЕ» УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.А. Гуревич

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

тел: (812) 292-7391, факс: (812) 297-1017, эл. почта: gurevich@quantel.ioffe.ru

В докладе вначале рассматриваются некоторые общие вопросы, включая происхождение углерода, свойство аллотропии. Приводятся примеры кристаллических аллотропных модификаций углерода с sp^3 , sp^2 , sp типом связи. Отдельно обсуждается структура аморфных модификаций, таких как сажа, стеклоуглерод, активированный уголь. Далее обсуждаются свойства углеродных структур, которые наиболее часто используются в качестве электродных материалов в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Электрохимические свойства этих материалов рассматриваются с точки зрения величины емкости, которая обеспечивается как при малых, так и при больших плотностях тока. Все рассмотренные материалы хорошо известны и находят широкое применение.

Следующая часть доклада посвящена материалам, состоящим из кластеров углерода, которые могут содержать от единиц до нескольких сотен атомов. Размеры таких кластеров составляют менее 1 нм, поэтому их трудно причислить к наночастицам, скорее их можно называть «суб-нано-частицы». Важно, что и свойства таких кластеров могут довольно сильно отличаться от свойств наночастиц. Кластерные углеродные материалы, конечно, не являются чем-то совершенно новым. Например, такие материалы получают при облучении графита короткими и мощными лазерными импульсами, т.е. методом лазерной абляции, о чем упоминалось еще в ранних работах по получению фуллеренов. В этих работах было показано, что в результате лазерной абляции графита одновременно генерируются кластеры с различным числом атомов (в специальных условиях доминируют кластеры C_{60} и C_{70}). Механизм образования кластеров – конденсация испаренных атомов углерода при быстром расширении и охлаждении плазмы лазерного факела. При осаждении образующихся кластеров на подложку формируется структура объемного углеродного «кластерного» материала.

Последняя часть доклада, основанная на результатах собственных исследований, посвящена обсуждению структуры кластерного углеродного материала и его электрохимических свойств при использовании в качестве анода литий-ионных аккумуляторов. Показано, что материал состоит из кластеров углерода размером менее 1 нм и имеет специфическую иерархию структуры. Материал является аморфным и обладает целым рядом необычных свойств, включая значительную избыточную энергию метастабильного состояния, высокую проводимость, сверхвысокую твердость и др. Приводятся результаты, показывающие, что тонкие пленки материала обладают достаточно высокой емкостью по литию, более 600 мАч/г, которая лишь незначительно уменьшается при токах заряда-разряда до 200С в течение 10000 циклов. Показано также, что из полученного материала в рамках традиционной литий-ионной технологии можно изготовить электродные слои с удельной емкостью до 4 мА/см², что позволяет получить литий-ионные аккумуляторы (в виде т.н. паучей) с удельной энергией до 200 Втч/кг при работе в режиме быстрого заряда (заряд в течение 20 мин.).

Совокупность приведенных результатов показывает, что хотя рассматриваемый углеродный материал, как таковой, не является новым, ряд его свойств не был ранее известен, и, что наиболее важно, не были известны его превосходные электрохимические свойства, которые обеспечивают высокую емкость по литию и способность к быстрому заряду и разряду. В силу последнего, рассматриваемый кластерный углеродный материал является перспективным для применения на аноде литий-ионных аккумуляторов.

Обсуждаемые результаты получены в рамках проекта, поддерживаемого компанией ООО «Эйчи Карбон Суперкэп».

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

М.А. Каменский¹, Е.В. Белецкий¹, О.В. Левин¹, А.О. Радумцев²

¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²Центр «Физика плазмы» Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск
тел.: (812) 428-6900, эл. почта: kamenskymisha@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее распространенных портативных источников энергии в настоящее время, что связано с их высокими значениями емкости, энергии и стабильности в ходе длительной эксплуатации. Для улучшения их свойств разрабатываются новые способы получения и модификации электродных материалов. Среди потенциальных перспективных анодных материалов рассматривается ряд оксидов переходных металлов [1] вследствие конверсионного механизма электрохимической реакции. Особый интерес представляют материалы на основе оксидов и оксигидроксидов железа ввиду их нетоксичности, низкой стоимости и высокой теоретической емкости [2].

Наиболее часто подобные материалы получают гидротермальным методом, который позволяет получать частицы различных размеров и морфологии, включая наночастицы. Альтернативным способом может служить низкотемпературный плазменный синтез, который также позволяет получать наночастицы различной морфологии. Целью данной работы было получение плазмоэлектрохимическим синтезом оксигидроксида железа FeOОН и исследование его свойств как анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Плазмоэлектрохимический синтез осуществлялся в водном растворе 50 мМ FeSO₄ с разделением катодного и анодного пространств. В качестве катода использовалась стальная сетка площадью 12 см², в качестве анода применялась стальная полая трубка с диаметром отверстия 80 мкм. Генерация плазмы проводилась из тока аргона при напряжении 2000 В, ток составлял 0.8 – 1.0 мА. Реакция на поверхности проводилась 24 ч при постоянном перемешивании. Полученный продукт был выделен центрифугированием, высушен в вакууме при 90 °С и охарактеризован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Анодные материалы на основе FeOОН были приготовлены по стандартной методике: активный компонент смешивался с сажей и поливинилиденфторидом (PVDF), растворенным в N-метилпирролидоне, в соотношении 70 масс.% FeOОН, 20 масс.% сажи и 10 масс.% PVDF. Полученная вязкая смесь наносилась на медную фольгу (толщина при нанесении – 100 мкм), высушивалась в вакууме при 90 °С. Электрохимические тесты проводились в ячейках типа CR 2032 против литиевого анода методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии.

В ходе плазмоэлектрохимического синтеза были получены наночастицы FeOОН размером порядка 100 нм с отдельными агломератами 500 – 700 нм, обладающие сложной волокнистой структурой. Частицы плохо окристаллизованы, что обусловлено их сильно развитой поверхностью и малыми размерами. Методами циклической вольтамперометрии установлено, что в ходе длительного циклирования емкость сперва уменьшается (в ходе 20 – 50 циклов), после чего медленно начинает прирастать. При этом меняется форма ЦВА-кривых, что может быть объяснено двумя протекающими параллельно электрохимическими реакциями. Удельная емкость материалов на низком токе близка к 800 мАч·г⁻¹, при повышении тока она систематически уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-04010) и БРФФИ (грант № Ф21РМ-104). Исследования методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были

проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии» и «Физические методы исследования поверхности»).

Литература

[1] M.V. Reddy, G. Subba Rao, B. Chowdari *Chemical Reviews* **113** 5364-7 (2013).

[2] S. Fang, D. Bresser, S. Passerini *Advanced Energy Materials* **10** 1902485 (2020).

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АВ₅ ТИПА

А.Н. Казаков¹, И.А. Романов¹, Д.В. Блинов^{1,2}, А.А. Володин³

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

² Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

тел: (495) 362-2636, эл. почта: kazakoffalex09@gmail.com

С момента коммерциализации Ni-MH аккумуляторов в начале 1990-х ведутся непрерывные исследования различных интерметаллических соединений (ИМС) на возможность их использования в качестве анодного материала в электрохимических системах хранения энергии. ИМС для анодных материалов можно представить общей формулой $A_mB_nH_x$, где А – металл, образующий стабильный бинарный гидрид (La, Ce, Mm, Ti, Zr, V, Mg), а металл В в обычных условиях с водородом не взаимодействует (Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al и другие). В зависимости от соотношения металла А к металлу В ИМС можно классифицировать в нескольких основных типах: АВ₅, АВ₂, АВ_{3-3.5}, АВ, А₂В, твердые растворы внедрения Ti, V. Характеристики каждого типа сплавов в значительной степени отличаются по водородной емкости, разрядной емкости, активации и стабильности из-за различного состава и кристаллической структуры [1].

Важнейшими электрохимическими характеристиками материалов, применительно к Ni-MH аккумуляторам, являются максимальная емкость заряда (C_{max}), производительность при высоких плотностях тока (HRD), циклическая стабильность и легкость активации [2].

Целью данной работы является исследование электрохимических процессов в системе щелочной электролит – металлгидридный с точки зрения скорости активации, максимальной разрядной емкости, производительности электродов при высоких плотностях тока и циклической стабильности.

Серия ИМС АВ₅ типа на основе $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_4Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ с частичным замещением La на Nd, Ni и Co на Al, Cr для улучшения электрохимических свойств были приготовлены методом дугового плавления в аргоновой атмосфере с последующим отжигом при 1223 К. Кристаллическая структура и фазовый состав отожженных образцов были определены методом рентгеновской дифракции на диффрактометре Bruker's D8 ADVANCE с медным излучением. Электрохимические измерения проводились в стандартной трех-электродной ячейке с 6М раствором КОН в качестве электролита и ртуть-оксидным электродом сравнения. В качестве противоиэлектрода использован коммерчески доступный Ni(OH)₂ с заведомо большей емкостью. Для активации металлгидридного электрода проведено 10 циклов заряда при плотности тока 100 мА/г в течение 4.5 часов и последующего разряда при той же плотности тока до потенциала 0.6 В. Время релаксации между зарядом и разрядом электрода составляло 0.5 часа. После активации последовательно проведены измерения производительности электрода при высоких плотностях тока и циклической стабильности. Производительность электрода при высоких плотностях тока была измерена в диапазоне плотностей тока разряда 100 – 1000 мА/г. Заряд электрода проводился при плотности тока 100 мА/г в течение 4 часов. Исследования циклической стабильности проведены циклированием заряд разряд при 1С (300 мА/г) в течение 100 циклов.

Литература

[1] M. Tliha, et al., *Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, **18**(3): p. 577-593. (2014)

[2] L. Ouyang, et al., *Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review*. Materials Chemistry and Physics, **200**(Supplement C): p. 164-178. (2017)

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ КАТОДНЫХ КАНАЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВОЗДУШНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

Е.В. Герасимова, А.В. Чуб, М.З. Галин, А.В. Левченко

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

эл. почта: lyramail@mail.ru

В настоящее время активно развивается направление по разработке энергоустановок для обеспечения электроэнергией портативных устройств и различных подвижных роботизированных платформ. Использование аккумуляторов в таких устройствах ограничивает время их автономной работы, а массогабаритные характеристики накладывают ряд ограничений для их применения. Одним из способов решения данной проблемы является использование источников энергии на основе водородно-воздушных топливных элементов. Высокий коэффициент полезного действия, отсутствие токсичных выбросов, бесшумность, высокая энергоемкость являются основными преимуществами таких источников энергии.

На эффективность работы сверхлегкого топливного элемента, в котором и для окисления топлива, и для охлаждения, используется воздух из окружающей среды, влияет геометрия воздушных каналов. Оптимизацию геометрии катодных каналов проводили путем мультифизического моделирования методом конечных элементов в программной среде COMSOL Multiphysics®. В работе построена 3D-модель катода топливного элемента. Для оптимизации длины и ширины каналов проводилось варьирование их геометрических размеров, скорости потока воздуха, поляризации. Эффективность работы топливного элемента оценивалась по анализу температурного профиля, изменению концентрации кислорода, величины плотности тока и ее распределению по поверхности электрода. Примеры распределения температуры вдоль канала показан на рисунке. Для валидации модели использовались экспериментально полученные характеристики сверхлегкого топливного элемента с номинальной мощностью 500 Вт.

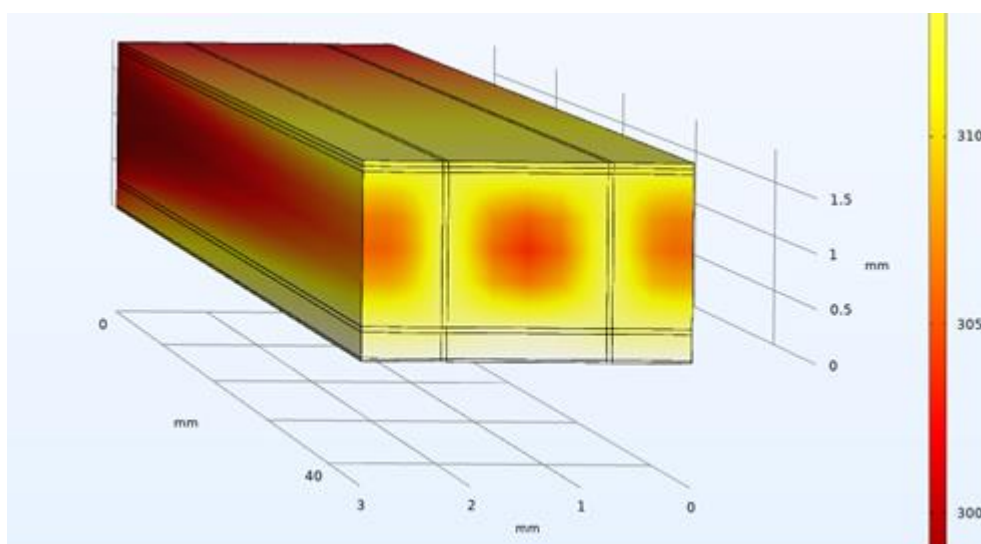


Рис. 1. Распределение температуры вдоль канала низкотемпературного топливного элемента с воздушным охлаждением.

В работе показано, что с уменьшением ширины канала и ребра, характеристики ТЭ возрастают: средняя температура падает, ток возрастает, а распределение тока по каталитическому слою становится более равномерным. Найдены оптимальные значения ширины канала и ребра, обеспечивающие оптимальный удельный ток и температуру в

топливном элементе. Показано, что с увеличением длины канала, максимальная температура катода нелинейно возрастает. Рекомендована оптимальная длина воздушного канала (рис. 2).

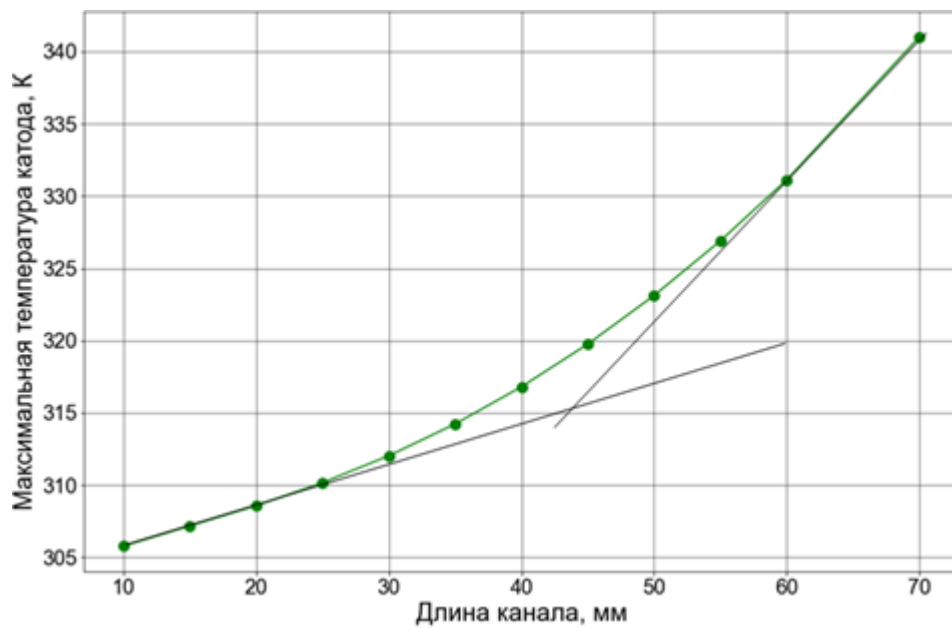


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры катода от длины воздушного канала.

Благодарности. Работа частично выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF V₂O₅ –BASED CATHODES FOR AQUEOUS ZINC-ION BATTERIES

F.S. Volkov, E.G. Tolstopjatova, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, A.I. Vypritskaya, A.I. Volkov,
V.V. Kondratiev

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry

V₂O₅ is considered as a promising cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) due to its layered structure with enlarged interlayer distance providing high specific capacity at reversible intercalation Zn²⁺ ions. However, despite the recent progress, the issues of unsatisfying capacity, rate capability and cycling stability of V₂O₅-based materials have not been resolved.

In this work we compare the electrochemical performance of two kind V₂O₅-based electrodes, with pristine V₂O₅ and V₂O₅ coated by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). The V₂O₅/PEDOT composite material was synthesized by soft reduction of V₂O₅ by EDOT under microwave radiation.

Electrode materials were prepared by mixing the original V₂O₅ or V₂O₅/PEDOT with carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a 70:20:10 ratio in N-methylpyrrolidone. The resulting viscous slurry was cast on the titanium foil, vacuum-dried at 60 °C and roll-pressed. Mass loading of electroactive material was ~2.0 mg cm⁻². Coin cells CR2032 were assembled vs. Zn anode, aqueous 3 M ZnSO₄ and Whatman glass fiber GF/C were used as electrolyte and separator.

Electrochemical tests were performed by galvanostatic charge/discharge (GCD) and cyclic voltammetry (CV) in the (0.3–1.4) V potential range vs. Zn/Zn²⁺ at room temperature (20±2 °C). GCD tests were done using battery testing system CT-4008 (Neware Co., China) in the (0.3–20) A g⁻¹ current range, CV measurements were carried out on a potentiostat Biologic BCS-805 (France) at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹.

The comparison of electrochemical performances of two cathode materials made from the single source of powder showed the significant improvement of modified material in terms of capacitive properties and long-term stability. V₂O₅/PEDOT electrodes reach high steady-state capacity values without long activation processes commonly proceeding with original V₂O₅ electrodes. They provides high specific capacity 380 mAh g⁻¹ at 0.3 A g⁻¹, improved C-rate capability (274 mAh g⁻¹ and 102 mAh g⁻¹ at 5 A g⁻¹ and 20 A g⁻¹, and better stability during long-term cycling (7% capacity loss during 200 cycles at 5 A g⁻¹). The results and the reasons of improved electrochemical performance will be discussed.

Acknowledgements: The financial support from RFBR (grant № 21-53-53012) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Center for X-ray Diffraction Methods, the Interdisciplinary Center for Nanotechnology and the Center for Thermogravimetric and Calorimetric Research of the Research Park of Saint Petersburg State University.

НОВЫЕ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Г. Гоффман, А.Д. Макарова, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, Н.В. Горшков,
М.А. Викулова, А.М. Байняшев

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. Саратов
тел: (919) 831-9405, эл. почта: vgoff@rambler.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию накопителей энергии (НЭ) и твёрдых электролитов для эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе для эксплуатации в условиях Крайнего Севера при низких температурах, достигающих значений до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В связи с этим, исследователи и разработчики обращают внимание на твёрдые полимерные и керамические электролиты.

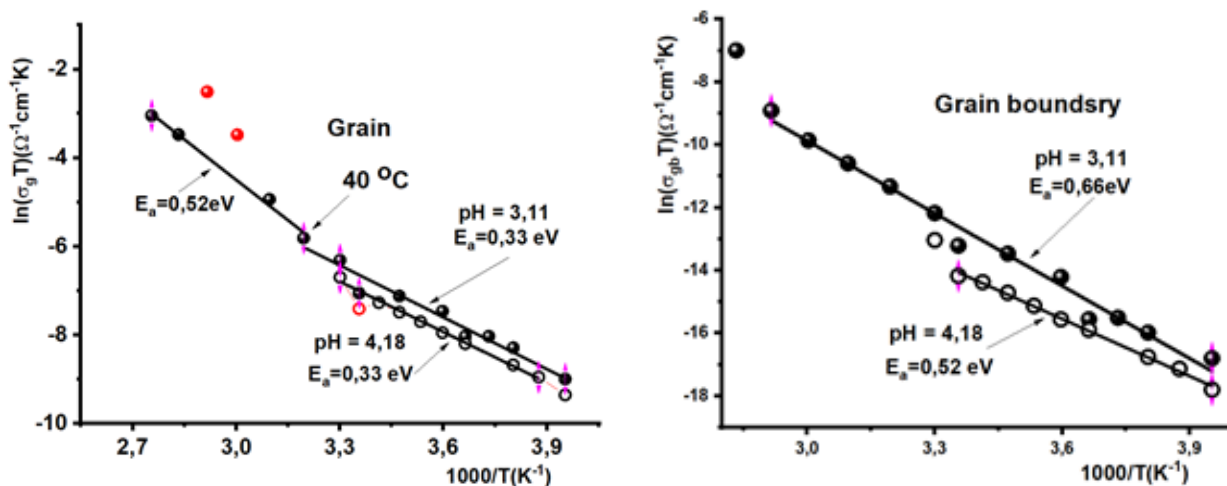
Вызывает интерес сравнительно новый вид твёрдых электролитов на основе полититанатов калия, в которых транспортные свойства связаны с ионным переносом по водороду [1]. Полититанаты калия (ПТК) и композиционные материалы на основе модифицированного и допированного ПТК достаточно хорошо изучены при средних и высоких температурах [2]. Квазиаморфная структура частиц ПТК при комнатной температуре построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (сильно искажённая слоистая структура, подобная структуре кристаллического лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [3]. Перенос протонов может осуществляться по адсорбционной (12%) или кристаллизационной (1,8%) воде, входящей в структуру квазиаморфного ПТК.

Настоящая работа посвящена определению электрохимических и электрофизических характеристик ПТК при средних и низких температурах с целью применения в перспективе как твёрдого электролита в накопителях энергии, работающих при отрицательных температурах (по шкале Цельсия).

Протонированные формы полититаната калия (ППТК) получали путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК, определённых количеств 10% раствора H_2SO_4 при постоянном перемешивании до получения стабильных значений pH и последующего высушивания. При увеличении кислотности среды количество калия в получаемом материале снижалось при одновременном росте степени протонирования, т. е. происходило внедрение в межслоевые пространства ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена.

Термические исследования проводили на системе совмещённого термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 (METTLER TOLEDO, Швейцария) в интервале температур от -100 до $+700\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью изменения температуры $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Анализ термограммы образца, полученного при $\text{pH}=8,88$, показал, что охлаждение от комнатной температуры ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ не зафиксировало ни одного экзотермического или эндотермического эффектов. На основании этого результата можно сделать заключение, что кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевает фазовых превращений при охлаждении до температуры $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Частотные зависимости импеданса компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного измерителя импеданса Novocontrol Alpha AN. Годографы импеданса представляют собой последовательно расположенные три дуги разного радиуса: высокочастотную, с малым радиусом, описывающую релаксацию и транспортные процессы в объёме частиц; среднечастотную, с радиусом, значительно превосходящим высокочастотный, относящуюся к переносу зарядов по границам зёрен; низкочастотную, определяющую электродные процессы.



Из температурных зависимостей проводимости от обратной температуры рассчитаны энергии активации для процессов транспорта в объёмах зёрен, для границ зерен и для электродных областей. Увеличение pH приводит к снижению проводимости объёма зерен, но при этом энергия активации E_g не изменяется. В случае с межзёренной проводимостью (σ_{gb}), её значения снижаются при увеличении pH и вместе с этим снижается энергия активации E_{gb} межзёренной проводимости.

Такое поведение может быть связано с транспортом ионов водорода по структурированной воде в межслойных пространствах зёрен с энергией активации $E_g = 0,33 \text{ eV}$. С другой стороны, основное количество адсорбционной воды собирается в межзёренном пространстве, поэтому транспорт по неупорядоченной воде может быть более затруднителен и энергия активации в этом случае выше ($E_{gb} = 0,66 - 0,52 \text{ eV}$). Чем меньше количество адсорбционной воды в межкристаллитном пространстве, тем более она упорядочена на поверхности зёрен, тем меньше, как следствие, энергия активации E_{gb} .

В работе впервые показано, что в полиитинатах калия кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевает фазовых превращений при температурах ниже нуля градусов (до $-100 \text{ }^\circ\text{C}$) и энергии активации проводимостей объёма зёрен E_g , межзёренных границ E_{gb} и электродных областей E_{ec} сохраняют постоянные значения.

Разрабатываемый оксидный твёрдый электролит может найти своё применение в накопителях энергии, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера.

Литература

- [1] A. Gorokhovskii, V. Goffman, N. Gorshkov, E. Tret'yachenko *Glass and Ceramics*. **72** 54 (2015)
- [2] V. Goffman, A. Gorokhovskiy, M. Kompan, E. Tret'yachenko *Journal of alloys and compounds* **615** 526 (2014)
- [3] M. Aguilar-González, A. Gorokhovskiy, A. Aguilar-Elguezabal *Materials Science and Engineering* **174** 105 (2010)

ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.А. Каменский¹, А.О. Сафронова², С.Н. Елисеева¹

¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 428-6900, эл. почта: kamenskymisha@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее распространенных портативных источников энергии в настоящее время. Одним из их основных недостатков является утечка горючего и токсичного жидкого электролита на основе 1 М LiPF₆ и органических карбонатов. Для решения этой проблемы могут применяться различные твердотельные (или квазитвердые) электролиты с целью повышения безопасности аккумуляторов в ходе эксплуатации и увеличения стабильности работы. Гель-полимерные электролиты (ГПЭ) сочетают в себе свойства жидких и твердых электролитов и обладают рядом преимуществ, таких как высокая ионная проводимость, хорошие механические свойства, гибкость. В качестве матриц для создания ГПЭ применяются такие полимеры как полиэтиленоксид, поливинилиденфторид, целлюлоза и ее производные, поливиниловый спирт и другие [1,2].

Среди полимерных матриц для ГПЭ отдельно можно выделить целлюлозу и ее производные ввиду широкой распространенности в природе, растворимостью в воде, термической и механической устойчивости и способности инициировать диссоциацию солей лития, что ускоряет миграцию катионов лития [3]. Целью данной работы было исследование гель-полимерных электролитов на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с разной пористостью.

Мембраны на основе КМЦ были приготовлены из водных растворов полимера путем нанесения раствора на стеклянную поверхность. Растворитель удалялся в сушильном шкафу при 75 °С. N,N-диметилформамид (ДМФ) использовали в качестве порообразующего агента, изменяя соотношение растворителей ДМФ– вода, получили разные по пористости мембраны КМЦ.

Перед использованием в макетах ЛИА мембраны были смочены в коммерческом электролите (1 М LiPF₆ в этиленкарбонате: диметилкарбонате (ЕС:DMC)). Исследования ионной проводимости мембран проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса в различных условиях, диапазон электрохимической активности оценивался методом циклической вольтамперометрии в полных ячейках.

Свойства электродных материалов на основе LiCo_{0,33}Ni_{0,33}Mn_{0,33}O₂ были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд/разряда. Катодные материалы были приготовлены по стандартной методике в соотношении 90 масс.% оксида, 5 масс.% сажи и 5 масс.% поливинилиденфторида (PVDF).

В ходе изготовления мембран было установлено, что при увеличении содержания ДМФ от 0.1 до 0.5 мл на 10 мл воды позволяет увеличить механическую прочность и пористость пленок. Полученные мембраны в смоченном состоянии приобретают вид гель-полимерного электролита, при заполнении пор, пленка меняет цвет и механические свойства. Полученные мембраны были опробованы в макетах литий-ионных аккумуляторов, в результате чего были зарегистрированы их электрохимические параметры (диапазон электрохимической стабильности, ионная проводимость).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-56069).

Литература

- [1] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng *J. Mater. Chem. A* **4** 10038–10039 (2016).
- [2] L. Zhao, J. Fu, Z. Du, X. Jia, Y. Qu, F. Yu, J. Du, Y. Chen *J. Memb. Sci.* **593** 117428 (2020).
- [3] J. Sheng, S. Tong, Z. He, R. Yang *Cellulose* **24** 4103–4122 (2017).

УНТ-СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.О. Краснова, Н.К. Зеленина, А.А. Томасов ,
А.О. Пелагейкина, А.Г. Касцова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
тел: (812) 292-7965 доб. 825, эл. почта: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Приводятся данные об опыте и особенностях использования многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве многофункционального материала. Отличительная особенность заключается в использовании УНТ не как носителя активной части электрокатализатора (например, Pt), а как самостоятельного компонента.

Исследованы и продемонстрированы следующие направления:

1. Роль УНТ в качестве сокатализатора платины в кислородной реакции. Показано, что поверхностные соединения кислорода принимают участие в восстановлении оксидов платины и увеличивают площадь ее активной поверхности [1, 2].
2. Роль длинных (микроны) УНТ в создании особого рода структуры электрода с высокой (>0.7) пористостью и перколяцией электронов в очень широком диапазоне составов за счет создания электрически замкнутой сетки.
3. Роль длинных, высокопористых УНТ в создании структуры с пространственно разнесенными компонентами (платины и протонпроводящего полимера Nafion), благодаря чему в электрохимическом процессе активно используется большая доля поверхности платины и усиливается массоперенос внутри электрода [3].
4. Роль УНТ в процессах деградации при длительном электрохимическом воздействии [4].
5. Роль УНТ в качестве материала, стабилизирующего Nafion при термическом воздействии.

Литература

- [1] Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, В.Н. Гурин *ПЖТФ* **37** 32 (2011)
- [2] А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова *Электрохимия* **50** 835 (2014)
- [3] А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.О. Краснова *ЖСХ* **60** 1567 (2019)
- [4] Н.В. Глебова, А.О. Краснова, А.А. Нечитайлов *ЖТФ* **91** 1689 (2021)

ВЛИЯНИЕ ЗАГРУЗКИ ПЛАТИНЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

М.А. Дерендяев^{1,2}, А.Б. Яльмаев^{1,2}, Д.В. Корякин^{1,2}, Е.В. Герасимова², А.В. Левченко²

¹ФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

эл. почта: lyramail@mail.ru

Одними из самых интересных альтернативных источников энергии являются низкотемпературные топливные элементы (ТЭ). Перспективным направлением развития ТЭ представляется изучение методов управления структурой поверхности каталитического слоя, варьирование условий и оптимизация методов создания электродов для достижения более высокой эффективности работы катализатора в ТЭ при значительно меньших количествах загрузки каталитического металла в системе.

Для создания активных слоев топливного элемента использовались 3 метода: дозирующее лезвие, шелкография и ультразвуковое напыление. Для изготовления каталитических слоев различными методами использовался катализатор HISPEC 4000 40% Pt/C (Johnson Matthey) и суспензия Nafion DE-1021 (DuPont). Моделирование катода ТЭ проведено с помощью программного продукта COMSOL Multiphysics (COMSOL LLC).

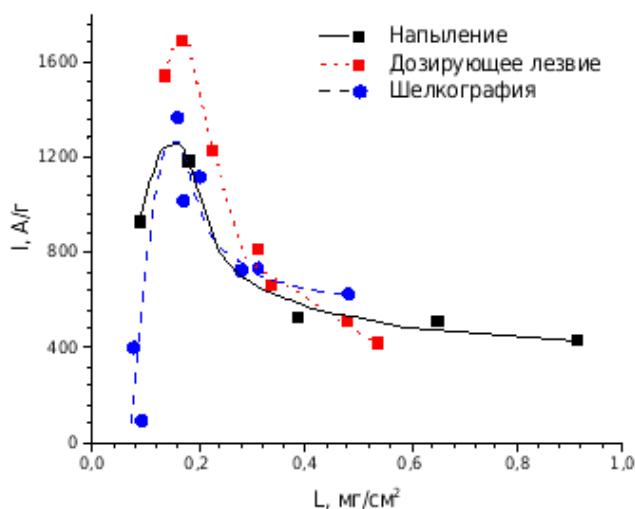
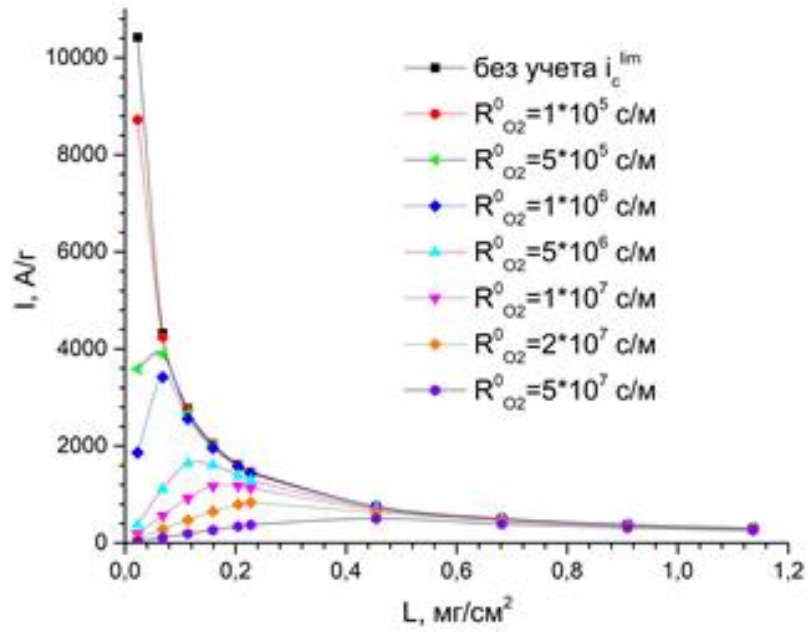


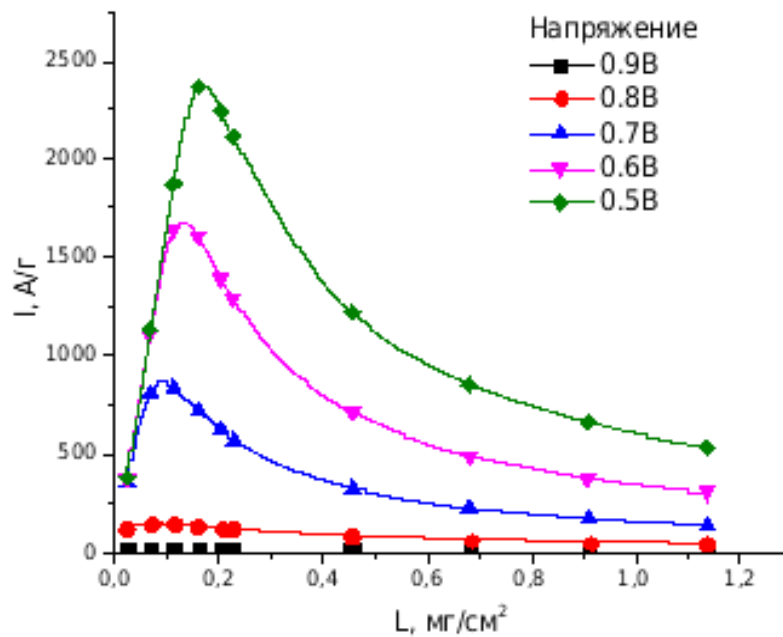
Рис. 1. Зависимость удельного тока ТЭ при 0,6В от содержания платины на катоде, эксперимент.

В ходе работы установлено, что максимальные значения удельных электрохимических характеристик ТЭ при эффективном использовании платины со всеми типами изготовленных электродов соответствуют загрузке платины на катоде 0,15...0,25 мг/см² (рис. 1). Наблюдаемая в работе тенденция увеличения удельных характеристик ТЭ с уменьшением загрузки вызывает потребность создавать тонкие каталитические слои при работе в режиме максимального КПД (0,7...0,8В).

В результате моделирования работы катода водородно-воздушного ТЭ подтвержден эффект увеличения удельных характеристик ТЭ при уменьшении загрузки каталитического слоя. Падение удельной мощности при загрузках платины менее 0,1 мг/см² объяснено эффектом затопления сверхтонкого каталитического слоя вблизи мембраны, вызывающим увеличение транспортного сопротивления кислорода (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Результаты моделирования. а) Зависимость удельного тока I топливного элемента при напряжении 0.6 В от загрузки платины L на катоде при различных значениях транспортного сопротивления кислорода, б) зависимость удельного тока ТЭ от содержания платины на катоде при различных напряжениях. $R_{O_2}^0 = 5 \cdot 10^6$ с/м.

Благодарности. Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ AL-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, В.И. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты
тел: (81555)-79339, эл. почта: g.kunshina@ksc.ru

Новая область применения литийпроводящих твердых электролитов - проектирование электрохимических устройств с селективными твердоэлектролитными мембранами для извлечения Li электролизом из морской воды [1-2]. Твердый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ со структурой граната имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную. Li-ионная проводимость кубического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при комнатной температуре на 2 порядка выше, чем тетрагонального [3]. Тетрагональная модификация является более термодинамически стабильной, поэтому для формирования кубической модификации необходима стабилизация путем легирования ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , Ta^{5+} . Информация об условиях формирования модификаций LLZ (температуре, количестве допанта, фазовом переходе) неоднозначна [4].

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей образования высокопроводящей кубической модификации Al-замещенного твердого электролита LLZ номинального состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Синтезированные образцы LLZ характеризовали методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии. Методами спектроскопии электрохимического импеданса, потенциостатической хроноамперометрии и линейной вольтамперометрии изучены основные электрохимические характеристики (ионная и электронная проводимость, потенциал разложения и число переноса Li^+).

Методом РФА установлено, что монофазные порошки со структурой граната, не содержащие непроводящих примесных фаз (La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), образуются в результате взаимодействия компонентов шихты за 1 стадию при температуре 900-1000°C в течение 4-6 ч [5]. Однако, в этих условиях образуются и сосуществуют в соизмеримых количествах 2 модификации LLZ: тетрагональная (ICDD PDF 01-080-6140) и кубическая (ICDD PDF 01-080-7219).

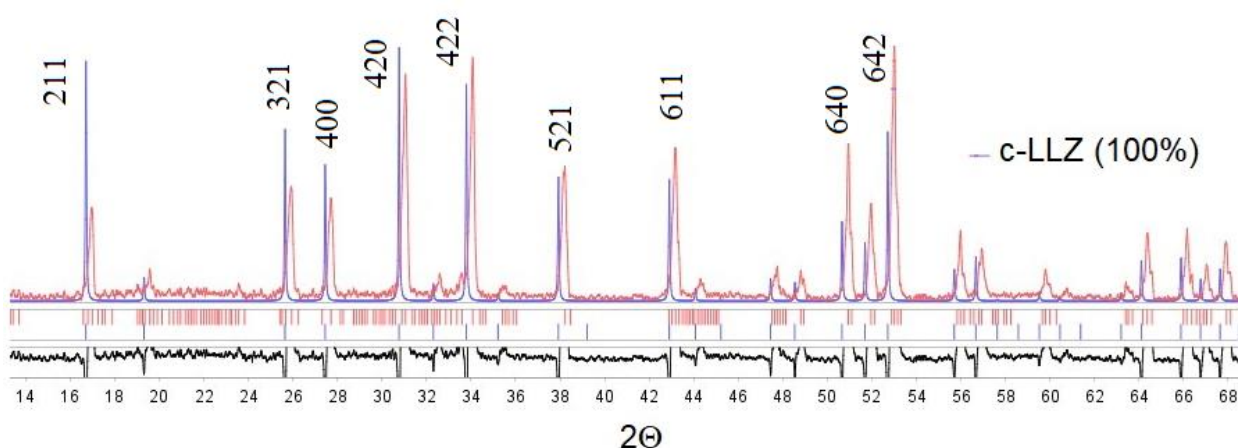


Рис. Дифрактограммы образца LLZ кубической модификации после спекания при 1150°C в течение 6 ч

Средний размер частиц порошкообразного LLZ, рассчитанный по величине удельной поверхности ($0.9 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), составлял 1.3 мкм. Анализ распределения по размерам частиц пресс-порошка после спекания при 900°C в течение 2 ч показывает, что система полидисперсная (размеры частиц изменяются в интервале от 0.5 до 10 мкм). Согласно

гистограмме распределения 25% частиц LLZ имеют размеры <2.2 мкм, 50% частиц LLZ - <3.9 мкм, 75% частиц LLZ - <6.4 мкм. Вследствие агломерации частиц LLZ оценивается не распределение отдельных частиц, а распределение агломератов частиц по размерам.

Чистая кубическая модификация (рис.) образуется при дополнительном спекании прессованных образцов LLZ (в виде таблеток для измерения ионной проводимости) в следующем режиме: нагрев от 20°C до 1050°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, далее нагрев от 1050°C до 1150°C со скоростью 2 град·мин⁻¹ и изотермическая выдержка при 1150°C в течение 6-8 ч. Суммарная продолжительность температурной обработки 2-х стадий составляла около 10 ч. Продолжительность спекания и полная трансформация тетрагональной фазы в кубическую зависит также от массы образцов LLZ, подвергаемой спеканию.

Дополняют результаты РФА относительно наличия тетрагональной модификации в образцах LLZ данные дифференциально-термического анализа и спектроскопии электрохимического импеданса. Термическая стабильность керамики LLZ вплоть до температуры плавления (~1350°C) была подтверждена методом ДТА. Максимальная удельная общая ионная проводимость кубической модификации LLZ при 20°C составила $2 \cdot 10^{-4}$ См/см, электронная проводимость 10^{-9} См/см.

Литература

- [1] X. Zhao, H. Zhang, Y. Yuan et al. *Chem. Commun.* **56** 1577 (2020)
- [2] S. Yang, F. Zhang, H. Ding, et al. *Joule.* **2** 1648 (2018)
- [3] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa et al. *J. Solid State Chem.* **182** 2046 (2009)
- [4] Y. Wang, W. Lai *J. Power Sources.* **275** 612 (2015)
- [5] Г.Б. Куншина, В.И. Иваненко, И.В. Бочарова *Электрохимия* **55** 734 (2019)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И АКТИВНОСТЬ PtCo/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

А.К. Невельская¹, С.В. Беленов¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

тел: 8 (989) 5050857, эл. почта: nevelskaya@sfedu.ru

Наиболее распространенными катализаторами для низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) являются катализаторы на основе платины, в том числе платина, легированная различными d-металлами (Cu, Co, Ni и т. д.) [1-2]. Большое внимание уделяется разработке способов улучшения различных функциональных характеристик, таких как: активность катализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК), их стабильность в ходе эксплуатации ТЭ и т. д. Одним из методов повышения функциональных характеристик является термическая обработка (ТО) катализаторов в инертной атмосфере [3]. Кроме того, в ряде случаев, термообработка способствует уменьшению количества растворяющегося в ходе работы ТЭ легирующего компонента, что также указывает на увеличение стабильности катализатора [4].

Для исследования влияния термообработки на функциональные характеристики биметаллических катализаторов был синтезирован ряд PtCo/C материалов методом одновременного восстановления прекурсоров в средах с различным показателем pH (кислая и нейтральная среды). Затем катализаторы подвергли термической обработке при 350°C в инертной атмосфере аргона в течение 1 часа. Все образцы были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции, по результатам которой был рассчитан средний размер кристаллитов. Было выявлено, что в обоих случаях ТО при 350°C способствует росту среднего размера кристаллитов (2 нм и 3,2 нм до и после ТО соответственно). Также по результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был определен средний размер наночастиц и построены гистограммы размерного распределения до и после ТО для материала, полученного в нейтральной среде. По данным ПЭМ для данного материала происходит незначительное увеличение размера наночастиц после термообработки.

Электрохимические характеристики полученных образцов были изучены методами вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Было рассчитано значение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) катализаторов до и после ТО при 350°C с помощью метода циклической вольтамперометрии. С увеличением температуры обработки наблюдается уменьшение значения ЭХАП с 36 до 33 м²/г (Pt) вследствие роста размеров наночастиц [3]. Также были получены результаты вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов (см. рис.), которые позволили оценить активность материалов в РВК до и после ТО в расчете на массу платины и ЭХАП.

Для материала, полученного в нейтральной среде, характерна более высокая начальная удельная активность по сравнению с материалом, полученным в кислой среде. Также для этого образца характерно увеличение как массовой, так и удельной активности, после ТО при 350°C в 1,3-1,4 раза по сравнению с начальными значениями.

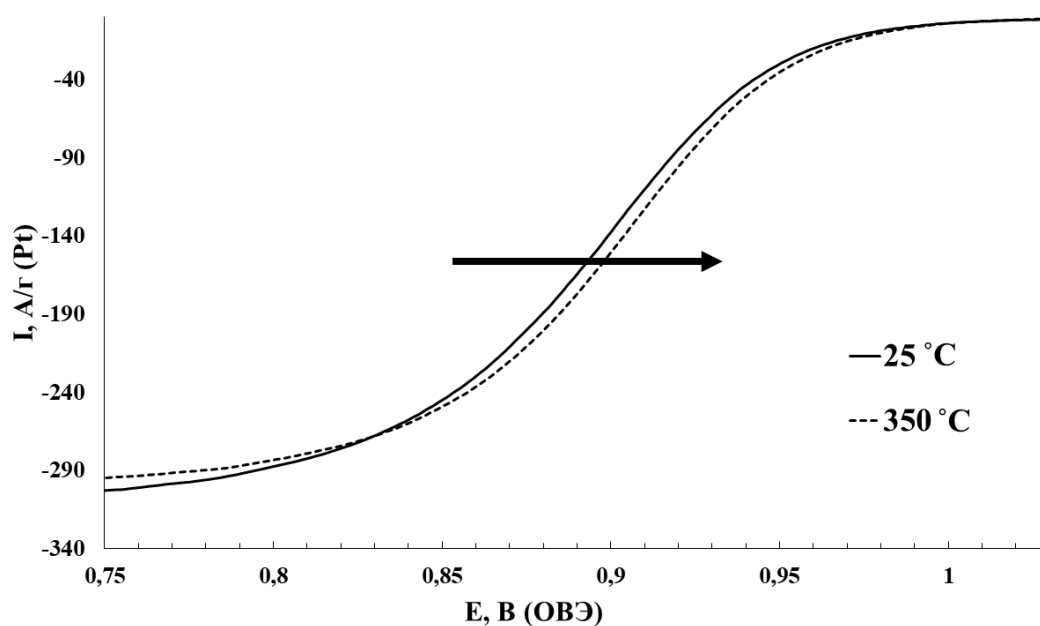


Рис. Потенциодинамические кривые PtCo/C катализатора, полученного в нейтральной среде, до и после термообработки при 350 °С; электролит 0,1 М HClO₄, насыщенный O₂

Таким образом в ряде случаев термообработка PtCo/C катализаторов способствует улучшению их функциональных характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90225.

Литература

- [1] L. Moriau, A. Hrnjić, A. Pavlišić, et al. *iScience*. **24** (2). p. 102102 (2021)
- [2] M. Blal, A. Benatallah, A. NeÇaibia, et al. *Energy*. **168**(C). p. 182 (2019)
- [3] N. Chaisubanan, W. Maniwan, M. Hunsom *Energy*. **127**. p. 454 (2017)
- [4] Y.-H. Wen, L.-H. Zhang, J.-B. Wang, et al. *Journal of Alloys and Compounds*. **776**. pp. 629-635 (2019)

СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НИТЕЙ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ш.Т. Нурболат, Ж.К. Калкозова, Х.А. Абдуллин

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Тел.: 8(702)3505994, эл. почта: shyryn0709@gmail.com

Для решения проблемы увеличения накопительной емкости суперконденсаторов перспективны композитные электроды на основе углеродных материалов, которые обеспечивают высокую удельную поверхность, в сочетании с наночастицами оксидов металлов, которые проявляют псевдоемкостный эффект. Использование наночастиц оксидов металлов при производстве электродов для конденсаторов - многообещающий путь для достижения высокой емкости [1].

Среди металлических нанопроводов провода из серебра имеют высокую электропроводность и химическую стойкость. В связи с этим проведены работы по синтезу металлических серебряных нитей. Здесь мы демонстрируем простой полиольный метод и масштабируемое селективное осаждение серебра для синтеза хорошо диспергированных, высокоочищенных, крупномасштабных однородных AgNW для создания проводящих 3D сеток с высокими эксплуатационными характеристиками. В этом методе поли(винилпирролидон) (ПВП) использовался в качестве стабилизирующего агента в сочетании с солями хлорида натрия (NaCl) и бромидом калия (KBr), этиленгликоль (ЭГ) использовался как в качестве растворителя, так и в качестве восстанавливающего агента, а нитрат серебра (AgNO_3) использовался в качестве прекурсора серебра [2]. Кроме того, мы очистили AgNW от нежелательных наночастиц с помощью простого процесса селективного осаждения.

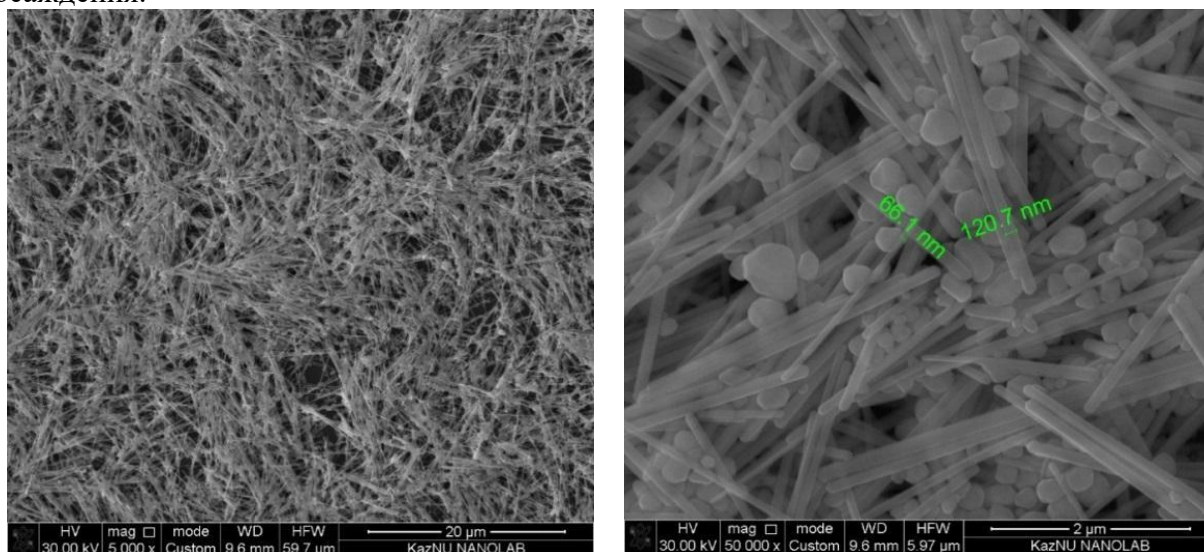


Рис. 1 - SEM снимки полученных наностержней серебра, снимки приведены с увеличением 5000x (слева) и 50 000x (справа).

Типичный синтез проводился следующим образом. Подготавливались растворы прекурсоров: 25 мл раствора 60 мМ AgNO_3 в этиленгликоле, 1 мл раствора 3.5 мМ NaCl в этиленгликоле и 0.5 мл раствора 1.8 мМ KBr в этиленгликоле. Синтез проводился в масляной бане, использовалось силиконовое масло ПМС-100, баня нагревалась до 160°C. В стеклянный стакан, погруженный в баню, помещалось 50 мл этиленгликоля, в котором растворяли 0.38 грамм поливинилпирролидона (ПВП) и затем добавляли растворы солей NaCl и KBr. Через 30 минут начинали добавлять раствор AgNO_3 со скоростью 50 мл в час. Для этого использовался шприцевой насос KDS 100 (KD Scientific). Раствор постепенно приобретал желтый, а затем серый цвет. Через 2 часа синтез прекращали.

После остывания до комнатной температуры в раствор добавляли ацетон, его добавление ускоряло декантацию продукта реакции при центрифугировании, а при увеличении количества ацетона происходило хорошее отделение наночастиц серебра без центрифугирования. Остаточный раствор этиленгликоля и ПВП сливался, продукт несколько раз промывался этанолом.

Морфология полученного продукта показана на рисунке 1. Видно, что получены наностержни серебра длиной около 10 мкм и диаметром около 100 нм.

Для рентгеноструктурных XRD исследований полученного материала очищенный образец наносился на стеклянную подложку и высушивался. Для получения достаточной для XRD измерений толщины образца процесс нанесения на подложку и сушка проводился несколько раз.

Результаты XRD измерений приведены на рисунке 2. Наблюдались несколько кристаллографических рефлексов, которые все можно отнести к кристаллической кубической решетке серебра, поскольку полученные XRD результаты очень близки к эталону поликристаллического серебра PDF Card No.: 00-004-0783 как по положению XRD линий, так и по интенсивности рефлексов.

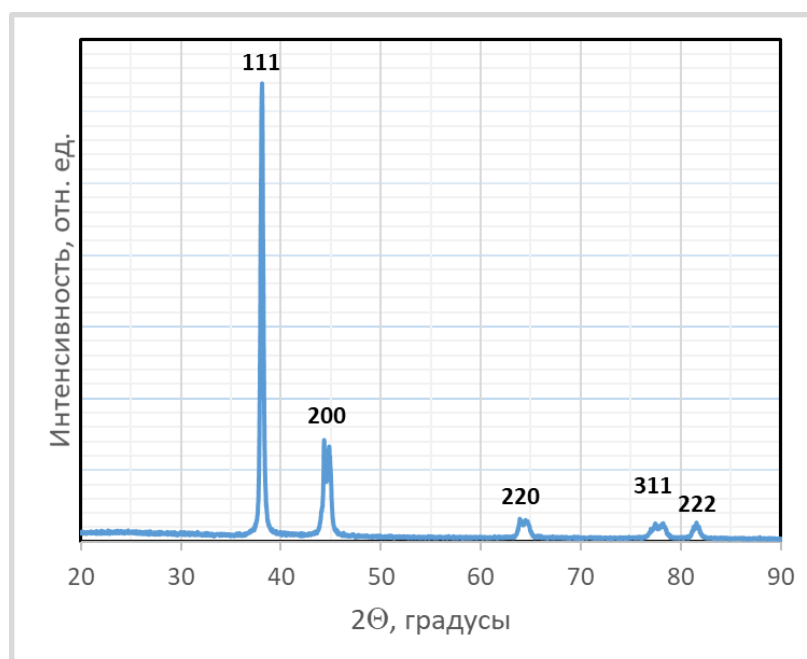


Рис. 2 - XRD результаты для продукта, полученного полиольным синтезом.

В результате отработана методика синтеза наночастиц серебра в форме наностержней и нанонитей полиольным методом. Достигнут высокий выход целевых материалов по сравнению с теоретическим выходом. Проведена оптимизация технологического процесса для подавления синтеза наночастиц и преимущественного синтеза нанонитей и наностержней.

Литература

- [1] C. Mayousse, C. Celle, E. Moreau, J.F. Mainguet, A. Carella and J.P. Simonato *Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors// Nanotechnology*. V.24. P. 215501 (2013)
- [2] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo and Y. Xia *On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent// Nano Lett*. V. 8, P. 2077–2081 (2008)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЛИНЕЙНОСТИ ГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ЗАРЯДА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ

А.Р. Кузнецова¹, И.В. Есарева¹, Д.В. Агафонов¹, Ю.В. Суровикин²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, дом 54
тел: 8 (981) 937-7764, эл.почта: arinaspbgti@yandex.ru

На данный момент форма характеристики заряда или разряда СК ДЭС описывается как идеально линейная. Любые отклонения от линейности интерпретируются как инициирование фарадеевых реакций на поверхности электродов. Однако, структура и пористость углеродных материалов также оказывает влияние на емкость и электрохимическое поведение электродов СК ДЭС [1].

Для выявления тонких изменений в форме гальваностатических кривых заряда/разряда СК ДЭС использовался широкий диапазон слаботочных нагрузок (от 0,008 до 0,08 мА/см²). В исследовании использовались два типа электродных материалов: активированные угли (АУ) и пористые углерод-углеродные наноконпозиты (ПНК) на основе технического углерода (ТУ), что позволило оценить влияние неэквивалентности поверхности, вызванной пористостью электродных материалов, на линейность кривых заряда-разряда.

Первый тип включает коммерческий АС Norit DLC Supra 30 Ко второму типу относятся пористые наноконпозиты SP8 и SP9, синтезированные в Центре новых химических технологий БИК СО РАН (Омск, Россия). Состав и основные характеристики исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики исследуемых углеродных материалов

Материал	S _{бэт} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	Диаметр пор, нм		
			d _{бэт}	d _{адс}	d _{дес}
SP 8	813	1.07	5.8	12.6	9.9
SP 9	1115	2.02	7.6	16.0	8.3
Supra 30	1541	0.80	2.2	9.0	6.9

Все тестируемые объекты показывают гиперболическую зависимость напряжения от времени при минимальной плотности тока. Как только сила тока увеличивается до 0,032 мА/см², наблюдается рост коэффициента корреляции линейной регрессии, а также окончательное установление практически линейной зависимости ($R^2_{\text{лин}} \approx 0,99$) при плотности тока 0,08 мА/см². Единственным исключением является Supra 30, для которого $R^2_{\text{лин}}$ немного отклоняется от значения 0,980 при высокой плотности тока. Это может быть связано с вкладом псевдоемкости, которая проявляется даже при высоких скоростях заряда. Однако, авторы [2] показали, что возможные фарадеевские реакции оказывают незначительное влияние на процесс заряда/разряда этого типа АУ.

Для более подробного изучения были получены коэффициенты линейной регрессии ($R^2_{\text{лин}}$) и построена зависимость их от плотности тока (рис.1). Было обнаружено, что для Supra 30 увеличение плотности тока не приводит к какому-либо существенному изменению линейности кривой заряда.

Этот результат, может возникнуть из-за преимущественно микропористой структуры этого типа АУ, которая обеспечивает более низкую эквивалентность поверхности и замедленное образование ДЭС в процессе заряда. Тем не менее, отклонение от линейности может быть также следствием возможных фарадеевских реакций, вызванных

кислородсодержащими функциональными группами на поверхности углеродного материала.

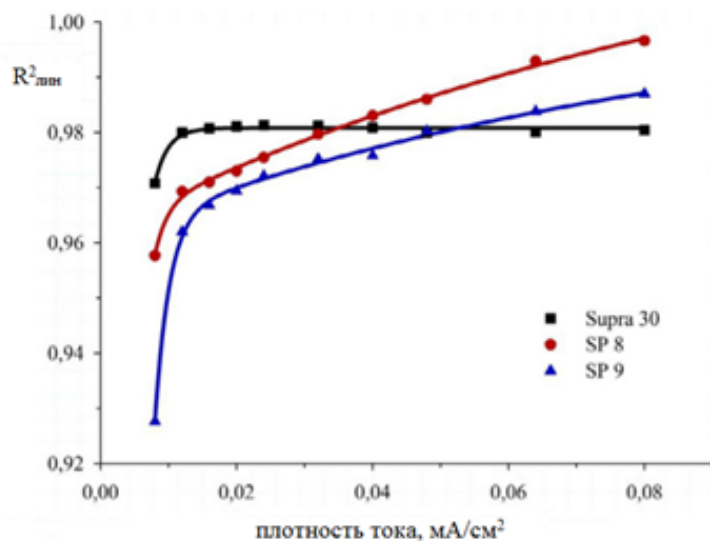


Рисунок 1 – зависимость коэффициента регрессии от плотности тока

исследуемых ПНК, можно предположить, что структурные особенности также могут быть факторами, влияющими на линейность кривых заряда СК ДЭС.

Литература

- [1] L.M. Da Silva, C.M.R. Moreira R. Cesar, J.H.M. Santos L. G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, Energy Storage Mater. 27 (2020) 555- 590
- [2] D.S. Dmitriev, A. V. Nashchekin, V.I. Popkov, The interfacial surface of an electrode for a supercapacitor as a factor affecting the capacitance and energy density, Appl. Surf. Sci. 500 (2020)

Напротив, значительное увеличение $R^2_{лин}$ с изменением текущей нагрузки было четко показано для ПНК. Стоит отметить, что, по сравнению с SP9, для SP8 наблюдается лучшая линейность кривых заряда во всем диапазоне токовых нагрузок. Это также подтверждает предположения о заметном влиянии природы пористости на заряд СК ДЭС. Более того, было установлено, что кривые заряда SP 9 показывают наибольшее отклонение от линейности при минимальной токовой нагрузке, хотя кривые микромезопористого АУ Supra 30 показывают большую линейность при той же токовой нагрузке. Принимая во внимание почти полное отсутствие функциональных групп на поверхности

УГЛЕРОДНЫЕ НАКОМПЗИТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АКУУМУЛЯТОРОВ

Л.С. Полякова¹, Д.В. Агафонов¹, Ю.В. Суровикин²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, дом 54
тел: 8 (951) 655-2079, эл.почта: luckylyusy@gmail.com

Сложно представить современный мир без литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Они находят широкое применение как в портативной электронике, которая является неотъемлемым атрибутом повседневной жизни, так и в сравнительно молодой области электротранспорта [1].

По причине постоянно повышающегося спроса на электромобили и промежуточные накопители для возобновляемых источников энергии все более перспективными становятся исследования, направленные на увеличения энергоемкости аккумуляторов и повышения их циклического ресурса. Вследствие чего, поиск новых анодных материалов остается важным направлением исследований в сфере производства литий-ионных аккумуляторов [2].

Ассортимент промышленно выпускаемых анодных материалов крайне мал. Кроме различных материалов на основе графита, являющихся основными для всей отрасли ЛИА, свои нишу нашли титанат лития [3] и сравнительно недавно выпущенные на рынок материалы на основе наноразмерного кремния [1].

Перспективными материалами для создания анодов ЛИА и альтернативой графиту может послужить технический углерод (ТУ) и наноккомпозиты на его основе. ТУ представляет собой дисперсные образования в виде трехмерных агрегатов [4], основным методом синтеза которых является высокотемпературный термоокислительный пиролиз жидких углеводородов. Основным преимуществом данного типа материалов является возможность гибкого регулирования входных параметров для получения материалов с заданными свойствами.

В данной работе исследовались электрохимические свойства некоторых наноккомпозитов на основе технического углерода с общей маркировкой ЛСП (табл. 1).

Материал	Q _{необр} , мАч/г	Q _{обр} , мАч/г			Количество циклов
		1 цикл	5 цикл	Последний	
МСМВ	330	191	189	187	100
ЛСП-4	458	400	400	398	100
ЛСП-33	499	477	474	469	100
ЛСП-35	540	320	320	317	100
ЛСП-44	472	312	308	280	100

В качестве образца сравнения был использован коммерческий графит марки МСМВ (MTI Corporation, США). Электрохимические испытания проводились в двухэлектродных ячейках с литиевым противоэлектродом. Циклические испытания проводились в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 0.2 А/г в диапазоне потенциалов 0.01-3 В.

Эксперименты показали, что удельная емкость наноккомпозитов на основе технического углерода в 1.5-2 раза превышает таковую у классических анодных материалов на основе графита. Образцы с наилучшими результатами ЛСП-4 и ЛСП-33 обладают удельной емкостью 404 мАч/г и 477 мАч/г, соответственно. Также оба материала продемонстрировали довольно высокие показатели циклической стабильности в лабораторных испытаниях.

Литература

- [1] Gulbinska, M. K. *Lithium-ion Battery Materials and Engineering Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*/ M. K. Gulbinska. – N.Y.: Springer, 2014. – 205 p.
- [2] Yoshio M., Brodd R.J. *Lithium batteries, science and technology*. N. Y.: Springer, 2009. – 452 p.
- [3] Bhatta M. D., O'Dwyer C. Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes// *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V.17. P.47-99.
- [4] Суровикин Ю.В. Технический углерод как основа функциональных нанокompозитов с регулируемыми свойствами/ Под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, 2018. С. 191-216.

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ГРАФЕНА

А. А. Мигунова, Ж. К. Калкозова, Х. А. Абдуллин

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Тел.: 8(705)4433515, эл. почта: Anastasiya.migunova@kaznu.kz

Проведены исследования по влиянию добавки графена к электродной массе, изготовленной из активированного угля АС, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида PVDF как армирующего материала. Оптимальным оказался состав АС:сажа:PVDF=80:7:8 по массе. Конденсатор изготавливался следующим образом. После перемешивания компонентов в ацетоне суспензия наносилась на никелевую фольгу площадью 1 см² и высушивалась. В качестве изолятора использован бумажный фильтр. Измерения выполнялись в растворе 3.5 М КОН с применением потенциостата Elins P-40X в двухэлектродной схеме. На рис. 1 приведены кривые циклических вольтамперограмм (ЦВА) конденсатора из АС. Если емкость, измеренная при малых скоростях развертки кривых ЦВА, почти одинакова для загрузок от 20 до 90 мг, при росте скорости сканирования потенциала емкость падает значительно быстрее для высоких масс загрузки, обусловлено что ростом

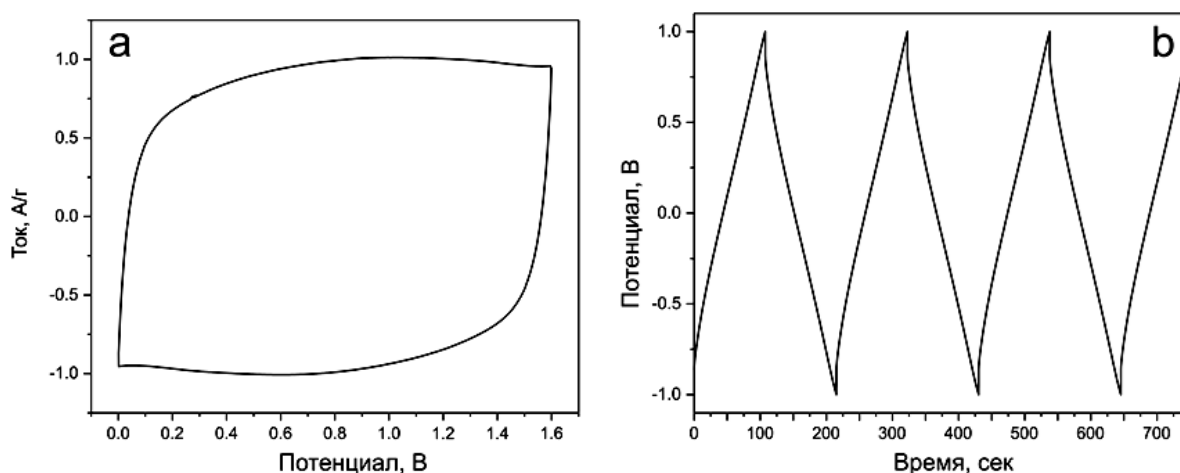
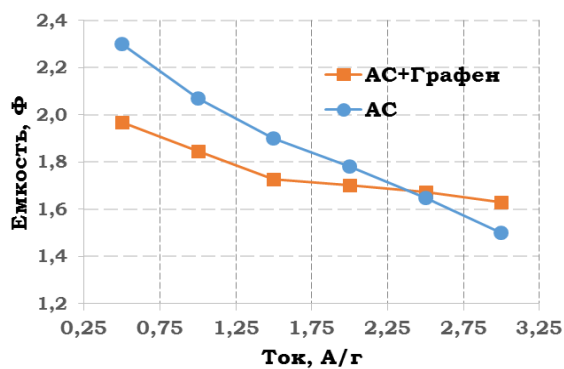
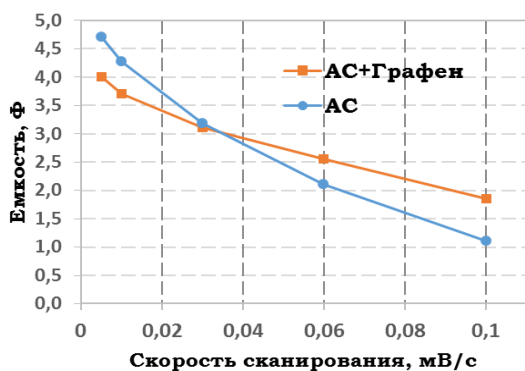


Рис. 1 – Вольтамперные кривые (а) и кривые гальваностатического заряда-разряда (б) конденсатора массой 70 мг при токе 1 А/г

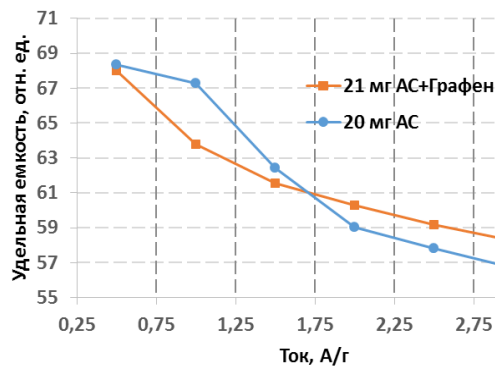
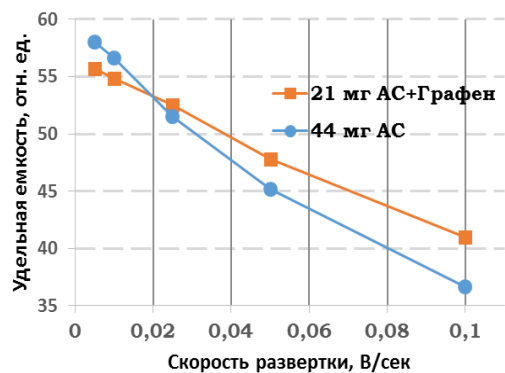
последовательного электрического сопротивления. Для его понижения было протестировано добавление порошка графена (SigmaAldrich, 5 мкм, 120-150 м²/г) в углеродную смесь для формирования электродов. Были изготовлены электроды 1 см² с содержанием (АС+Графен):сажа:PVDF=85:7:8 по массе. Их емкость, измеренная методами ЦВА и ГЗР, показана на рисунках 2 для соотношений АС:Графен как 2:1 и АС:Графен как 4:1 на рисунке 3. Видно, что добавление графена действительно улучшает поведение емкости при высоких скоростях развертки для кривых ЦВА и при высоких токах для кривых ГЗР, хотя удельная емкость уменьшается, если учитывать суммарную массу активированного угля и графена. Однако при учете массы только активированного угля удельная емкость при низких токах или низких скоростях развертки потенциала выше на ~20% в образцах с соотношением АС:Графен = 4:1, а в образцах с соотношением АС:Графен = 2:1 удельная емкость такая же, как в образцах из чистого АС. Максимальная удельная энергия образцов 59,34 Вт×ч/кг, что выше, чем для указанных в литературе композитных суперконденсаторов [2], удельная емкость 2,1 кВт/кг.



а

б

Рис. 2 – Зависимость емкости конденсаторов из АС и из смеси АС+графен при соотношении по массе 4:1 от скорости сканирования. а – при измерении ЦВА; б – при измерении ГЗР



а

б

Рис. 3 – Зависимость емкости конденсаторов из АС и из смеси АС+Графен (2:1 по массе) от скорости сканирования. а – при измерении ЦВА; б – при измерении ГЗР

Литература

- [1] J. Zhao, A. F. Burke Journal of Energy Chemistry 59 276 (2021)
 [2] Вольфович Ю. М. Электрохимия 57 197 (2021)

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$

Н.Ф. Уваров^{1,2}, А.С. Улихин¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский национальный исследовательский университет, Новосибирск

тел: (383) 233-2410, факс: (383) 332-2847, эл. почта: uvarov@solid.nsc.ru

Выявление и лечение сердечно-сосудистых заболеваний невозможно без использования современных методов электрокардиографии и других методов медицинской диагностики [1]. Основными рабочими элементами в этих методах являются биосенсоры, обеспечивающие качественный и надежный первичный электрический сигнал. В настоящее время наиболее распространены биосенсоры на основе хлоридсеребряного Ag/AgCl -электрода, которые представляют собой металлическое серебро с нанесенным на его поверхность слоем хлорида. Отличительными особенностями таких электродов являются стабильность показаний и низкий уровень шума [2]. К недостаткам электродов из хлористого серебра относятся относительно высокие значения импеданса, поэтому на кожу необходимо наносить влажный гель. Йодид серебра можно использовать для замены хлорида серебра. Однако это соединение имеет неопределенный фазовый состав, который может изменяться при хранении [3], что приведет к нестабильности показаний датчика. Поэтому поиск соединений серебра с высокой ионной проводимостью, применимых в биосенсорах, является актуальной задачей. В данной работе был синтезирован твердый электролит состава $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$, который, согласно литературным данным [4], обладает высокой ионной проводимостью по отношению к ионам серебра, и изучены его электрические свойства.

Смесь компонентов AgI и $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$, взятых в стехиометрическом соотношении 12:1, тщательно перемешивали, нагревали до 453 К и выдерживали при этой температуре в течение 48 часов. Рентгенофазовый анализ полученного образца показал, что положение дифракционных пиков на порошковой дифрактограмме соответствует соединению $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF файл № 74-1446), рефлексов, относящихся к другим фазам, не обнаружено.

Значения объемной ионной проводимости определяли методом импедансной спектроскопии с учетом эквивалентной схемы, учитывающей вклад объемной проводимости и электродного импеданса в области температур 213-373К. Показано, что на аррениусовой зависимости проводимости наблюдается перегиб при 220 К, сопровождающийся уменьшением энергии активации от 0.16 до 0.23 эВ, связанный по-видимому, с упорядочением катионов при низких температурах. Соединение $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ имеет высокую ионную проводимость около 10^{-1} См/см при комнатной температуре и перспективно для применения в биосенсорах.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054-мк.

Литература

- [1] X. An, G.K. Stylious, *Materials* **11**, 25 (2018)
- [2] A. Albulbul, *Bioengineering* **3**, 1 (2016)
- [3] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, Yu.T. Pavlyukhin, A.I. Rykov, *Solid State Ionics* **96**, 233 (1997)
- [4] M. Sayer, S.L. Segel, J. Noad et al. *J. Solid State Chem.* **42**, 191 (1982)

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(C_4H_9)_4NBF_4 - Al_2O_3$

А.С. Улихин¹, Н.Ф. Уваров^{1,2}

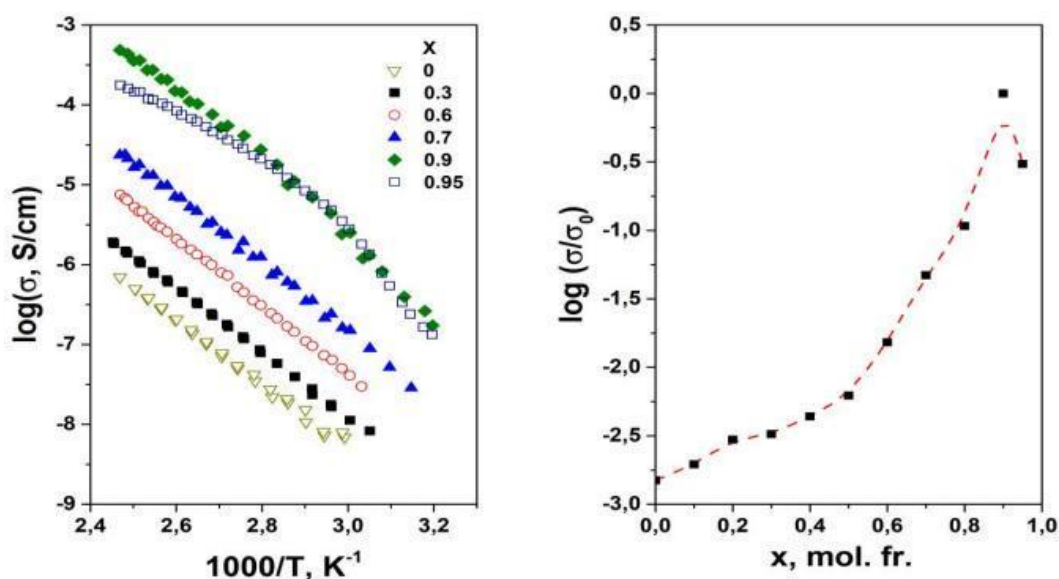
¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский национальный исследовательский университет, Новосибирск

тел: (383) 233-2410, факс: (383) 332-2847, эл. почта: ulikhin@solid.nsc.ru

В настоящее время в литературе имеется крайне мало работ, связанных с исследованием транспортных свойств солей четвертичного аммония R_4NX . Недавно было показано, что у соли тетрафторбората тетрабутиламмония Bu_4NBF_4 в области температур 62-161 °С существует ориентационно - разупорядоченная фаза с кубической элементарной ячейкой, которая характеризуется высокой подвижностью анионов BF_4^- и высокой анионной проводимостью [1]. Такие электролиты могли бы найти применение в твердотельных электрохимических устройствах. В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов $Bu_4NBF_4 - \gamma-Al_2O_3$ с добавкой оксида $\gamma-Al_2O_3$, обладающего величиной удельной поверхности 200 м²/г.

Композиционные твердые электролиты были синтезированы из предварительно дегидратированных исходных компонентов при $T = 160$ °С. Из полученных смесей прессовались таблетки с серебряными электродами. Измерения проводились в вакууме в диапазоне температур 30-150 °С на переменном токе с помощью прибора Hewlett Packard HP 4284А. проводимость чистого тетрабутиламмония тетрафторбората достигает максимума при температурах вблизи точки плавления ~ 150 °С, и составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ См/см.



Введение нанокристаллического $\gamma-Al_2O_3$ приводит к заметному росту проводимости (см. Рисунок). Максимальная проводимость наблюдается для композита, содержащего около 50 объемных % $\gamma-Al_2O_3$, и достигает значения $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ См/см, при ~ 145 °С. Более детально информация по транспортным свойствам композитных твердых электролитов будет представлена в докладе.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00302.

Литература

[1] Н.Ф. Уваров, А.А. Исакова, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов, А.Б. Слободюк, В.Я. Кавун, *Электрохимия*, **51**, 564, (2015).

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ SiO/C АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.А. Ложкина, Е.В.Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева

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

эл. почта: darina.lozhka94@gmail.com

Исследованы электрохимические характеристики (э/х) композитных анодов SiO/C, полученных карбонизацией монооксида кремния с помощью реакции с твердофазным фторуглеродом [1]. Особенностью процесса является частичное диспропорционирование SiO на Si и SiO₂, происходящее при $T > 1000^\circ\text{C}$. Изучены концентрационная зависимость и влияние температуры карбонизации $T = 800\text{-}1100^\circ\text{C}$ на э/х параметры электродов.

Установлено, что наилучшие результаты, емкость $\sim 600\text{-}700$ мАч/г при $j = 10$ мА/г, демонстрируют композиты с исходным содержанием 30-50 wt % SiO.

Отжиг при $T = 1000\text{-}1100^\circ\text{C}$, когда происходит частичное диспропорционирование монооксида кремния, приводит к повышению эффективности первого цикла, увеличению разрядной емкости на последующих циклах и способности работать при больших токах по сравнению с SiO/C композитами, изготовленными при $T = 800^\circ\text{C}$ (рис.1а). Данное различие в э/х объясняется изменением состава матрицы SiO_x, происходящим в процессе диспропорционирования: рост размера Si преципитатов, увеличение доли SiO₂, уменьшение количества SiO.

Обнаружен эффект формировки d-SiO/C анодов путем предварительного литирования малым током, после которого электроды могут заряжаться и разряжаться значительно большими токами (рис.1b). Наблюдаемое изменение кинетических параметров анодов d-SiO/C после завершения формировки объясняется аморфизацией кремниевых кристаллитов и возрастанием коэффициента диффузии атомов лития D .

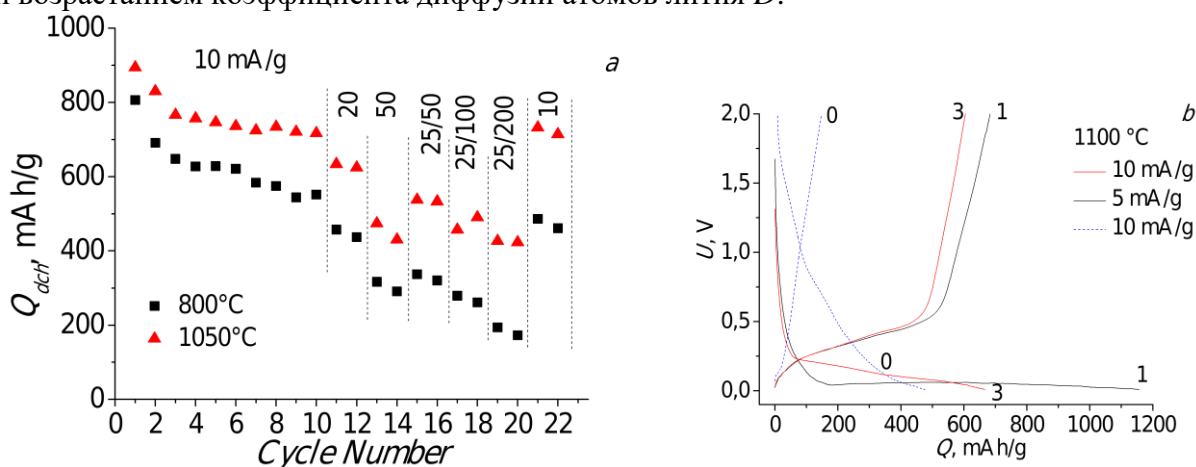


Рис. 1 Характеристики композитных анодов SiO/C с 40 wt % SiO: а) разрядная емкость образцов, при различных токах заряда/разряда; б) зарядно/разрядные кривые (цикл 0 - попытка зарядить током 10 мА/г)

Литература

[1] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нащекин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова. ФТП, 2020, **54**, 753

ТОНКИЕ МЕДНЫЕ И СЕРЕБРЯНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕАКЦИЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ, КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОДЫ

П.А. Безруков¹, А.И. Сивак¹, А.В. Нащекин², А.И. Сидоров¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: +7 (981) 821-9010, эл. почта: rawqa1@yandex.ru

Фотокаталитическое разложение воды – альтернативный способ получения газообразных водорода и кислорода, а фотокатод – основной элемент фотокаталитической ячейки. Тонкие медные и серебряные нанопористые пленки обладают высокой электропроводностью и могут использоваться как фотокатоды.

Разработаны способы получения нанопористых серебряных и медных пленок на металлических подложках большой площади по реакции замещения. Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы полученные структуры (рис.1). Синтезированные слои состоят из дендридообразных наростов размерами около 2 мкм и плоских многогранников максимальными размерами около 3 мкм. На рисунке 2 представлена осциллограмма сигнала при включении облучения поверхности нанопористой пленки меди. Квантовая эффективность разложения воды (рис. 3) увеличивается с увеличением приложенного напряжения и достигает 0,75% для образца с серебряной нанопористой пленкой и 0,2% для образца с медной нанопористой пленкой.

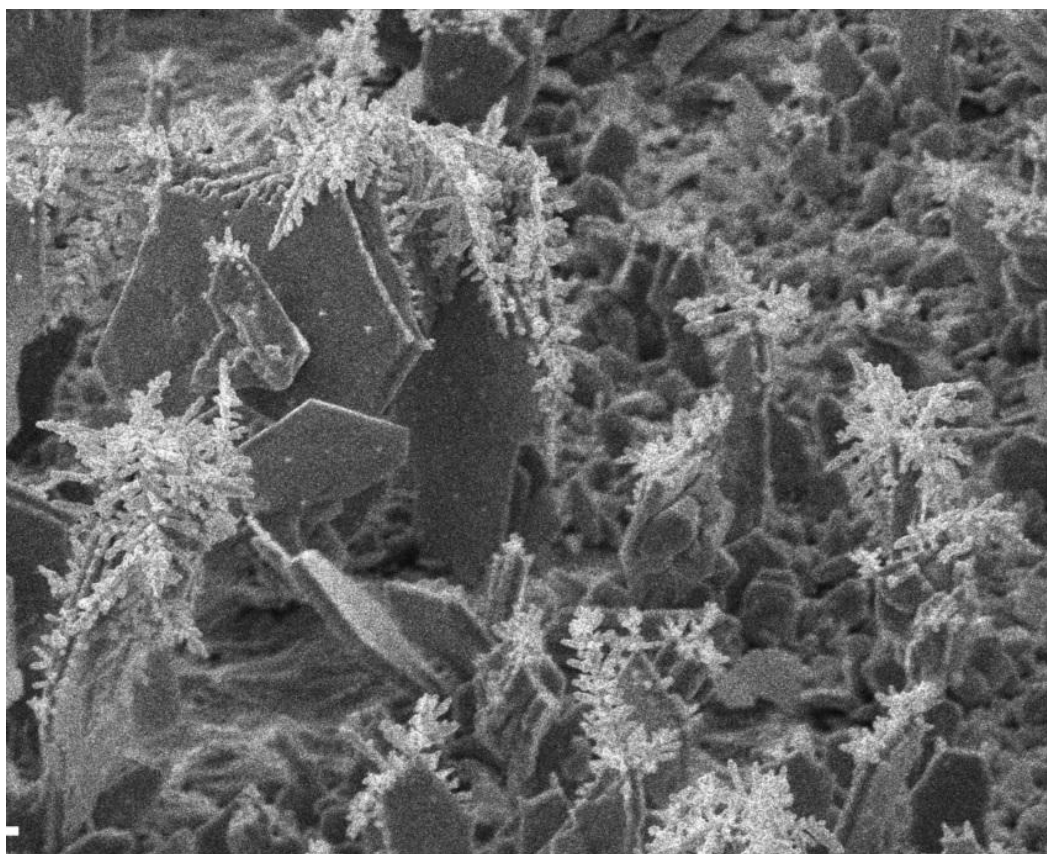


Рис. 1 - СЭМ изображения нанопористых пленок серебра

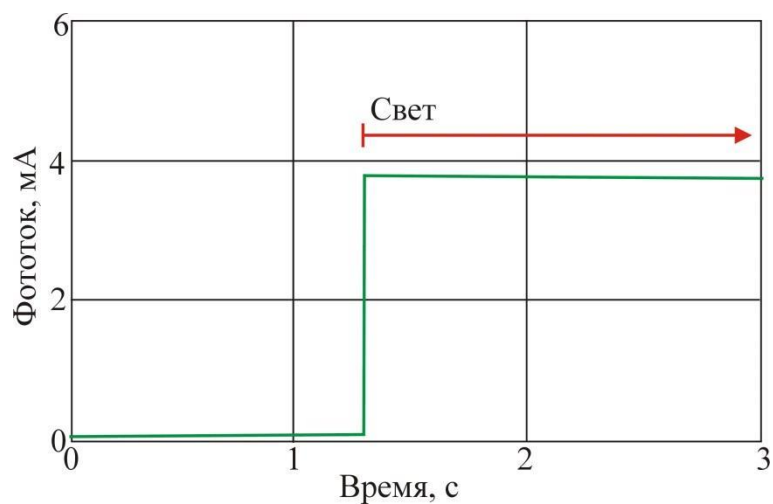


Рис. 2 – Осциллограмма сигнала в момент начала облучения нанопористой пленки меди

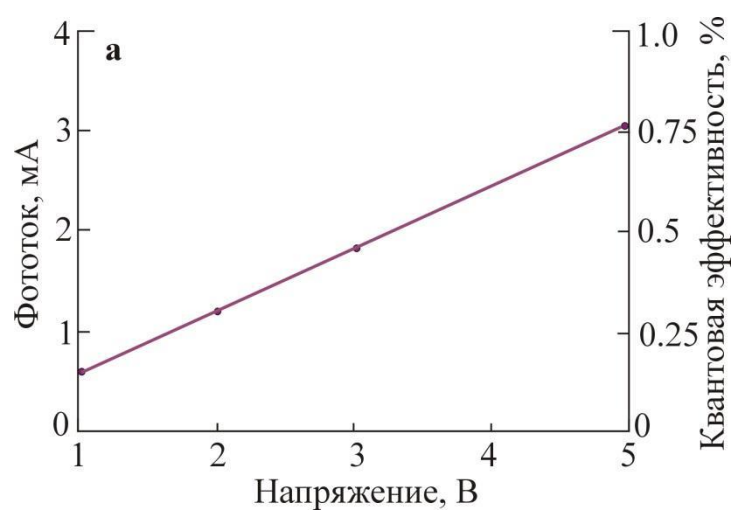


Рис. 3 – Зависимость фототока и квантовой эффективности от напряжения

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559).

GERMANIUM HYDROXIDE PROTON CONDUCTOR AS ELECTROCHEMICALLY ACTIVE PROTON HETERO-JUNCTION AT ROOM TEMPERATURES

Yu. M. Baikov

Independent researcher St.-Petersburg, Russia

St. Petersburg, 194021 Russia e-mail: baikov.solid@gmail.com

A macroscopic hetero-structure synthesized in the form of a germanium–hydroxide proton conductor–graphite assembly generates electric voltage comparable with that in any fuel cells (0.7 V). Germanium-containing hetero-structures, operating at room temperatures and involving no precious metals, can be used as electric current sources for low-power devices. From the fundamental standpoint, a new combination of solid hydroxide proton conductors with electrodes of IV group is also of interest.

At present, the interest in various electrochemically active structures is determined primarily by the efficiency of their operation in sources of electric current and/or voltage for various technical applications. The search for and development of electrochemical cells with new electrolytes or new electrode – electrolyte assemblies is based on fundamental investigations of the electrochemical activity of materials. Moreover, the main requirement to new cells consists in the compatibility of new electrolytes with well-known electrodes or new electrodes with well-known electrolytes.

This Letter considers a new search direction, the novelty of which is determined by the previously unknown combination of well-known materials in a membrane–electrode assembly. These are a solid electrolyte based on potassium hydroxide monohydrate and a semiconductor electrode material (germanium). We are studied electrochemically active cells of the formula (–) Ge|KOH·nH₂O|C(+).

We have originally studied this electrolyte (KOH monohydrate) since 2007. It is a member of the family of water–potassium hydroxide system that is well and long known in the physical chemistry. Our interest was devoted to KOH·nH₂O hydrates with n = 0.5, 1.0, and 2.0 [1, 2]. Graphite (C), which is well known as a poly-functional electrode, was been initially used in our investigations as a counter-electrode for Ni, Ti, TiFe intermetallic, and metallic tin (Sn). Recently, it has been shown [3] that silicon (Si) in hetero-structures with solid potassium hydroxide mono- and dihydrate exhibits electrochemical activity, the character of which depends on the doping level. It was naturally of interest to expand the group of previously studied electrode materials (C, Si, and Sn) in contact with solid hydroxide proton conductors by including another element of group element namely—germanium (Ge).

Below, we present the main results of current–voltage and impedance measurements for type cell (–) Ge|KOH·xH₂O|C(+) with x = 1.05. The choice of this electrolyte composition with a crystallization temperature between 130°C and 147°C simplifies the technology of cell formation and eliminates un-desired pre-melting effects during room-temperature measurements. The function of electrodes was performed by p-Ge plates ($\rho = 28 \Omega \text{ cm}$) and analytical-grade graphite rods with a diameter of 6 mm. The inter-electrode distance was about 1 cm. The room-temperature resistivity of the electrolyte was within 1.3–2 k Ω . The internal volume of a cell was ~7 cm³ for a tube and 10 cm³ for a specially designed Teflon cup. In the latter cell, an additional (third) Pt electrode was introduced into the electrolyte in order to measure the electrode potentials relative to the reference electrode.

The cells were assembled in a closed box filled with nitrogen. Preliminarily, a Ge electrode was fixed in the cell in air. Then, the cell was heated in the nitrogen- filled box to ~100°C and filled with electrolyte (melted at 150°C), after which the assembly was completed by introducing the graphite electrode. As a rule, a potential difference of 0.5–0.8 V appeared on the cell in about 5–10 min and was retained during slow cooling (which was necessary for correct formation of the electrolyte volume) down to room temperature. During subsequent storage in a closed volume in

the absence of an external load, the potential difference was retained on a level of 0.7 V for a time period of no less than half a year. Moreover, if a cell was used in experiments as a source of current through an external.

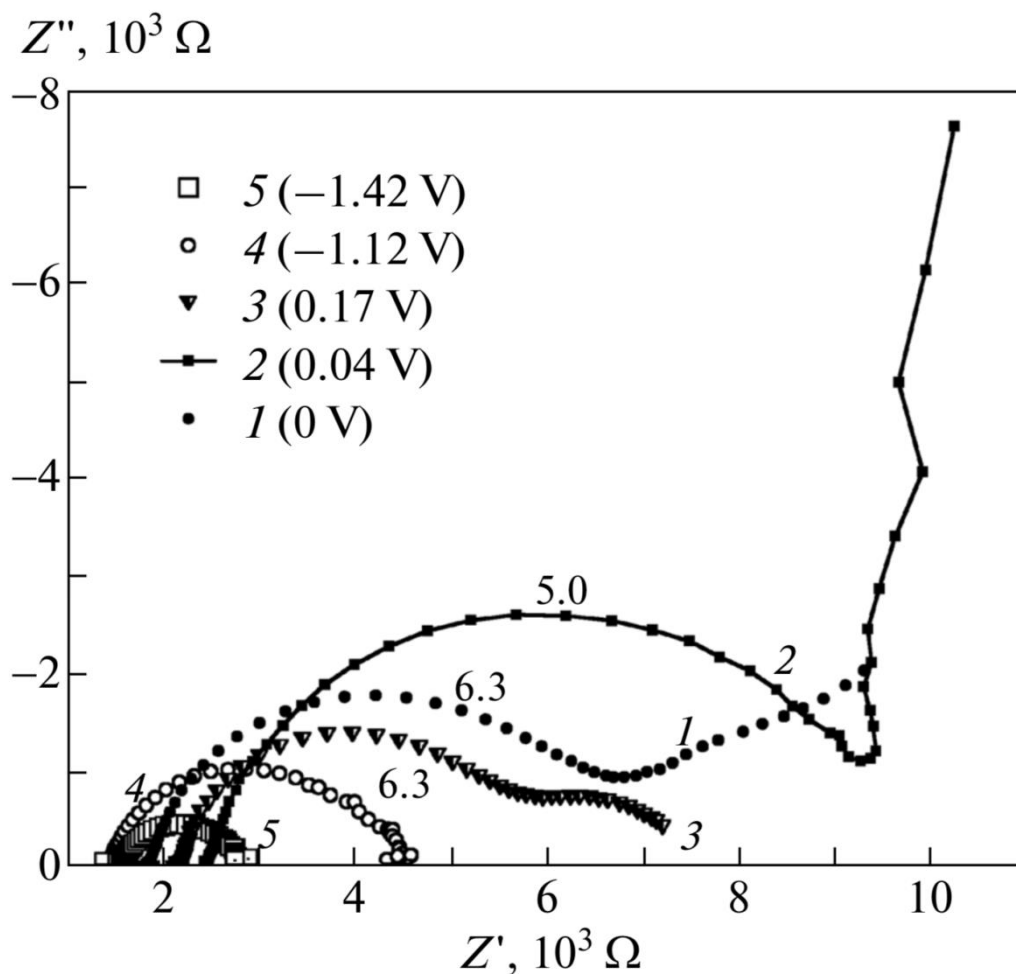


Figure 1 Electrochemical impedance of the (+)C|KOH·H₂O|Ge(-) type cell operating at 295°C in various regimes, measured in a frequency range of 1 mHz–2 MHz. The frequencies of Z maximum for curves 4 and 5 are 2.5 and 5 Hz, respectively, while those for curves 1–3 are indicated in the figure. The values of overvoltage at which the impedance was ion.

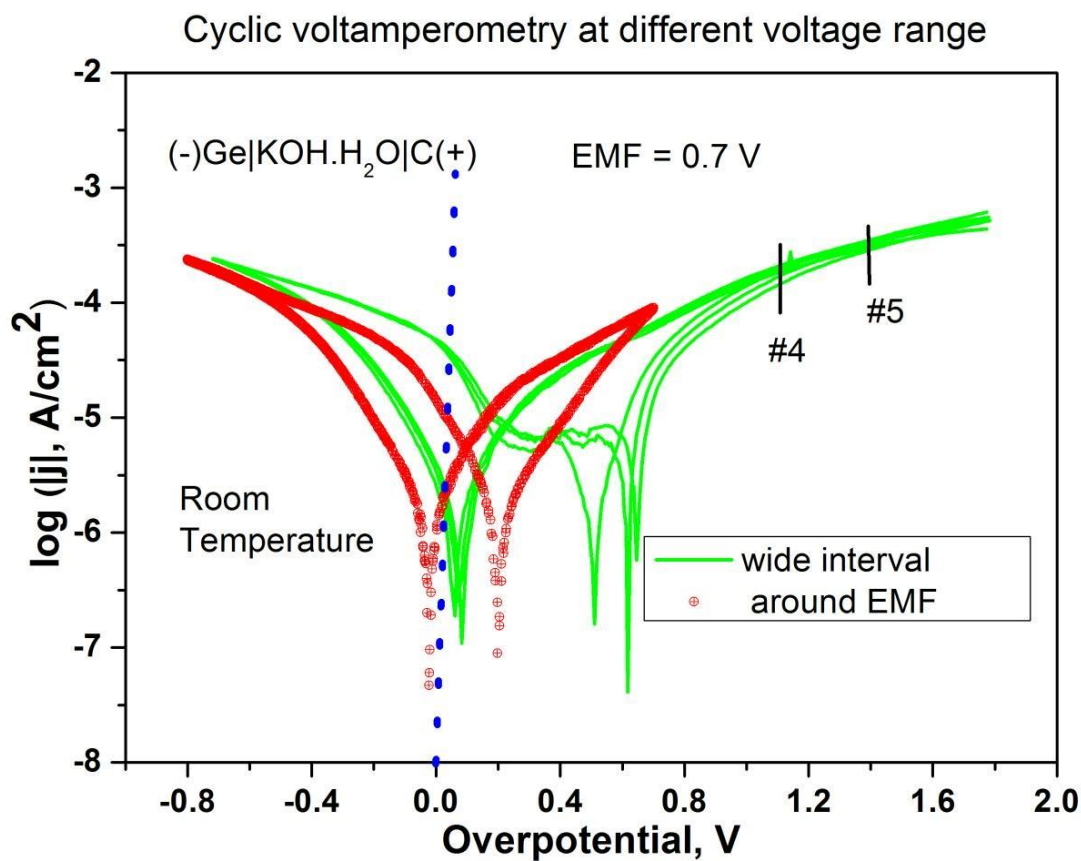


Figure 2 Representation of the I—U data from Fig. 1 in the $\log(j)$ — η coordinates (logarithm of absolute value of current density); markers #4 and #5 correspond to the conditions of impedance measurements in Fig. 1.

Литература

- [1] Yu. M. Baikov, B. T. Melekh, and I. V. Korkin, *Tech. Phys. Lett.* 36(5), 451 (2010).
- [2] Yu. M. Baikov, *J. Power Sources* 193, 371 (2009).
- [3] Yu. M. Baikov, *Elektrokhimiya* 48(4), 401 (2012).
- [4] S. Cattarin and M. Musiani, *J. Electroanal. Chem.* 572, 257 (2004).
- [5] P. P. Konorov, N. V. Rodionov, A. M. Yafyasov, and V. M. Bozhevol'nov, *Tech. Phys. Lett.* 34(2), 109 (2008).

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ЛИИ НА ОСНОВЕ Li-ЭГИРИНА ($\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) МЕТОДОМ «GLASS MELT QUENCHING - CERAMIC»

В.В. Русан¹, Д.В. Агафонов², Л.С. Полякова², О.С. Дымшиц¹

¹АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

тел: +7(812) 386-73-16, эл. почта: vvrusan@mail.ru

Исследованы процессы кристаллизации закаленных стекол состава $\text{Li}_{(1+0,1x)}\text{FeSi}_2\text{O}_{(6+0,05x)}$, где $x=0$ и 2. Изучены электрохимические свойства поликристаллического Li-эгирина, полученного при термообработке стекла с $x=2$.

Введение

Современные технологии производства Li-ионных аккумуляторов (ЛИА) включают различные методы синтеза электродных материалов. Одним из перспективных является метод «glass melt quenching - ceramic» [1], который включает три основных стадии: синтез стекла, закалку расплава и его последующую термообработку. Преимуществами этого метода являются: высокая однородность распределения компонентов в расплаве стекла, разнообразные методы выработки/закалки расплава, легкость масштабирования процесса для увеличения выхода готовой продукции и др. К недостаткам этого метода можно отнести обязательное использование высоких температур синтеза ($\gg 1000$ °C) и возможное изменение состава расплава вследствие селективного улетучивания компонентов в процессе длительного синтеза и коррозии варочного сосуда.

Для апробации этого метода с целью получения материала электрода для ЛИА был синтезирован материал на основе литий-железо силиката состава Li-эгирина ($\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, LFS), который относится к группе пироксенов и рассматривается как перспективный ввиду особенностей своей структуры, представленной бесконечными цепочками кремний кислородных тетраэдров, в каналах между которыми располагаются кислородные полиэдры лития и железа [2,3]. До настоящего времени были известны гидротермальный [2] и механохимический [3] методы синтеза LFS.

Стекла состава $\text{Li}_{(1+0,1x)}\text{FeSi}_2\text{O}_{(6+0,05x)}$, где $x=0$ (LFS) и $x=2$ (L1.2FS), массой 170 г. синтезировались в лабораторной электрической печи при температуре 1400 °C в течение 1 часа в тиглях из кварцевой керамики. Расплав отливался на металлическую плиту в виде штабиков размером 8x8x200 мм и капле диаметром $\sim 30\div 50$ мм. Термообработка образцов проводилась в изотермической печи и в печи с градиентом температур $\sim 600\text{C}-1100\text{C}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов производился на дифрактометре «Shimadzu 6000» (излучение Cu K α с Ni фильтром) в диапазоне углов $2\theta = 10 - 80^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Закаленное стекло состава LFS содержит нанокристаллы магнетита Fe_3O_4 (рис. 1 б), что обусловлено частичным термическим восстановлением ионов Fe^{3+} до состояния Fe^{2+} в процессе синтеза стекла. В стекле состава L1.2FS магнетит не обнаружен. При термообработке в градиентной печи при $T \sim 1000$ °C в обоих стеклах кристаллизуется только Li-эгирин ($\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$) моноклинной сингонии пространственной группы C2/c. При более высоких температурах в стекле LFS выделяются магнетит и кристобалит, а объемная доля эгирина уменьшается. В стекле L1.2FS при $T \sim 1100$ °C обнаружены только кристаллы магнетита.

Термообработка стекол при $T = 1000$ °C в течении 6 ч привела к кристаллизации Li-эгирина (рис. 2). Минимальное количество остаточной стеклофазы обнаружено в образце состава L1.2FS, электрохимические свойства которого были исследованы в данной работе.

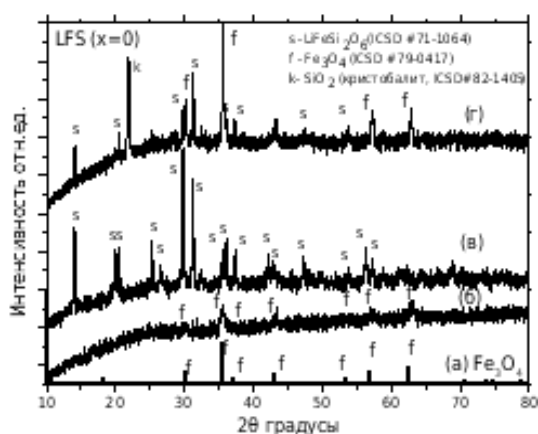


Рис. 1 (а-г). Дифрактограммы: (а) Fe_3O_4 ; (б-г) стекла состава LFS: (б) закаленное, (в,г) термообработанное в градиентной печи в течение 1 ч: (в) $T = 950\text{ }^{\circ}C$, (г) $T = 1040 - 1050\text{ }^{\circ}C$.

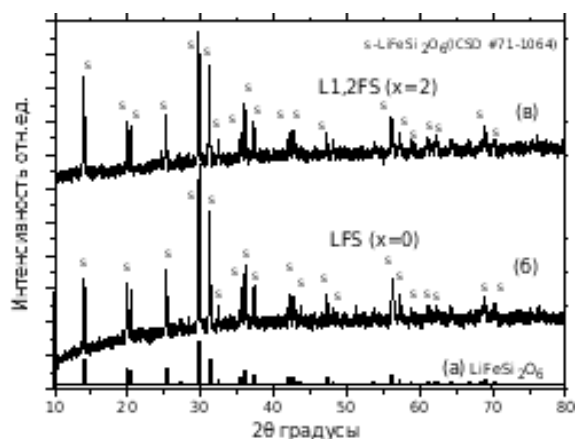


Рис. 2 (а-в). Дифрактограммы: (а) $LiFeSi_2O_6$; (б,в) стекло, термообработанных изотермически при $T = 1000\text{ }^{\circ}C$ в течение 6 час: (б) LFS, (в) L1.2FS.

Для изучения электрохимических характеристик материала состава L1.2FS были собраны макеты ЛИА в корпусах типа CR2032, в качестве противоиэлектрода использовалась литиевая фольга. Гальваностатическое циклирование проводилось в диапазоне потенциалов 0,01-3 В постоянным током 200 μA .

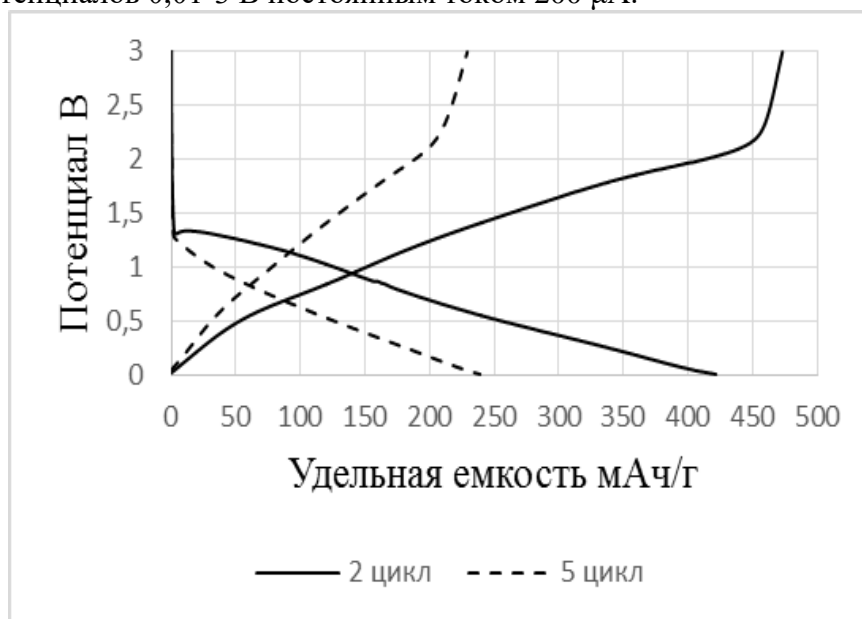


Рис. 3 Зарядно-разрядные кривые материала L1.2FS.

Удельная емкость материала (рис. 3) при первом разряде составила порядка 422 мАч/г, однако уже к пятому циклу значения емкости упали до 238 мАч/г, после чего материал работал стабильно до сотого цикла.

Литература

- [1] S. Nakata, T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu *J. Non-Cryst. Solids* **450** 109 (2016)
- [2] N. Ishida, T. Tajima, N. Kitamura, Y. Idemoto *Ionics* **27** 925 (2021)
- [3] E. Turianicova, R. Witte, K.L. Da Silva, *et al. J. Alloys Compnd.* **707** 310 (2017)

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$

Ц. Цзи, Н.А. Мельникова, О.В. Глумов, И.В. Мурын

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург

тел: (967) 341-0788, эл. почта: jiqianlong@yandex.ru

На сегодняшний день развитие широкого спектра областей науки и техники, в частности, альтернативной энергетики, химической сенсорики, оптики и т.п., в значительной степени ограничивается отсутствием современных материалов, сохраняющих свои уникальные функциональные свойства при длительной эксплуатации в жёстких условиях, а также воспроизводимыми технологиями их изготовления. Большим потенциалом для практического применения в различных устройствах обладают фторпроводящие суперионные проводники. При создании и исследовании материалов с суперионными характеристиками твердые растворы на основе флюоритовой модификации PbF_2 демонстрируют хорошие перспективы для практического использования. Допирование $\beta\text{-PbF}_2$ фторидами щелочных металлов (Na, K, Rb) приводит к значительному увеличению электропроводности, твёрдый раствор $\beta\text{-Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ имеет наиболее высокую ионную проводимость среди всех фторпроводящих твердых электролитов ($\sigma_{300\text{K}} = 3.55 \times 10^{-3}$ См/см). Однако, как и в случае фторида свинца (II), при комнатной температуре этот материал кристаллизуются в орторомбической модификации и для перехода в суперионную флюоритовую фазу требуются повышенные температуры, при этом флюоритовая фаза $\text{Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ не является стабильной при низких температурах. В данной работе с целью поиска путей стабилизации высокопроводящих фаз выполнено исследование влияния фторида стронция на электролитические свойства твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$.

Механическая обработка фторидных материалов в высокоэнергетических шаровых мельницах позволяет получать нанокристаллические материалы с необычными транспортными характеристиками, которые обусловлены высокой концентрацией дефектов. В данной работе механохимический синтез твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$ был выполнен с использованием планетарной шаровой мельницы PM100 Retsch. Полученные образцы были аттестованы методами РФА. Температурные зависимости электропроводности полученных твердых электролитов и энергии активации исследованы методом импедансной спектроскопии (диапазон частот от 1 МГц до 100 Гц) в области температур 20–400°C. Электропроводность образца $\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{F}_2$ при 20°C имеет значение 8.92×10^{-6} См/см, что в ~50 раз выше электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$. Электропроводность образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ при 20°C имеет значение 4.70×10^{-4} См/см, что в ~3000 раз выше электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$. На основе полученных данных показана принципиальная возможность получения новых суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора в системе $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «Инновационные технологии композиционных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Нанотехнологии».

**СЕКЦИЯ С. ФОТОВОЛЬТАИКА.
СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА**

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

$Cu_{2-\delta}ASnS(Se)_4$ (A=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr)

М.В. Гапанович^{1,2}, В.В. Ракитин¹, А.В. Станчик³

¹ФБГУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

²Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

³ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

Тел/факс: (49652) 2-1842, эл. почта: gmw1@mail.ru

В последние годы в мире активно развиваются различные тонкопленочные технологии создания солнечных батарей на основе таких четверных соединений меди как халькопиритов $Cu_{1-\delta}In_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) и потенциально более дешевых кестеритов $Cu_{2-\delta}Zn_{2-x}Sn_xS_{4-y}Se_y$ (CZTSSe). [1].

Данные материалы малотоксичные по сравнению с теллуридом кадмия [2], широко используемого для создания солнечных батарей. При этом все элементы, входящие в состав CZTS(Se), в отличие от таковых для CIGS, широко распространены в природе. Однако к настоящему времени КПД солнечных элементов на их основе CZTS(Se) не превышает 13 %. Ряд авторов предполагает, что это обусловлено, особенностями структуры данного материала, однако систематически этот вопрос пока не обсуждался. Одно из высказывавшихся предположений состоит в том, что из-за близости ионных радиусов цинка Zn^{2+} и Cu^+ , в таком материале образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} , которые служат ловушками для фотогенерированных носителей тока [3,4].

Поэтому существенный научный и практический интерес представляет замена ионов в катионной подрешетке данного материала ионами с большим радиусом. Основу такого материала могут составить четверные соединения меди с общей формулой $Cu-A-Sn-S,Se$ (где A=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr) [5]. Данные соединения могут существенно отличаться по своей структуре, оптическим и электрофизическим свойствам от кестеритов CZTS. Поэтому анализ литературы и систематизация сведений по данному вопросу представляется в настоящее время весьма актуальным

На основании проведенного нами анализа литературы, можно заключить, что КПД солнечных элементов на основе четверных соединений меди $Cu_2ABS(Se)_4$ (A=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr), за исключением твердых растворов $Cu_2Zn_{0.6}Cd_{0.4}CdSnS_4$, все еще ниже, чем устройств на основе кестеритов CZTSSe. Однако большинство из данных соединений остаются мало исследованными. В частности известно, что на свойства халькопиритов CIGS или кестеритов CZTSSe [1] и, как следствие, солнечных элементов на их основе существенных вклад вносит стехиометрия, а также легирование. Работы же по влиянию указанных факторов на свойства $Cu_2ASnS(Se)_4$ единичны. Данных об их дефектной структуре также исключительно мало. Кроме того, имеющиеся работы описывают по большей части Cu_2ASnSe_4 , данных по свойствам их селенистых аналогах и образцах смешанного состава существенно меньше.

Не решенным остается также и ряд вопросов, связанных с синтезом. На пример, практически не изучена роль примесных фаз, образующихся в процессе синтеза на свойства пленок данных соединений. При этом большинство описанных в настоящее время методов синтеза слоев Cu_2ASnSe_4 имеют как минимум две стадии: получение пленки-предшественника, состоящий из металлов, сплавов, бинарных халькогенидов или наночастиц с последующим их отжигом в активной или инертной атмосфере при $T > 500$ °С. Насколько известно из гораздо более широко описанного синтеза кестеритов CZTSSe [4] при таких условиях стехиометрия конечной пленки может меняться из-за образования

летучих халькогенидов, например SnS или SnSe. Применительно к большинству описанных в данном обзоре соединений этот вопрос также не практически не освещен.

При этом для многих соединений Cu_2ABSe_4 ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне $E_g=1.2\div 1.6$ эВ, т.е. оптимума, определяемого пределом Шокли-Квиссера [1]. Поэтому можно предположить, что исследования влияния стехиометрии и легирования на свойства $\text{Cu}_2\text{ASnS}(\text{Se})_4$ (A= Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr) и солнечных элементов на их основе, а также усовершенствование методик их синтеза – актуальная тема для новых научных исследований. И, можно надеяться, что осуществление таких работ в ближайшем будущем позволит создать дешевые, эффективные и стабильные солнечные элементы нового поколения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-58-04005) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Т21РМ-033).

Литература

- [1] М.В. Гапанович, В.В. Ракитин, Г.Ф. Новиков. *Журн. неорг. химии* (2022) в печати
- [2] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second edition* (West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd) 1168 p. (2011)
- [3] M.S. Kumar, S.P. Madhusudanana, S.K. Batabyal *Solar Energy Materials and Solar Cells* **185** 287 (2018)
- [4] K. Ito *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells* (West Sussex, U.K.: A John Wiley and Sons, Ltd) 413 p. (2015)
- [5] A. Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan *Energy Environ. Focus* **3** 142 (2014)
- [6] W. Shockley, H.J. Queisser *J. Appl. Phys.* **32** 510 (1961)

MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF TANDEM STRUCTURES BASED ON ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITE AND INORGANIC PEROVSKITE NANOCRYSTALS FILMS DEPOSITED ON THE TOP OF C-Si SOLAR CELLS

A.N. Aleshin¹, L. Boudjemila², N.A. Fokina¹, I.P. Scherbakov¹, V.N. Petrov¹,
V.M. Malyshev¹, E.I. Terukov¹

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University St. Petersburg, Russia

phone: (812) 292-7173, FAX: (812) 297-1017, e-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

High efficiency hybrid solar cells based on nanoparticles are the focus of much current research. Multi-junction solar cells (SC) are the most promising option to achieve efficiencies greater than 30%. Tandem technologies based on crystalline silicon as bottom cells have the advantage that they are based on a mature technology established on a gigawatt scale and can partially use the existing production capacity [1,2]. The first perovskite/silicon tandem solar cell was realized in a four-terminal configuration in 2015.[3] For the top solar cell, they used an at that time established nip or sometimes also called regular mesoporous configuration. The highest efficiency for a perovskite silicon tandem device has been reported by the company Oxford PV, which achieved 29.5% on samples of 1 cm². [4] However up to now many questions need to be answered with silicon-based tandem solar cells before industrialization on a large scale will be possible. The biggest advantage of this approach, however, is the high efficiency potential allowing efficiencies above the theoretical limit of single-junction silicon solar cells.

In the following study we investigated the morphological and optical properties of heterostructures, which are composed of 3D organic-inorganic perovskite CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) and inorganic nanocrystals (NC) CsPbI₃ deposited on a c-Si substrate coated by ITO as a conducting layer as shown in Figure 1.

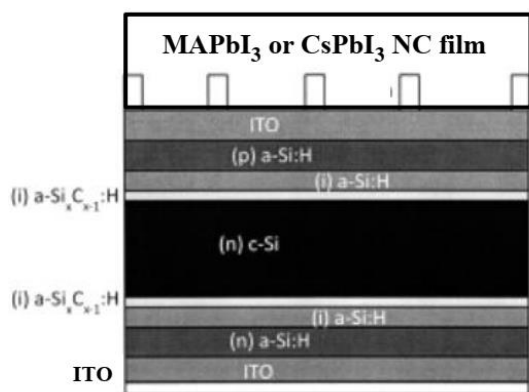


Fig. 1. The structure of MAPbI₃(CsPbI₃)/a-Si

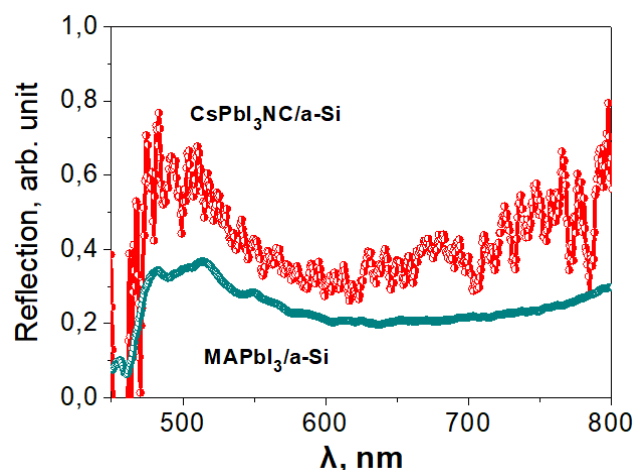


Fig. 2. Reflectance spectra of MAPbI₃(CsPbI₃)/a-Si tandem solar cell

Measuring iodine perovskites NCs with a different composition of c-Si coated with ITO and studying the resulting optical and electrical interactions. Excitation transfer of CsPbI₃ within a dielectric matrix via photon reabsorption is investigated. A characterization by atomic force microscope was done, the obtained results show that the MAPbI₃ films are smoother as compared to the CsPbI₃ NC films with the RMS: Sq = 2.8 nm and 12.1 nm respectively. Such a significant difference in RMS and average roughness can be explained by an increase in the size and the density of CsPbI₃ crystals. The reflection spectrum of the MAPbI₃/a-Si film is significantly lower

than that of the CsPbI₃/a-Si films in the spectral range 550 - 800 nm (Figure 2). This result may indicate that the absorption of the MAPbI₃/a-Si film is better for tandem SC, because of the role of NCs as indirect gap which convert energies from higher to lower. At the same time, the PL intensity of the CsPbI₃/a-Si films at ambient temperature is very high with a maximum at about 740 nm, while the PL intensity of the MAPbI₃/a-Si film is very low, which confirms the results with the literature. This can be explained by the high quantum efficiency of the CsPbI₃ NC as compared to the MAPbI₃ film. Optimization of the morphology and electrical characteristics of the obtained structures is carried out.

Further research studies are planned of hybrid perovskite/Si SC, in order to improve efficiency by decreasing optical loss. In addition the manufacturing of cheaper tandem solar cells can be achieved in the near future.

Литература

- [1] M. Hermle et al., *Appl. Phys. Rev.* **7** 021305 (2020)
- [2] H. Shen, et al., *Adv. Energy Mater.* **10** 1902840 (2020)
- [3] P. Leoper, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1619 (2015)
- [4] See: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (last accessed October, 2021)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ФОРМИРОВАНИЮ СЛОЕВ GaP МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

А.В. Уваров¹, А.И. Баранов¹, А.С. Гудовских^{1,2}, Д.А. Кудряшов¹, А.А. Максимова^{1,2},
Е.А. Вячеславова^{1,2}, И.А. Морозов¹

¹СПБАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: +7 (981) 198-9835, эл. почта: lumenlight@mail.ru

Введение

Одним из перспективных материалов для создания фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического кремния является фосфид галлия - полупроводник III-V с шириной запрещенной зоны 2,26 эВ и несогласованием решетки с Si менее 0,4% [1][2]. Атомно-слоевое осаждение (АСО) отличается возможностью получения конформных слоев на развитых поверхностях, трещинах и ямах с высоким аспектным отношением. Благодаря этому слои, получаемые методом АСО, на данный момент находят применение в областях нанoeлектроники, фотоники и солнечной энергетики [3][4]. Данный метод осаждения может использоваться для создания тонких (от ед. до десятков нм) слоев полупроводниковых материалов на больших площадях и развитых поверхностях, что является одним из основных преимуществ для его использования при создании фотоэлектрических преобразователей. Целью данной работы является формирование и исследование гетероструктур GaP/Si для фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического кремния.

Эксперимент

Процесс получения GaP на подложках c-Si (100) осуществлялся при помощи установки плазмохимического осаждения Oxford Plasmalab 100 PECVD с источником емкостной ВЧ плазмы частотой 13,56 МГц методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения. В качестве подложек использовались пластины кварца и кремния (100) с разориентацией 4° в направлении <110>. Степень легирования кремниевых пластин p-типа составляет 10¹⁶, а n-типа 10¹⁵. В качестве прекурсоров Ga и P использовались триметилгаллий (Ga(CH₃)₃, ТМГ) и фосфин (PH₃) соответственно (таб. 1).

Таблица 1. Параметры процесса осаждения.

Параметр\Шаг	Ga	Продувка	P	Продувка
Газовый состав	TMG/H ₂	Ar	PH ₃ /H ₂	Ar
Время шага, с	5	10	3	10
Доза, м ²	5-50	-	0.5-3.7	-
Давление, мТорр	350	0	350	0
ВЧ мощность, Вт	0	0	200	0

Свойства и состав слоев исследовались методами Рамановской спектроскопии при помощи спектрометра Horiba Jobin Yvon LABRAM HR 800 с возбуждением лазером на длине волны 532 нм. Электрофизические свойства исследовались методами ВАХ и эффекта Холла с использованием электрометра Keithley 2400 и системы измерения Escoria HMS-3000 соответственно. Структурные свойства были исследованы методом ТЕМ и дифракции электронов (JEOL JEM 2100F).

Результаты

Был разработан метод низкотемпературного плазмохимического атомно-слоевого осаждения позволяющий получать тонкие слои фосфида галлия на подложках кремния и кварца. В зависимости от условий осаждения слои GaP могут иметь аморфную либо микрокристаллическую структуру. В нелегированных слоях GaP уровень Ферми смещен в сторону зоны проводимости, что обусловлено оборванными связями и дефектами на границах зерен. Был разработан метод активации скорости осаждения и кристаллизации слоя GaP путем введения дополнительного шага Ar плазмы до шага ТМГ в процессе циклического осаждения. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии в данном режиме на подложках Si с ориентацией (100) микрокристаллические слои GaP имеют эпитаксиальный слой толщиной до 15 нм с наследственной ориентацией кристаллической решетки. При осаждении n-GaP на подложки p-Si из-за наличия гетероперехода в приповерхностной области Si формируется инверсионный слой с высокой концентрацией электронов. Полученный инверсионный слой с высокой латеральной проводимостью может быть использован вместо дополнительных токособирающих слоев. На основе данного эффекта на подложках кремния были сформированы фотоэлектрические преобразователи с использованием гетероструктуры GaP/Si.

Литература

- [1] C. Zhang et al. *IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference* (2017)
- [2] M. Feifel et al. *IEEE Journal of Photovoltaics* 7 502-507 (2017)
- [3] R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, *Materials today* 17 5 236-246 (2014)
- [4] W. Niu et al. *Nanotechnology* 26 064001 (2015)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА И ГИДРАЗОНОВ

А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь

тел: (3652) 608-260, эл. почта: mazinovas@cfuv.ru

Современная фотовольтаика рассматривает потенциал использования органических материалов, который обладают рядом преимуществ над неорганическими [1]. Повышение эффективности фотопреобразователей на основе органических веществ развивается значительными темпами. Одними из распространённых материалов для солнечных элементов третьего поколения являются фуллерены. А добавление к последним новых органических веществ, например, гидразонов, позволило бы усилить фотоэффект.

Нами были исследованы плёночные структуры на основе фуллерена C_{60} и двух гидразонов (4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина и 4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формипиразол-5-она).

C_{60} был получен методом распыления графита [2]. Методы получения гидразонов описаны в [3, 4]. Плёночные структуры были получены из растворов соответствующих веществ. Для фуллерена растворителями служили дихлорметан и тетрахлорметан, гидразонов – хлороформ. В процессе получения плёнки растворы фуллерена и одного из гидразонов осаждались на подложки, формируя сэндвич-структуру между контактами на основе оксида индия-олова, нанесённого на стекло, и тонкого слоя алюминия на ситалловом основании. Одновременно были получены однокомпонентные плёнки фуллерена и гидразонов отдельно.

Поверхность полученных структур предварительно была исследована с помощью микроскопии, в том числе интерференционной. ИК-Фурье спектроскопия плёнок гидразонов показала наличие значительного количества пиков поглощения [3, 4].

Исследовались как темновые, так и световые вольт-амперные характеристики, сначала для однокомпонентных плёнок, затем – для двухкомпонентных структур. В качестве источника света использовалась светодиодная матрица. Плёнки гидразонов не показали светопреобразования. При воздействии светового излучения по сравнению с фуллереновыми плёнками структуры на основе фуллерена и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина показали увеличение силы тока прямой ветви более чем на 3 порядка, фуллерена и 4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формипиразол-5-она – более чем в 5 раз по сравнению с плёночным C_{60} [3, 4]. Нелинейный характер зависимостей силы тока от приложенного напряжения для всех образцов даёт основания полагать о наличии потенциальных барьеров, природа образования которых требует дополнительных исследований.

Литература

- [1] С. Liu, С. Xiao, С. Xie, W. Li *Nano Energy* **89** 106399 (2021)
- [2] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов *ЖТФ* **85** 104 (2015)
- [3] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага *Письма в ЖТФ* **45** 40 (2019)
- [4] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага *Прикладная физика* **6** 48 (2019)

IMPLEMENTATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK PERFORMANCE FORECAST OF AGRIPHOTOVOLTAIC STATION BASED ON CHUVASH METEOROLOGICAL PARAMETERS

N.R. Kostik¹, V.S. Abrukov², A.V. Bobyl³, E.I. Terukov³

¹Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint-Petersburg

²Chuvash State University, Cheboksary

³Ioffe Institute, Saint-Petersburg

e-mail: abrukov@yandex.ru

Rapid development of modern society requires the most effective solutions. In order to perform at maximum efficiency, we have to model and forecast the outcomes. One of the technologies that can benefit the most from the accurate forecast of its performance is photovoltaics (PV). Since power output of PV systems depends critically on the weather, unexpected variations of their power output may increase the operating costs of the power system [1]. Moreover, a major barrier in integrating this variable energy resource into the grid is its unpredictability, since steady output cannot be guaranteed at any particular time [2]. Power output forecast of PV system can be made with different approaches [3-5]. In this work we investigate neural network model based on various experimental parameters of meteorological conditions recorded by a special meteorological station.

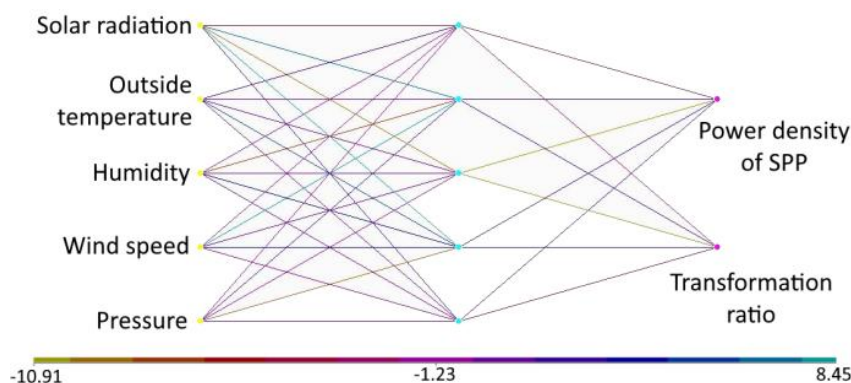


Fig.1. The structure of a simplified multifactorial computational ANN model for predicting the power density and transformation ratio of PV elements

Artificial neural network (ANN) can be used to predict the operation of a solar power plant for 1 hour ahead, for two hours, the following day, afternoon, evening, the next week, a month ahead, the season. It was found out that the power density dependence on solar radiation and UV index is close to linear. Depending on the scale of research, various multifactorial computational ANN can be chosen: simplified model with only 5 parameters (Solar radiation, Outside temperature, Humidity, Wind speed, Pressure) or deep model with 12 parameters (adding various wind directions, wind cooling, heating index, UV index etc). Comparing simplified and deep model, it was found that the difference in the values of the power density is about 18%: 28.6 and 33.8 W/m². The difference in the values of the transformation ratio is (11%): 11.6 and 12.9. In some cases, it is possible to implement simplified model without increasing error.

Efficiency of the investigated forecast model can be implemented agriphotovoltaic sector. Main idea of agriphotovoltaics is conjoint use of land resources for crop growing and generating energy via photovoltaics [6]. Placing PV panels at 4m above the crops is the most common solution, but in that case shading effect is present. solar radiation reaching the crops beneath the PV arrays. Based on the research [7] it is possible to get the right density of PV panels to meet the criteria of decent amount of Photosynthetically Active Radiation (PAR). The minimum of PAR can reach 70% of PAR under normal conditions (clear sky), maximum is 83%-87% of normal conditions. This allows us to include additional parameter in the ANN model – Power density under PV panels.

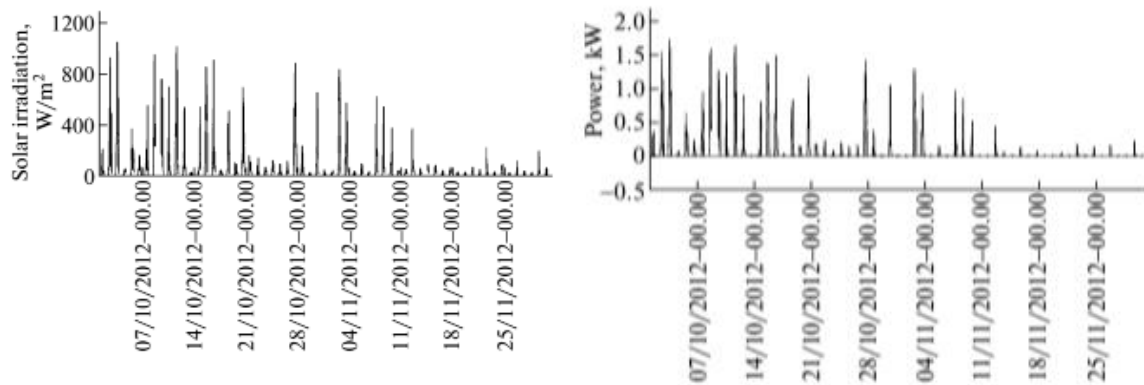


Fig.2. Solar energy output and electrical energy generation in the investigated area.

This variable parameter allows forecasting the most suitable agricultural plant to be planted under certain density of Agri-PV arrays. With the forecast of power density under the PV panels it is possible to choose the best suitable option for planting: in the lack of solar activity – highly adaptive shade-loving plants. In the periods of high solar activity, it is better to choose steppe and meadow grasses, cultivated plants in open ground.

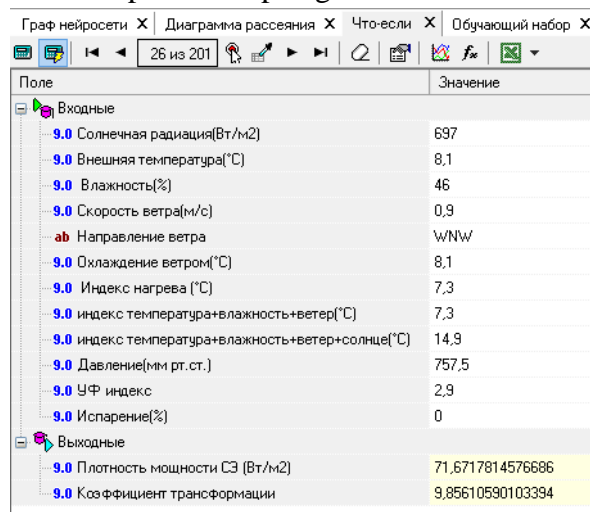


Fig.3. Screens of ANN models with the same cases of external conditions, with a full set of factors

Multifactor models of performance forecasting with different level of complexity have been made. Comparison of models with various numbers of input parameters have been compared. Possible implementation of forecasting model in agriphotovoltaics was made. Partial shading can decrease the amount of sunlight reaching the crops to 70-80% of normal conditions that leads to insignificant decrease (in some cases to increase) of yield. Based on these results, multifactor models of performance forecasting demonstrate huge potential not only in agriculture field, but as a great tool of increasing energy efficiency. Performing the research based on the experimental data of Chuvash State University, allows to get to real environment conditions as close as possible for Chuvash region. In future works we are planning to conduct deeper research, that will allow us come up with the agri-PV model that is not limited to one region, but different countries. Additionally, other microclimatic effects of PVs on crops should also be investigated: rain redistribution under the panels, crop and soil temperature changes.

List of references

- [1] A. Bobyl, V. Kochakov et al. Engineering and economic features of grid solar energy in Russia. (Technical Physics. 59). p. 551-558. (2014).
- [2] P. Mandal, et al. Forecasting Power Output of Solar Photovoltaic System Using Wavelet Transform and Artificial Intelligence Techniques, (Procedia Computer Science, Vol 12), p. 332-337 (2012)

- [3] M. Konstantinou, S. Peratikou; A. Charalambides Solar Photovoltaic Forecasting of Power Output Using LSTM Networks. (Atmosphere) 2021, 12, 124
- [4] U. Das S. Mekhilef, et al. Forecasting of photovoltaic power generation and model optimization: A review. (Renewable and Sustainable Energy Reviews. 81, Part 1.) 912-928. 10.1016/j.rser.2017.08.017. (2018)
- [5] L. Benali, G. Notton, et al. Solar radiation forecasting using artificial neural network and random forest methods: Application to normal beam, horizontal diffuse and global components, (Renewable Energy, vol. 132), p. 871–884, (March 2019)
- [6] Dupraz C, Talbot G, Querné A, Dufour L. What explanations for the surprising productivity of temperate agroforestry systems as measured by their Land Equivalent Ratio? European Society of Agronomy, Agro2010 Proceedings (2010)
- [7] C. Dupraz et al. Combining solar photovoltaic panels and food crops for optimising land use: Towards new agrivoltaic schemes. (Renewable Energy. 36.) p. 2725-2732. 10.1016/j.renene.2011.03.005. (2011).

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНВЕРТОРАХ

С.Е. Никитин¹, В.В. Шпейзман¹, В.И. Николаев¹, А.В. Бобыль¹, Е.И. Теруков¹,
И.Н. Трапезникова¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

E-mail: nikitin@mail.ioffe.ru; shpeizm.v@mail.ioffe.ru

Успехи технологии позволили поднять эффективность НТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer solar cell) фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) до 26% [1]. Максимальный КПД НТ на основе с-Si практически достигнут и на первый план выступают их надежность и стоимость. По прогнозу ITRPV в 2024 году деградация мощности для таких солнечных ФЭП за первый год эксплуатации должна быть не более 2%, гарантийный срок на изделие не менее 10 лет, срок эксплуатации должен достигать 30 лет. Особенностью этих ФЭП является использование тонких кремниевых пластин (< 0.2 мм), что ставит на первый план проблемы, связанные с прочностью [2]. Прочность пластин определяется дефектностью поверхности и после химической полировки возрастает в сотни раз [3]. Важным элементом НТ фотоконверторов являются текстуры, обеспечивающие эффективное поглощение света. Широкое применение получили пирамидальные текстуры, получаемые методом щелочного анизотропного травления. Меняя состав травильной смеси, время и температуру раствора можно менять размеры и форму текстуры. Пирамидальная геометрия приводит к концентрации напряжений вблизи оснований и вершин, что снижает прочность. Была исследована прочность кремниевых пластин с различными поверхностными текстурами: 1- после резки алмазной проволокой; 2- текстура после удаления нарушенного слоя; 3- пирамидальная текстура с размерами 2-5 мкм, полученная методом жидкостного щелочного травления с использованием поверхностно активных веществ; 4- текстура размером ~ 30 мкм модулированная с одной стороны пластины текстурой размером 100- 400 нм, полученной с помощью методики описанной в работе [4]. Другая сторона такой пластины имела текстуру аналогичную после удаления нарушенного слоя. Изображения СЭМ поверхности кремниевых пластин с текстурами 1-4 представлены на рис.1. Текстуры 1, 2, 3 были одинаковыми с двух сторон пластин.

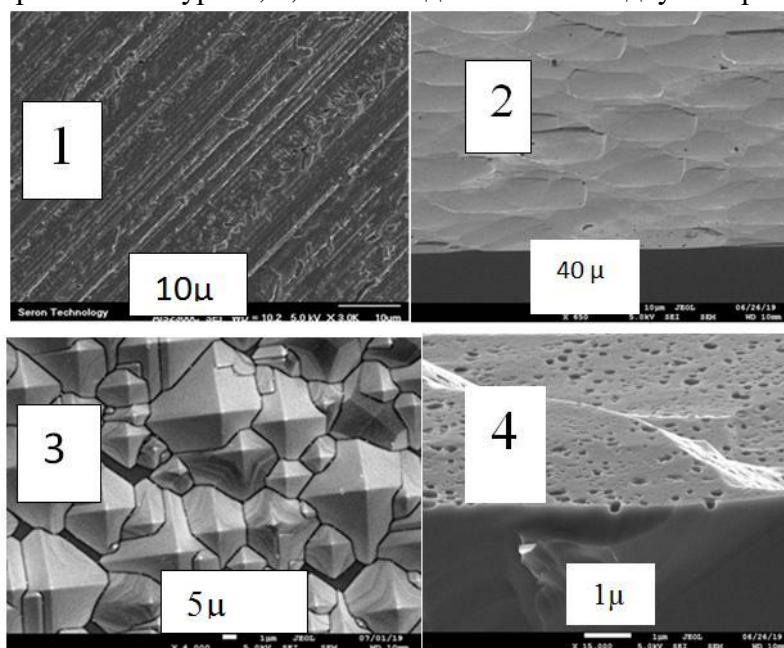
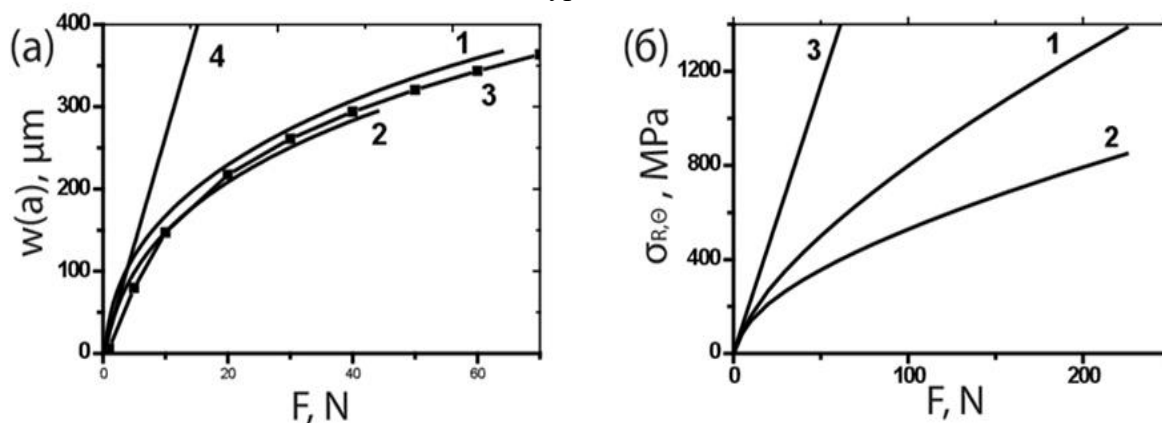


Рис. 1 - СЭМ изображение поверхности кремниевых пластин. Типы текстур 1, 2, 3, 4.

Прочность пластин кремния производится в измерениях на осесимметричный изгиб по методу «кольцо-в-кольцо». FEM моделирование, позволяет по величине нагружающей силы рассчитать прочность пластины. Предложен метод оценки правильности модели, положенной в основу расчета напряжений и прочности. Модель позволяет получить зависимость напряжений пластины от приложенной силы и зависимость прогиба от силы, и по экспериментальной проверке одной из зависимостей можно судить о правильности модели. Расчеты и эксперименты [3,5] показали, что максимальные радиальные напряжения в пластине, находятся под нагружающим кольцом. Прогиб пластины в местах действия максимальных напряжений равен перемещению штока испытательной машины. На рис. 2(а) приведены экспериментальные зависимости прогиба от нагрузки и расчетная зависимость по FEM для пластин с текстурами 2 и 4.



Кривая 1- две текстуры на разных сторонах пластины- 30μ + 100- 400 nm; 2 -двухсторонняя пирамидальная текстура; (б) зависимость радиальных σ_r (1) и тангенциальных σ_θ напряжений (2) под нагружающим кольцом, рассчитанным по FEM, от силы для пластин кремния толщиной 0.17 mm; (3) - σ_r и равные им σ_θ при расчете по теории упругости.

Расчетная и экспериментальная кривые близки, поэтому можно доверять построенной по той же модели зависимости максимальных напряжений в пластине от приложенной нагрузки (рис. б -кривая 2).

Эксперимент показал, что наименьшей прочностью обладают пластины кремния с двухсторонней текстурой после резки, что объясняется огромным количеством дефектов. Пластины с текстурами 2 и 4 обладают прочностью, значительно более высокой (более 300 МПа). Из образцов с текстурами 2-4 наименьшую прочность показали образцы с пирамидальной текстурой типа 3 (318 ± 24 МПа), а наибольшую – типа 2 (874 ± 278 МПа). Высокая прочность пластин после удаления нарушенного слоя, связана с отсутствием микродефектов на поверхности кремниевой пластины.

Литература

- [1] A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl- Ebinger, A W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 50). **Prog. Photovolt Res Appl.** 2017. 25. 668–676.
- [2] M. Köntges, S. Kurtz, U. Jahn, K. A. Berger, K. Kato, H. Liu, T. Friesen, M. Van Iseghem. Review of Failures of Photovoltaic Modules. Report IEA-PVPS T13-01:2014.
- [3] Л.В. Жога, А.И. Козачук, В.А. Степанов, Ю.Ф. Титовец, В.В. Шпейзман. Хрупкая прочность монокристаллов Si и ее связь с долговечностью при статической и циклической нагрузках. **ФТТ.** 1979. 21(11). 3310-3316.
- [4] С.Е. Никитин, Е.Е. Терукова, А.В. Нащекин, А.В.Бобыль, И.Н. Трапезникова, В.Н. Вербицкий. Текстура поверхности монокристаллического кремния, окисленного под тонким слоем V_2O_5 . **ФТТ.** 2017. 51 (1). 105-110.
- [5] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.О. Поздняков, А.В. Бобыль, Р.Б. Тимашов, А.И. Аверкин. Прочность пластин монокристаллического кремния для солнечных элементов ЖТФ. 2020. 90 (1). 79-84.

КАТИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ

А.Б. Никольская¹, С.С. Козлов¹, Е.К. Косарева², О.К. Карягина¹, О.В. Алексеева¹, М.Ф. Вильданова¹, О.В. Альмяшева³, В.В. Гусаров⁴, О.И. Шевалеевский¹, Л.Л. Ларина¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

³СПб ГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

тел.: (495) 939-7117, эл. почта: anickolskaya@mail.ru

В последнее десятилетие многочисленные исследования в области солнечной фотовольтаики направлены на создание перовскитных солнечных элементов (ПСЭ), в которых в качестве фоточувствительного слоя используется гибридный органо-неорганический материал с перовскитной структурой и с общей формулой ABX_3 , где $A - CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, $B - Pb^{2+}$, Sn^{2+} , $X - I^-$, Br^- , Cl^- [1]. За короткий период эффективность лабораторных образцов ПСЭ в условиях стандартного освещения AM1.5G (1000 Вт/м^2) возросла от 3-5% до 20-25%, что сопоставимо с традиционными солнечными элементами на основе кристаллического кремния, и что делает ПСЭ наиболее перспективными кандидатами для решения проблем мировой фотоэнергетики [2]. Однако, сам перовскитный материал в ПСЭ оказался нестабильным и в условиях повышенной влажности, светового облучения и при изменении температуры быстро и заметно деградировал. С этой точки зрения поиск новых материалов с перовскитоподобной структурой, характеризующихся высокой стабильностью и хорошими транспортными свойствами, является приоритетной задачей современной фотовольтаики.

Недавно было показано, что некоторые сложные двойные оксиды с перовскитоподобной структурой вида $A_2B'B''O_6$ могут использоваться в качестве фоточувствительного материала в ПСЭ. Так, например, оказалось, что неорганические материалы вида Ln_2NiMnO_6 , где $Ln = La, Eu, Dy$ или Lu , характеризуются узкой шириной запрещенной зоны, большим значением времени жизни носителя, высокой стабильностью в условиях высоких температур и влажности [3]. Первые попытки создать ПСЭ на их основе, однако, дали низкие результаты. Возможным путем решения данной проблемы может быть катионное или анионное допирование этих материалов.

В данной работе методом растворного (глицин-нитратного) горения ($G/N=0.55$) были синтезированы наночастицы сложного двойного оксида La_2NiMnO_6 и наночастицы допированного ионами железа в B' -позиции неорганического материала $La_2Ni_{1-x}Fe_xMnO_6$, где $x=0.2$ или 0.4 . Фазовый состав полученных соединений контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции в $CuK\alpha$ -излучении. Структура и морфология полученных наночастиц была исследована методами оптической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомно-силовой микроскопии (AFM). Также методом AFM как в темноте, так и на свету были получены вольтамперные характеристики и качественно определены величины проводимости исследуемых наночастиц в виде порошков и в виде тонких слоев, нанесенных методом спин-коатинга на поверхность стеклянной подложки с проводящим покрытием FTO.

Полученные результаты показали, что внедрение катионов железа в кристаллическую решетку сложного двойного оксида La_2NiMnO_6 значительно влияет на размеры и структуру наночастиц, а также на их оптические свойства и проводимость. Установлено, что катионное допирование в малой концентрации ($x=0.2$) позволяет улучшить фотоэлектрические свойства сложного двойного оксида с перовскитоподобной структурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-69-47124).

Литература

- [1] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, Y. Yang *Adv. Funct. Mater.* 1808843 (2019)
- [2] N.-G. Park *Adv. Energ. Mater.* **10** 1903106 (2020)
- [3] M.S. Sheikh, D. Ghosh, A. Dutta, S. Bhattacharyya, T.P. Sinha *Mater. Sci. Eng. B* **226** 10 (2017)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДОПИРОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ P-СЛОЯ ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА PEDOT: PSS

А.К. Тучковский¹, И.А. Врублевский¹, Н.В. Лушпа¹, Е.Н. Муратова²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (812) 234-31-64, факс: (812) 234-31-64, эл. почта: Sokolovaeknik@yandex.ru

Среди проводящих полимеров пленки PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) находят самое широкое применение в электронике и, в частности, в фотовольтаике. Ввиду важности этого материала для электроники, исследованию условий его синтеза, структуры и различных свойств посвящено значительное число научных работ [1, 2]. Для фотовольтаических применений наибольший интерес имеют исследования его оптических свойств, стабильности и электрической проводимости. Однако транспортные слои PEDOT: PSS, при использовании в фотовольтаических ячейках, имеют большое электрическое сопротивление, что препятствует повышению эффективности солнечных ячеек. Одним из перспективных способов улучшения их электрических свойств является использование на их основе композитных материалов, в которых проводимость может быть повышена путем введения различных добавок. Улучшение проводимости PEDOT: PSS приводит к снижению потерь в последовательном сопротивлении, что, в итоге, позволяет повысить эффективность ячеек. Добавки для PEDOT: PSS, которые могут улучшить проводимость, включают растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, такие как диметилсульфоксид и N,N- диметилформамид, или полярные соединения, такие как глицерин, этиленгликоль, полиспирты и сорбит.

В работе было исследовано два варианта модифицирования свойств пленок PEDOT: PSS. В первом варианте в исходный раствор PEDOT: PSS до нанесения пленок добавлялись амины. Амины плохо растворяются в воде, и поэтому в качестве растворителя был выбран ацетон, который повышал смачиваемость стекла и не сильно коагулировал в растворе полимера. Раствор наносили на стекло при температуре 70-80°C с последующим центрифугированием. Полученные пленки имели толщину порядка 100 нм. Поскольку пленки PEDOT: PSS представляют собой мягкий материал, то использование зондов при измерении сопротивления могло приводить к значительным ошибкам. Поэтому в экспериментах электрическое сопротивление пленок измерялось с использованием пластинчатых электродов, расположенных на расстоянии 1 мм друг от друга. Показано, что добавление 1-7 промилле аминов приводило к уменьшению сопротивления до 50%, из-за нейтрализации сульфаминосоединений в PEDOT: PSS. При 8 промилле происходило резкое падение сопротивления и, затем оно определялось только PEDOT, связанным с аминосульфатом полистирола. Результаты исследования показывают, что добавки, вводимые сразу после центрифугирования и отжига, оказывают заметное влияние на электрические свойства PEDOT: PSS.

Во втором варианте поверхность свежеприготовленной пленки сушилась при 105°C для удаления остатков воды, а затем высушенная пленка обрабатывалась амином и проводилась повторная сушка для удаления растворителя и усиления химического взаимодействия. После этого пленка обрабатывалась амином, а затем отжигалась. Таким образом, предложенные жидкофазные способы создания композитных слоев PEDOT: PSS с использованием аминов позволили простым путем улучшить их проводимость и, тем самым, повысить эффективность фотовольтаических ячеек.

В работе были получены и исследовались проводящие полимерные пленки PEDOT:PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate acid), допированные рядом аминов (пентамином, октоамином, диэтиламином, бензоамином). Показано, что в

зависимости от концентрации допантов электрическая проводимость пленок PEDOT: PSS может быть значительно улучшена. При этом световое пропускание пленок практически не изменялось. Изучен процесс улучшения проводимости путем обработки поверхности готовой пленки аминами с последующим их отжигом. Сделано предположение, что улучшение проводимости в результате такой обработки является результатом эффекта самосборки монослоев органических молекул на поверхности пленки PEDOT: PSS.

Литература

- [1] О.А. Александрова, Н.И. Алексеев, А.Н. Алешин, С.Ю. Давыдов, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников *Наночастицы, наносистемы и их применение. Часть II. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники* (Уфа: Аэтерна) 330 с. (2016)
- [2] А.Н. Алешин, А.О. Белорус, И.А. Врублевский, М.С. Истомина, В.М. Кондратьев, Д.В. Королев, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.Н. Муратова, С.С. Налимова, В.М. Пухова, О.А. Рыжов, А.А. Семенова, Р.С. Смердов, Ю.М. Спивак, Е. Чернякова. *Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика* (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 280 с. (2020)

СВЕТОУЛАВЛИВАЮЩАЯ СТРУКТУРА С ФУНКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРОВСКИТОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Образцова¹, П.М. Ворошилов¹, С.Р. Симовский²

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Университет Аалто, Эспоо

тел: (981) 859-2715, эл. почта: anna.obraztsova@metalab.ifmo.ru

На данный момент одним из наиболее перспективных материалов для изготовления солнечных элементов являются органо-неорганические галогенидные перовскиты. Прогресс в их изучении быстро растет с тех пор, как в 2009 году Кодзима и др. сообщили о первом перовскитном солнечном элементе [1]. Предыдущие исследования были в основном сосредоточены на улучшении электрических характеристик материала, однако не менее актуальным остается изучение оптических показателей и улучшение качества фотоэлектрических устройств за счет улавливания света, а также уменьшения потерь падающего излучения в электроде.

Предлагаемые светоулавливающие структуры (СУС) могут значительно повысить эффективность преобразования энергии перовскитных солнечных элементов за счет рассеяния света или снижения оптических потерь. Различные стратегии захвата света могут быть направлены на подавление отражения падающего света, увеличение поглощения света активным слоем или изменение оптического отклика устройства для конкретных устройств. Существуют различные типы СУС, которые включают фотонно-кристаллические структуры, плазмонные наночастицы, структуры с постепенным показателем преломления, случайные рассеиватели и микролинзы [2,3].

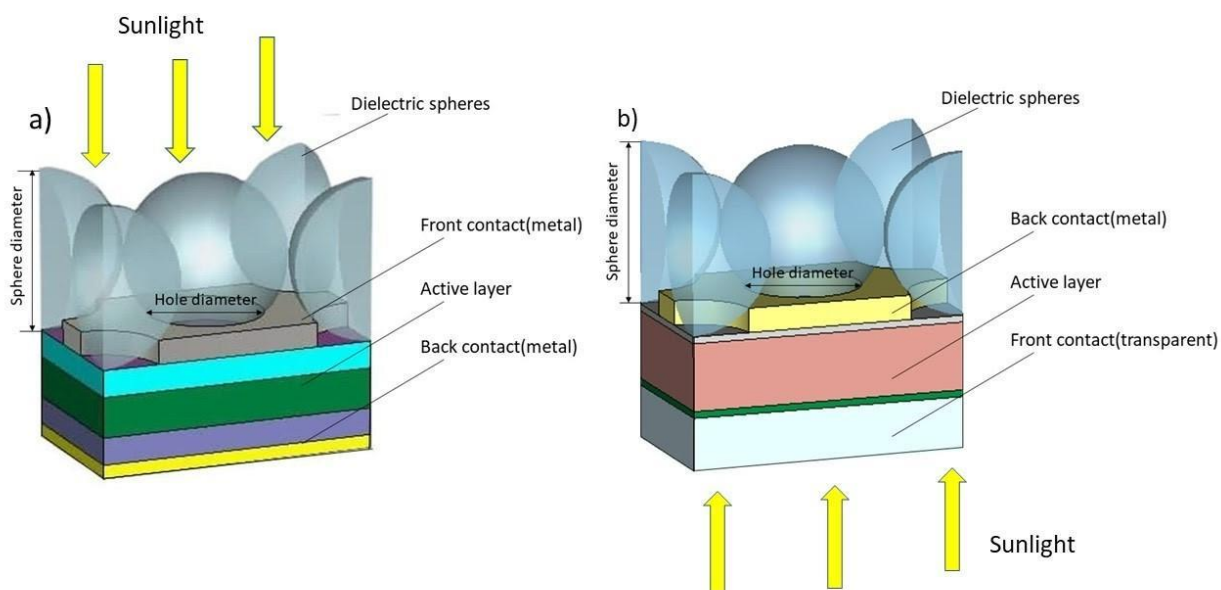


Рис.1. Схема светоулавливающего электрода, встроенного в односторонний (а) и двусторонний (б) перовскитные солнечные элементы.

В этом исследовании мы представляем новую СУС для перовскитных солнечных элементов, состоящую из диэлектрических микросфер, расположенных на перфорированной металлической подложке, которые могут значительно уменьшить паразитное отражение от поверхности и увеличить полезное поглощение в активном слое. Кроме того, наш СУС может служить в качестве прозрачного электрода с лучшими характеристиками для замены ИТО. Мы анализируем структуру с помощью численного

моделирования, используя метод конечных разностей в частотной области (FD). Полученные значения учитывают неполяризованность источника с помощью суммирования по двум поляризациям (TE, TM) в соответствии с приведенной ниже формулой [4].

$$\langle |E|^2 \rangle = \frac{1}{2} |E_{TE}|^2 + \frac{1}{2} |E_{TM}|^2$$

Также мы имеем ввиду использование некогерентного источника излучения и выполняем дополнительный анализ полученных значений поглощения в активном слое солнечного элемента. Некогерентное поглощение может быть получено при помощи операции свертки для когерентного поглощения и функции некогерентности, которая приведена ниже [4].

$$A_{\text{неког}}(\omega) = I(\omega) \star A_{\text{ког}}(\omega)$$

$$I(\omega) = \tau_c \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} e^{-\frac{\ln 2}{\pi^2} \tau_c^2 \omega^2}$$

где τ_c - время когерентности. Мы показываем, что выигрыш в оптическом поглощении за счет предложенного светоприемляющего электрода может достигать 16% по сравнению для традиционной перовскитной архитектурой (рис. 1a). Еще одно перспективное применение нашей СУС - это двусторонние перовскитные солнечные элементы [5]. Мы демонстрируем, что оптическое поглощение в активном слое такого двустороннего модуля может быть увеличено с обеих сторон одновременно, используя наш светоприемляющий электрод (рис. 1b). Мы считаем, что настоящая концепция может быть полезна для дальнейшего развития высокоэффективных перовскитных солнечных элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение 075-15-2021-589).

Литература

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051 (2009)
- [2] Erik C. Garnett, Bruno Ehrler, Albert Polman, and Esther Alarcon-Llado, "Photonics for Photovoltaics – advances and opportunities", *ACS Photonics* 8, 1 61-70 (2020)
- [3] Cong Chen, Shijian Zheng and Hongwei Song, "Photon management to reduce energy loss in perovskite solar cells", *Chem. Soc. Rev.* 50, 7250-7329 (2021)
- [4] Michaël Sarrazin, Aline Herman, and Olivier Deparis, "First-principle calculation of solar cell efficiency under incoherent illumination," *Opt. Express* 21, A616-A630 (2013)
- [5] Hao Wang, Herlina Arianita Dewi, Teck Ming Koh, "Bifacial, Color-Tunable Semitransparent Perovskite Solar Cells for Building-Integrated Photovoltaics", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 1, 484–493 (2020)

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мaziнов

Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь

тел: (3652) 608-260, эл. почта: mazinovas@cfuv.ru

Органические полупроводниковые материалы вызвали большой интерес за последние десятилетия, во многом благодаря их потенциальному применению при создании высокоэффективных органических светодиодов, а также всевозможных оптических и фотоэлектрических устройств [1-2]. Приемлемый перенос заряда, эмиссия и фотостабильность органических соединений, в сумме с простотой и дешевизной создания устройств позволяет значительно расширить исходную элементную базу современных электронных приборов [3]. Среди широкого спектра различных классов люминесцентных материалов, металлоорганические соединения, содержащие функциональные эмиссионные лиганды представляет собой новый класс люминесцентных материалов, которые вызывают особый интерес из-за их доступности, низкой стоимости изготовления и малой токсичности [4]. Металлоорганические цинковые комплексы на основании Шиффа зарекомендовали себя как материалы, обладающие сильными фотолюминесцентными свойствами с высокой яркостью ~ 1000 кд / м² [5]. Более того, простой синтез металлоорганических соединений делает доступным широкий выбор лигандов, что позволяет осуществить "тонкую настройку" желаемых эмиссионных свойств. С другой стороны, фуллерен зарекомендовал себя как относительно сильный акцептор [6], использование в качестве, переносного слоя которого, позволяет улучшить электрические характеристики органических светодиодов (OLED) [7]. Исследование влияния органических и металлоорганических материалов на оптические, фотоэлектрические и электрофизические свойства фуллерена представляет интерес в разработке новых материалов для эффективных оптоэлектронных полупроводниковых устройств.

В рамках данной работы были задействованы: стандартизированный фуллерена C₆₀ образцы, которых предоставлены компаниями "МСТ Нано"; органические производные гидразона и изатина; а также металлоорганические материалы на основе цинковых комплексов. Синтез исходных органических и металлоорганических материалов выполнен кафедрой общей химии Крымского федерального университета. Для подтверждения молекулярной структуры исходных порошковых материалов была проведена идентификация методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Формирование тонких плёнок из исходных порошковых материалов осуществлялось методом центрифугирования при помощи ароматических (бензол, толуол) так и неароматических (хлороформ, дихлорметан, тетрахлорметан) растворителей. Далее было проведено исследование оптических свойств полученных тонких плёнок методами фотолюминесценции и спектрофотометрии. Анализ оптических спектров поглощения плёнок фуллерена показал наличие максимума поглощения у плёнок, полученных из раствора в толуоле, наименьшим оптическим поглощением обладали плёнки, полученные при помощи хлороформа. Исследование спектров фотолюминесценции для твердых образцов металлоорганических соединений показало, что изменение химического состава лиганда посредством добавления молекулы цинка в структурную формулу, позволило увеличить квантовую эффективность с 0.25 % до 11.07%. Оценка уровней НОМО и LUMO по результатам вольтамперограммы показало значения электрохимическая ширина запрещенной зоны 2.28 эВ и 2.07 эВ для металлоорганических комплексов цинка.

Исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик углеродных и органических материалов проводилось при помощи анализатора полупроводниковых приборов Keysight (Agilent) B1500A. Исследование вольт-амперных характеристик в температурном диапазоне показал, что вид ВАХ плёнок органического лиганда

демонстрирует линейный характер, что указывает на омический характер проводимости. Добавление молекулы цинка в исходную органическую структуру лиганда позволило изменить вид вольт-амперных характеристик в температурном диапазоне (ВАХТ), которые проявили экспоненциальный характер, вид которой, как правило, указывает на механизм проводимости по типу эмиссии Шоттки. Для создания барьерной органо-углеродной гетероструктуры фуллерен C_{60} был нанесен на алюминиевую подложку, гидразон – на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида индия-олова. Сила тока при облучении плёнки C_{60} достигает 1.96 нА, тогда как при облучении исследуемой гетероструктуры структуры токи достигают 57 нА. Следовательно, добавление гидразона позволило значительно усилить оптоэлектронные свойства тонкопленочной структуры фуллерена C_{60} возрастание силы тока под действием оптического излучения увеличилось с 5 до 29 раз. Исследование диодной гетероструктуры, состоящей из плёнок C_{60} и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (ИМРН) в виде «сэндвич» структуры (Al- C_{60} -ИМРН-ИТО) показало, что световое воздействие на данную гетероструктуру привело к увеличению силы тока в прямом напряжении на 3 порядка (Сила тока в прямой ветви структуры Al- C_{60} -ИМРН-ИТО составила 12 мкА при облучении по сравнению с 7 нА у структуры Al- C_{60} -ИТО). Согласно модели, SCLC Мотта-Герни, была рассчитана подвижность носителей заряда для новых металлоорганических соединений, которая составила $1.47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Чтобы получить более глубокое понимание поведения переноса заряда, дополнительно были исследованы C-V характеристики на частоте 1 кГц в диапазоне от -3 В до +3 В. Кроме того, измерения C-V предоставляют информацию о встроенном потенциале и плотности носителей в структуре, которая составила $9.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Литература

- [1] S. Kim, H. J. Bae, S. Park, W. Kim *Nature Communications* **9** 1 (2018)
- [2] D. Bettencourt-Dias *Dalton Transactions* **22** 2229 (2007)
- [3] D. Amgar, S. Aharon, & L. Etgar *Advanced Functional Materials* **26** 47 (2016)
- [4] B. Pashaei, S. Karimi, & H. Shahroosvand *Chemical Society Reviews* **48** (2019)
- [5] S. Wang *Coordination Chemistry Reviews* **215** 1 (2001)
- [6] A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik *Technical Physics Letters* **45** 10 (2019)
- [7] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага *Прикладная физика* **6** 48 (2019)

ПЛЁНКИ ВИСКЕРОВ CdS КАК НАКОПИТЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

С.О. Когновицкий

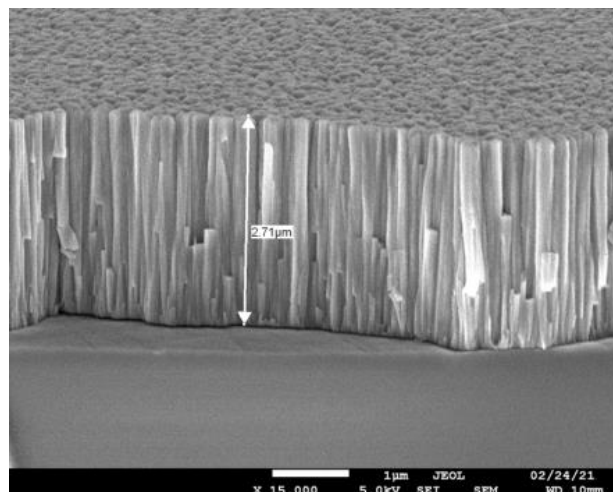
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 2979778, эл. почта: kogn@mail.ioffe.ru

Работа посвящена технологии создания плёнок вискеро́в CdS, фотоэлектрических структур на их основе, исследованию их структурных и фоторезистивных свойств. Показано, что полученные плёнки могут использоваться в качестве временных накопителей фотогенерированных носителей, например, для солнечных элементов.

Методом высокочастотного магнетронного распыления из порошковой мишени были получены микрокристаллические плёнки полупроводника CdS с ориентированной столбчатой структурой типа вискер гексагональной симметрии на подложках из сапфира и поликора. Типичный размер микрокристаллита: высота – 2.7 мкм, диаметр – 0.15 мкм. Методом струйной печати на поверхности плёнок были сформированы линейные контакты из серебряносодержащей пасты. Таким образом были сформированы фоторезисторные структуры. Плёнки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, фотолюминесценции и катодолуминесценции, а также были исследованы временные зависимости нарастания фототока и спада проводимости после прекращения засветки излучением в спектральной области поглощения CdS. Был проведён сравнительный анализ спектров катодолуминесценции плёнки и отдельных вискеро́в, спектров катодолуминесценции и фотолюминесценции плёнки. Проверена спектральная зависимость динамики фотопроводимости плёнки. В спектрах фотолюминесценции плёнки наблюдается краевое излучение в спектральной области 2.47 эВ, а также широкая длинноволновая полоса с максимумом в области 1.8 эВ. Вискеры, отделённые от подложки, характеризуются наличием широкой полосы катодолуминесценции с максимумом в области 2.2 эВ. Динамика фотопроводимости плёнки не зависит от длины волны возбуждения в спектральном диапазоне длин волн от 250 до 500 нм. Выявлено две составляющих динамики проводимости – относительно быстрая, с характерным временем порядка минуты, и медленная, с характерным временем в несколько десятков минут. Наблюдавшиеся спектральные и динамические особенности, вероятно, обусловлены проявлением глубоких уровней, образуемых вакансиями серы, и более мелких уровней, связанных с ионами кадмия, а также поверхностными центрами. Значительный длинновременной вклад захваченных носителей заряда в проводимость плёнки CdS свидетельствует о возможности её использования в качестве накопителя фотогенерированных носителей, например, для солнечных элементов.

Методом сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, фотолюминесценции и катодолуминесценции, а также были исследованы временные зависимости нарастания фототока и спада проводимости после прекращения засветки излучением в спектральной области поглощения CdS. Был проведён сравнительный анализ спектров катодолуминесценции плёнки и отдельных вискеро́в, спектров катодолуминесценции и фотолюминесценции плёнки. Проверена спектральная зависимость динамики фотопроводимости плёнки. В спектрах фотолюминесценции плёнки наблюдается краевое излучение в спектральной области 2.47 эВ, а также широкая длинноволновая полоса с максимумом в области 1.8 эВ. Вискеры, отделённые от подложки, характеризуются наличием широкой полосы катодолуминесценции с максимумом в области 2.2 эВ. Динамика фотопроводимости плёнки не зависит от длины волны возбуждения в спектральном диапазоне длин волн от 250 до 500 нм. Выявлено две составляющих динамики проводимости – относительно быстрая, с характерным временем порядка минуты, и медленная, с характерным временем в несколько десятков минут. Наблюдавшиеся спектральные и динамические особенности, вероятно, обусловлены проявлением глубоких уровней, образуемых вакансиями серы, и более мелких уровней, связанных с ионами кадмия, а также поверхностными центрами. Значительный длинновременной вклад захваченных носителей заряда в проводимость плёнки CdS свидетельствует о возможности её использования в качестве накопителя фотогенерированных носителей, например, для солнечных элементов.



Автор выражает признательность за помощь в исследовании и полезные обсуждения результатов В.Ю. Давыдову, М.В. Заморянской, М.В. Байдаковой и А.В. Нащёкину. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий от 23 сентября 2021 г. № 075-15-2021-971.

Автор выражает признательность за помощь в исследовании и полезные обсуждения результатов В.Ю. Давыдову, М.В. Заморянской, М.В. Байдаковой и А.В. Нащёкину.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий от 23 сентября 2021 г. № 075-15-2021-971.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНОЙ КОНТАКТНОЙ СЕТКИ ГЕТЕРОСТРУКТУРНОГО КРЕМНИЕВОГО ФЭП НА УСТОЙЧИВОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ПОВРЕЖДЕНИЯМ

А.В. Кочергин^{1,2}, С.Н. Аболмасов², Е.И. Теруков^{1,2,3}, Г.Г. Шелопин²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В.И. Ульянова (Ленина), факультет электроники, Санкт-Петербург

² Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

E-mail: tem47@mail.ru

Одной из самых перспективных технологий на рынке фотоэлектрических систем наземного применения с точки зрения соотношения коэффициента полезного действия (КПД) и стоимости являются гетероструктурные фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) на основе кристаллического кремния [1]. Процесс изготовления НТ ФЭП состоит из нескольких основных технологических операций [2]: химическую обработку поверхности, формирование гетероконтактов, двухстороннее напыление ПТО и контактную металлизацию.

Традиционным способом создания контактной сетки является метод трафаретной печати с использованием серебросодержащих паст. Эта технология хорошо зарекомендовала себя высокой производительностью и простотой процесса.

В предыдущих работах была представлена технология создания медной контактной сетки [3], в качестве альтернативного материала этапа металлизации ФЭП. Представлены основные характеристики изготовленных образцов, а именно: вольтамперные характеристики и профиль поверхности контактной сетки [5].

В данной работе исследуется и приводится сравнение устойчивости к механическим повреждениям ФЭП с серебряной пастой и с гальванической медной сеткой.

Для проведения эксперимента были изготовлены одноячеечные модули со стандартной серебряной пастой и с медной сеткой. Образцы подвергались механическому напряжению в горизонтальном и вертикальном направлении. Снимки фотолюминесценции одноячеечных модулей до и после механических повреждений представлены на рисунках 1 и 2. Исследования вольтамперных характеристик модулей до и после механических повреждений праведены в таблице 1.

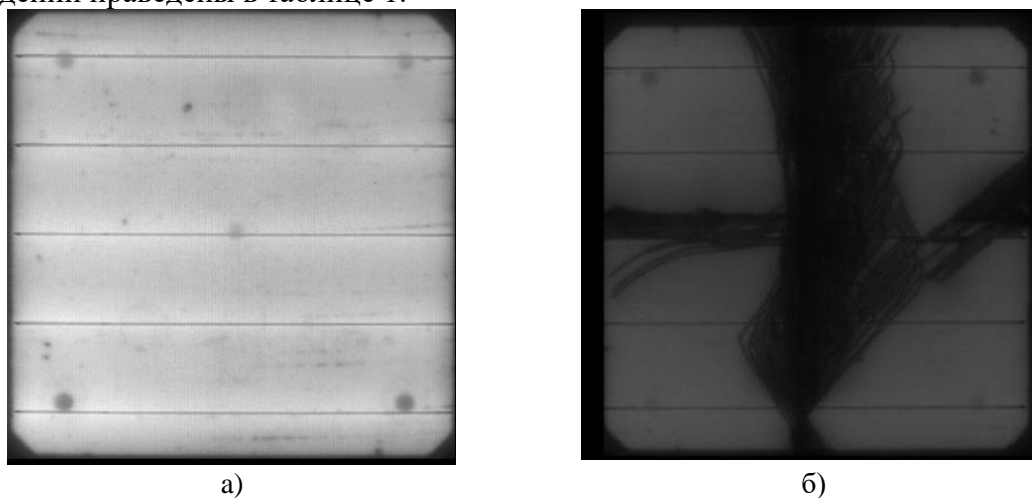


Рис.1. Снимки фотолюминесценции ФЭП с серебряной контактной сеткой: а) до механических повреждений; б) после механических повреждений.

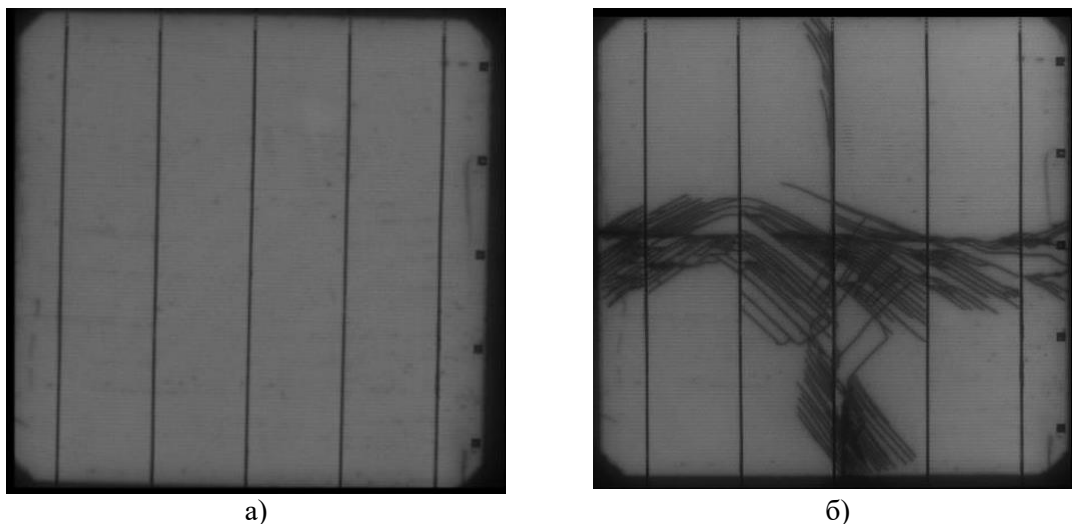


Рис.2. Снимки фотолюминесценции ФЭП с медной контактной сеткой: а) до механических повреждений; б) после механических повреждений.

Таблица 1. Изменения электрических характеристик модулей до и после повреждений

Образцы	Isc, A	Uoc, V	FF, %	Pmpp, W	Деградация Pmpp, %
ФЭП (Ag) before	8,89	0,74	77,25	5,06	
ФЭП (Ag) after	8,00	0,69	69,77	3,84	24,11
ФЭП (Cu) before	8,70	0,72	77,31	4,87	
ФЭП (Cu) after	8,37	0,70	71,52	4,20	13,73

Результаты исследования показали, что после повреждения модуль с гальванической сеткой имеет более высокие характеристики по сравнению с модулем с металлизацией серебряной пастой. В случае медной металлизации даже после механических повреждений наблюдается лучший токосъем с поврежденных частей ячейки. Сравнение характеристик модулей до и после деградации представлена в таблице 1.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-971 от «23» сентября 2021г.

Литература

- [1] Koch W, Endros AL, Franke D, et al. Bulk crystal growth and wafering for PV // Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. pp. 205-254, 2003
- [2] Saravanan S, Suresh ChSR, Subraveti VV, Kumar KC, Jayaram UK. Effects of texture additive in large-area diamond wire cut multicrystalline silicon solar cells // Photovoltaics International. Vol. 42, pp. 46-49, 2019
- [3] Аболмасов С.Н., Кочергин А.В., Теруков Е.И., Шелопин Г.Г. Формирование контактной сетки гетероструктурных кремниевых ФЭП методом электрохимического осаждения меди // Труды 15-й Международной конференции «Пленки и покрытия - 2021» - СПб. Изд-во ООО «РПК «АМИГО-ПРИНТ», 2021. – 383-387 стр.
- [4] Кочергин А.В., Теруков Е.И., Шелопин Г.Г. Разработка контактной сетки гетероструктурных кремниевых ФЭП методом электрохимического осаждения меди // Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» - СПб. ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – 161-162 стр.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ И ДОПИРОВАНИЕ ИХ АЛЮМИНИЕМ

М.В. Лаптев, А.О. Худорожкова, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

тел: (343) 374-5089, факс: (343) 374-5992, эл. почта: m.laptev@ihte.uran.ru

Электроосаждение из расплавленных солей является перспективным методом получения тонких кремниевых пленок. Поскольку для создания солнечных батарей необходим кремний высокой чистоты (99,9999%), требуется разработка способа получения высокочистых кремниевых пленок. Перспективными средами для получения тонких пленок являются $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ расплавы.

Исследовано электроосаждение тонких пленок Si в расплаве KF-KCl (2:1)–75 мол.% KI – 1.5 мол.% K_2SiF_6 при 973 К. Получены сплошные кремниевые пленки при катодном потенциале 0.2 В и времени осаждения не менее 1 мин. Микрофотографии полученных пленок, результаты МРСА и малоуглового рентгенофазового анализа представлены на рисунках 1-3

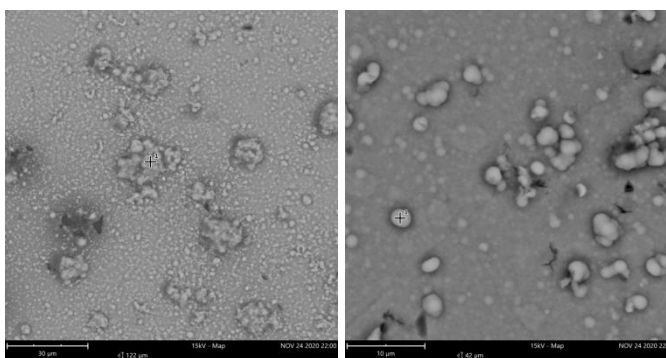


Рис. 1 - СЭМ изображения поверхности тонкой пленки кремния. Расплав KF-KCl (2:1) – 75 мол.% KI – 0.5 мол.% K_2SiF_6 , катодный потенциал 0.2 В, время осаждения 1 мин

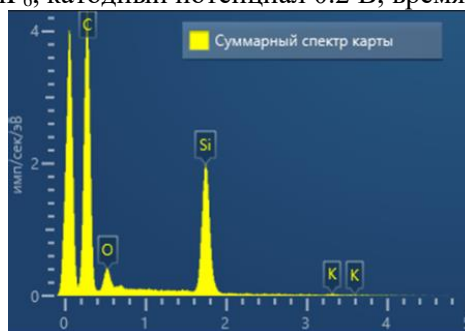


Рис. 2 – Результаты МРСА тонких пленок кремния, полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол.) - KI (75 % мол.) - K_2SiF_6 (0.5 % мол.) катодный потенциал 0.2 В, время осаждения 1 мин

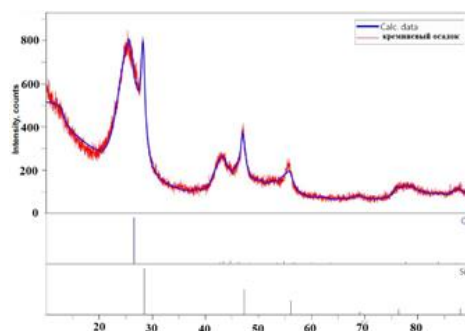


Рис. 3 – Рентгенограмма малоуглового РФА, полученная на образцах кремния, осажденных электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол.) - KI (75 % мол.) - K_2SiF_6 (0.5 % мол.) на стеклоглереде катодный потенциал 0.2 В, время осаждения 1 мин

Выполнено исследование соосаждения Si и Al для получения допированных пленок. Для изучения процесса совместного электровосстановления использовали Al, поскольку он хорошо взаимодействует с кремнием и имеет близкие с ним потенциалы электроосаждения из расплавов солей.

Для исследований использовались электролиты KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0,15 мол.%) $-AlF_3$ (0,03 мол.%). Микрофотографии полученных осадков и карты распределения элементов представлены на рисунке 4.

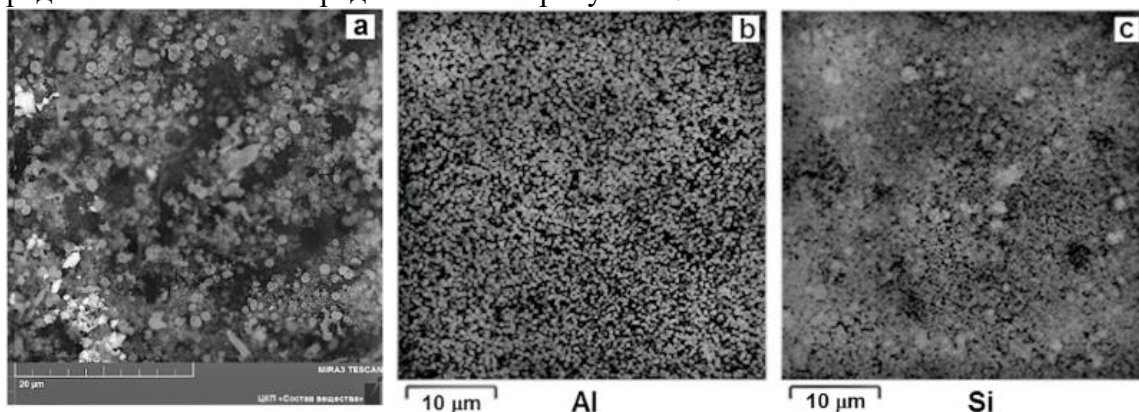


Рис. 4 - SEM изображение осадка (a) и карты распределения Al (b) and Si (c) при их соосаждении из расплава KF-KCl (2:1) $-KI$ (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0,15 мол. %) $-AlF_3$ (0,03 мол.%) катодный потенциал 0.45 В, время осаждения 1 мин

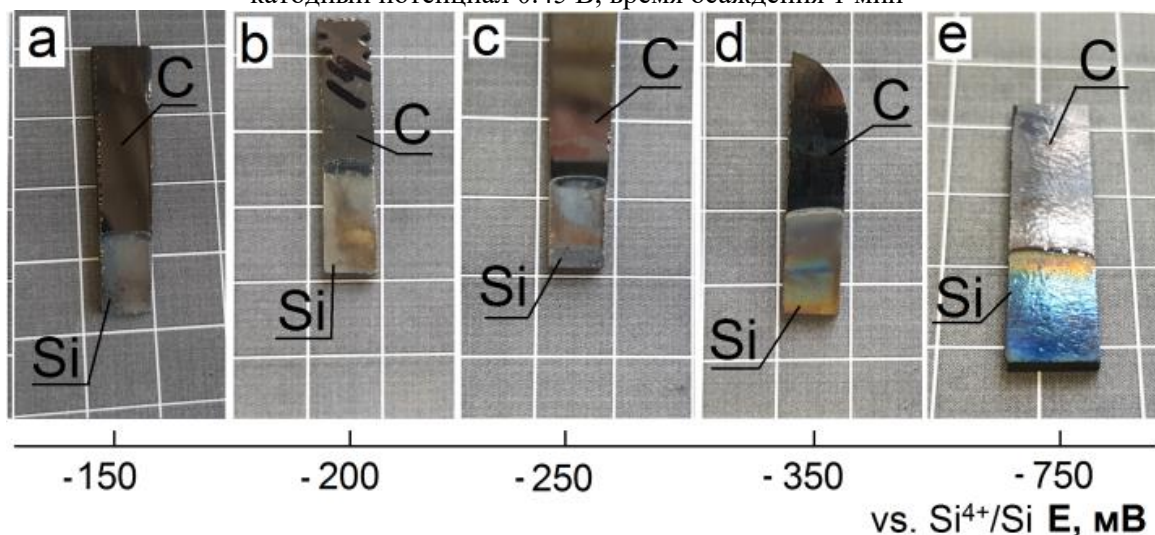


Рис. 5 – Общий вид образцов, полученных при электроосаждении из расплава KF-KCl(2:1) $-KI$ (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0,15 мол. %) $-AlF_3$ (0,03 мол.%) при различных потенциалах в течение 60 с.

Электролизом расплавов KF-KCl-KI- K_2SiF_6 и KF-KCl-KI- K_2SiF_6 - AlF_3 получены тонкие пленки кремния. Высокая чистота недопированных пленок подтверждена нейтронно-активацией облучением пленки в потоке тепловых нейтронов. Предложенный способ позволяет получать кремниевые пленки контролируемой толщины. Предложен подход к получению кремневых пленок контролируемого химического состава при электрокристаллизации из расплавов солей.

УГЛЕРОДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Э.А. Кабиров¹, А.С. Якушева¹

¹Научно-исследовательский технический институт МИСиС

тел: (977)5910039, эл. почта: kabirovemile@gmail.com

Обзор современных литературных данных показал, что наиболее перспективным в настоящий момент являются СЭ на основе перовскита, но из-за различных проблем, исследователем еще не удалось довести эффективность данных девайсов до своего теоретического максимума. Большая сложность заключается в сохранении стабильности работы ПСЭ в окружающей среде.[1-5]. Новый класс материалов – УКТ обладают подходящими свойствами для комплексного улучшения ПСЭ. В аналитическом обзоре современной зарубежной литературы было проведено сравнение 15 различных статей на тему положительного изменения технических характеристик при введении УКТ в различные слои ПСЭ [6-11].

В данной работе были синтезированы углеродные квантовые точки разного типа посредством микроволнового синтеза смеси лимонной кислоты, как основы для углеродного ядра, и различных солей аммония, а также поливинилпирролидон (ПВП), для различного легирования углеродного ядра гетероатомами и функционализацией поверхностными группами. Проведен процесс отистики для отбора наиболее дисперсных частиц из синтезированных образцов, произведена их дальнейшая характеристика. Так же, лучшие образцы были переведены в растворители с различной полярностью для дальнейшей возможно введения в слой с перовскитом и проведена их характеристика.

Были произведены абсорбционный и флюоресцентный спектральные анализы, анализ стабильности излучения у образцов во времени, анализ интегральной флуоресценции. Данные измерения помимо того, что помогают определить наилучший образец, содержащий наибольшее количество излучательных центров среди всех исследуемых, так же дают наглядную картину зависимостей флюоресценции от различных характеристик, как время синтеза, химический состав исследуемого образца, влияние растворителей

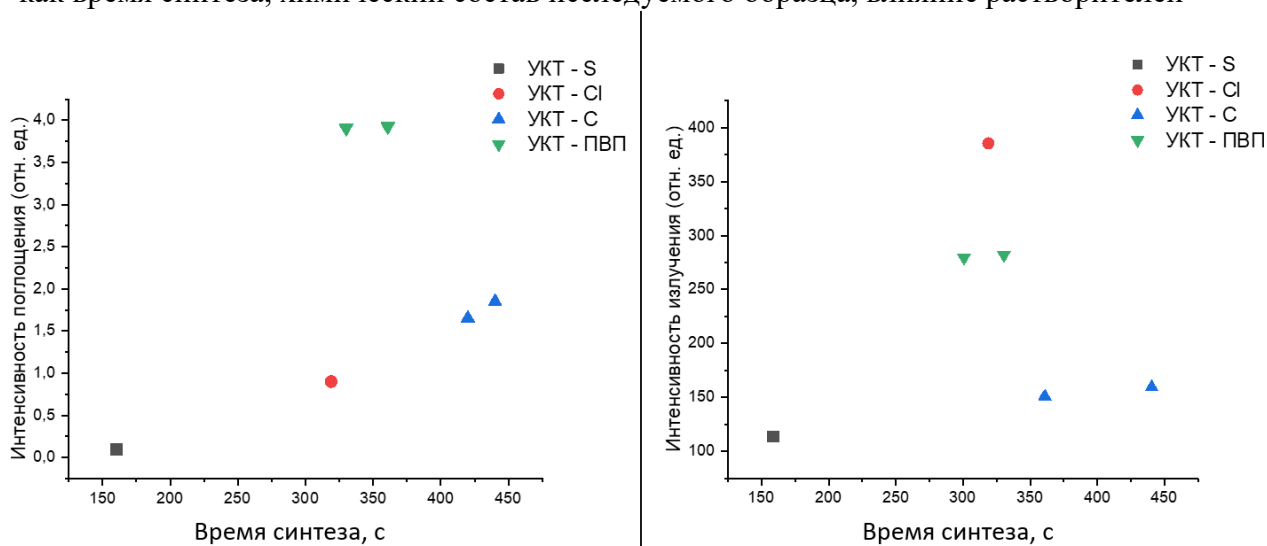


Рис.4 - Сравнение интенсивности поглощения и излучения у лучших образцов УКТ различного типа в зависимости от времени синтеза образцов

Из полученных спектров поглощения и испускания(флюоресценции) УКТ при характеристике всех синтезированных образцов различного состава, по пикам интенсивности поглощения и флуоресценции в зависимости от времени синтеза были отобраны наилучшие образцы, как представлено на рисунке 1. Добавление ПВП, как

прекурсора увеличило поглощающую способность образцов, синтезированных из лимонной кислоты и углекислого аммония более чем в 2 раза при меньшем времени синтеза.

Лучшие по пикам интенсивности излучения образцы разных составов ($\text{ЛК}+\text{NH}_4\text{CO}_3$, $\text{ЛК}+\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{ЛК}+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{ЛК}+\text{NH}_4\text{CO}_3$ +ПВП) были переведены из дистиллированной воды в Толуол, н-бутанол, диметилформамид для дальнейшей характеристики. Перевод образцов в Толуол и н-Бутанол, не показал улучшения оптических свойств, но образцы, переведенные в Диметилформамид, показали улучшение оптических свойств

Литература

- [1] Bhandari K. P., Ellingson R. J. An overview of hybrid organic–inorganic metal halide perovskite solar cells // *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*.–2018.–P. 233-254.
- [2] Maxim A. A. PMMA thin film with embedded carbon quantum dots for post-fabrication improvement of light harvesting in perovskite solar cells // *Nanomaterials*.–2020.–V. 10.–№. 2.–P. 291.
- [3] Guo Q. Passivation of the grain boundaries of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ using carbon quantum dots for highly efficient perovskite solar cells with excellent environmental stability // *Nanoscale*.–2019.–V. 11. –№. 1.–P. 115-124.
- [4] Kojima A. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *Journal of the American Chemical Society*.–2009.–V. 131.–№. 17.–P. 6050-6051.
- [5] Chen Y. Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues // *RSC advances*.–2018.–V. 8.–№. 19.–P. 10489-10508
- [6] Thomas S., Thankappan A. Perovskite Photovoltaics.–2018.
- [7] Yao B. Carbon dots: A small conundrum // *Trends in Chemistry*.–2019.–V. 1.–№. 2.–P. 235-246.
- [8] Zhu X. Efficient and stable planar perovskite solar cells with carbon quantum dots-doped PCBM electron transport layer // *New Journal of Chemistry*.–2019.–V. 43.–№. 18.–P. 7130-7135
- [9] Xia C. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots // *Advanced Science*.–2019.–V. 6.–№. 23.–P. 1901316.
- [10] Paulo S., Palomares E., Martinez-Ferrero E. Graphene and carbon quantum dot-based materials in photovoltaic devices: from synthesis to applications // *Nanomaterials*.–2016.–V. 6.–№. 9.–P. 157.
- [11] Shen Y. Nanocomposites composed of poly (N-vinyl carbazole) functionalized carbon dots and their redox properties: Towards promising opto-electro transfer devices // *Synthetic Metals*.–2020.– V. 261.– P. 11632

INFLUENCE OF THE COASTAL WIND CURRENTS ON THE RENEWABLE ENERGY POTENTIAL OF NIGERIA.

P. Jombo¹, N.R. Kostik¹, A.V. Bobyl³

¹Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint-Petersburg

²Victoria Island, Bishop Oluwole street,1017, Lagos, Nigeria

³Ioffe Institute, Saint-Petersburg

e-mail: aspirin105@gmail.com

Electricity is vital in the development of any nation and has been a big challenge in West Africa especially in regions located in difficult terrains. Rural areas located in countries around the Gulf of Guinea have little or no access to electricity [1], furthermore due to the high poverty rate an appropriate and economically feasible choice of autonomous power needs to be investigated and adopted. In Nigeria over 80 million persons are not connected to the national grid as a result of this problem. This work will consider the possibility of using renewable energy systems to create an autonomous power system for electrifying remote rural regions for coastal villages in the Gulf of Guinea in Africa using Nigeria as a case study [2]. The geographic location and climatic conditions of the various areas play very important roles in the current state of electricity in the regions and the proposed systems of renewable energy, therefore these factors will be considered and analyzed.

This work focuses mainly on two of these parameters – Direct Solar radiation and Wind; therefore, a graph of the dependence of both parameters was built. The total intensity of the direct and diffusion parts of solar radiation for 3 years along this straight line and the average wind speed for this period are also drawn. A Global correlation document is created to compile data generated and also build graphs used in analyzing data from all points. Calculations were carried for 15 different points from the South West Coast to the North East part which is close to the Sahara Desert. To perform the analysis in this area, solar and wind datasets from NASA’s POWER was used.

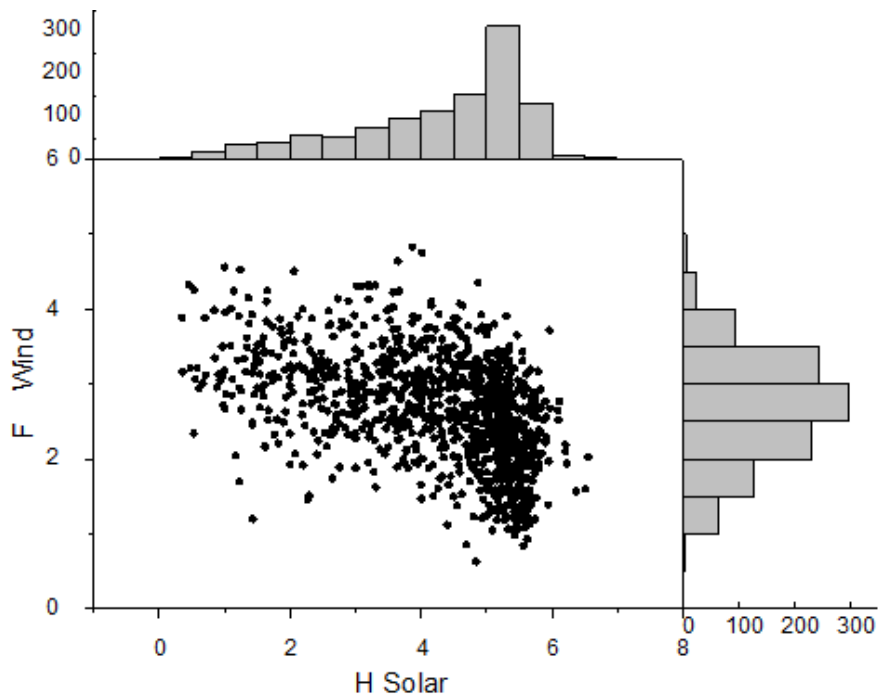


Fig. 1. Wind and Direct Solar radiation correlation in the investigated region

During the research it was found that climate is mainly affected by Latitude, Winds, Nature of Coastline, Altitude, Ocean Currents and Nearness to large water bodies. All these factors must be

considered in choice of an autonomous system. Based on these results, modeling was performed. Due to low infrastructure and remote regions, we focused on stand-alone renewable systems. Three different scenarios were investigated: minimum load (2.5kWh) with emphasis on just vital gadgets like electrical fans, light bulbs, Television, Radios and Phone chargers; maximum load (5.2kWh) and a daily constant electrical supply; power for the entire community of 2000 persons (500 households). High wind speed can also complement solar activity in the region according to Fig. 1. This correlation allows the implementation of wind turbine to increase energy generation efficiency and to decrease expensive storage systems.

Thus, the results of the simulation show, that Solar PV + Wind systems give the lowest Levelized costs and these were reflected in the calculations as the Wind hybrid system generated the lowest LCOE of \$0.096kWh while the PV system with only batteries as storage system yielded a LCOE of \$0.109kWh. Both systems are therefore recommended for installations in Nigeria. Considering the effect of the currents and how it affects the Temperature, Wind Intensity, Direct Irradiation and Humidity from the South to the West, the appropriate stand-alone systems can therefore be chosen. Large autonomous Wind Hybrid systems are recommended in the North East region due to the excellent Direct Irradiation and Wind Intensity. For the Southern regions with fairly good amounts of Irradiation, PV systems with only batteries are recommended, however during the rainy season where there'll be reduced solar irradiation the Diesel Hybrid systems could prove to be useful.

List of references

- [1] E. O. Diemuodeke, et al. *Domestic energy demand assessment of coastline rural communities with solar electrification*, (Energy and Policy Research, 4:1), p. 1-9, (2017)
- [2] S. Ogunjo, A. Obafaye, et al. *Solar energy potentials in different climatic zones of Nigeria*. (IOP Conference Series: Materials Science and Engineering) p. 1032. 012040. 10.1088/1757-899X/1032/1/012040 (2021)

POTENTIAL OF WIND GENERATORS AS ADDITIONAL SOURCE OF ENERGY IN HYBRID RENEWABLE ENERGY SYSTEMS LOCATED NEAR GULF OF FINLAND.

N.R. Kostik¹, S.A. Tarasov¹, A.V. Bobyl², E.I. Terukov²

¹Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint-Petersburg

²Ioffe Institute, Saint-Petersburg

phone: +79650089400, e-mail: aspirin105@gmail.com

Switching from traditional fossil resources and tendency of decreasing the pollution from burning of fossil fuels, lead the world to the low-carbon future. There has been significant progress in solar photovoltaic (PV) technology to utilize the vast, clean and sustainable source of energy to satisfy humanity's energy demands [1,2]. But in some remote region, climate limitations can affect the performance of PV systems. Northern regions and regions in the sub-continental, continental and subarctic climate zones cannot fully rely on PV systems. In this research we investigate the possibilities of implementing PV systems with the additional sources of renewable energy.

One of the biggest roles in the climate formation in that region is devoted to Gulf of Finland (GoF) [3]. Seasonal dynamics of air temperature over the water area of the GoF is typical for temperate latitudes. The lowest air temperatures are observed in February, the highest in July. The average monthly air temperature in July-September and March-April is uniform almost throughout the entire bay. In July it is 17 - 18 °C, in August 16.5 - 17.5 °C, in September 11 - 12 °C, in March 1 - 2 °C, in April 2 -3 °C. On average, westerly, southwesterly and southerly winds prevail over the bay over the year (their frequency exceeds 50%), which, as a rule, are usually the strongest. Less common are east and north winds [4]. The general nature of the circulation processes in the atmosphere over the northeastern regions of the Baltic Sea is determined by the influence of the transfer of air masses from the Atlantic Ocean.

In the work we propose that it is possible to compensate the lack of energy generation from PV systems by utilizing coastal wind currents. Three scenarios were modeled in coastal and remote from the shore regions. First scenario – PV system, wind turbine, diesel generator. Second scenario – PV system, diesel generator. Diesel generator is necessary source of energy during the periods of low wind/solar activity.

1. First location is Kruglovo, Leningrad region (59°46.6'N, 28°8.2'E). It was simulated to satisfy average load of 15kWh/day in a form of hybrid PV + wind system with additional diesel generator. 6 kW PV array, 1 kW small-scaled wind turbine and 3kW diesel generator will be required to satisfy the load. In that case yearly energy production will be divided in 3 parts: PV system will produce 6619 kWh/year (46.5%), diesel generator will produce 5802kWh/year (40.8%) and wind turbine will only produce 1798 kWh/year (12.6%). Despite PV system producing almost half of system's energy production, most of it is excess energy – unmet amount of energy that have been generated during high solar activity and low energy demand. Economics simulation results shows that the most expensive part of the system is still fuel for generators (2072\$US/year). Next is the Operating and Maintenance costs (O&M) of the diesel generator that has been working 7803 hours during the year. (485\$US/year). Replacing and O&M costs of wind turbine are most expensive parameters in a long term, with 2000 \$US and 1458 \$US respectively. Total Net Present Cost (NPC) of first scenario is 38290 \$US, Levelized cost of energy (LCOE) is 0.539 \$US.

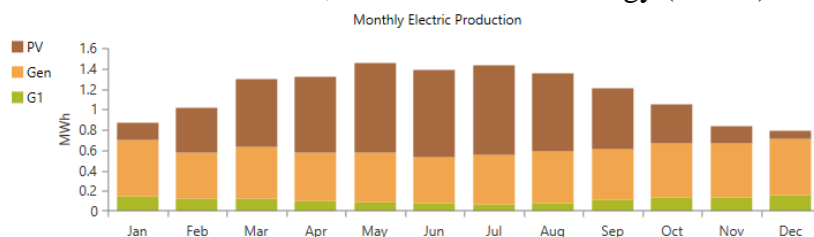


Fig 1. Monthly electric production of first model scenario.

Second scenario was performed without wind generator in the coastal area. Removing additional source of energy increases the workload on the diesel generator leading to 8334 working hours per year, as well as increasing the fuel expenses from 2047 to 2535 \$US per year. In the long term, NPC of the system decreases to 37569 \$US, and LCOE is 0.5312 \$US. Removing expensive components, we increase the work load on the existing components that can potentially lead to higher deterioration rate. Dependency on fuel interconnected with the future fuel prices.

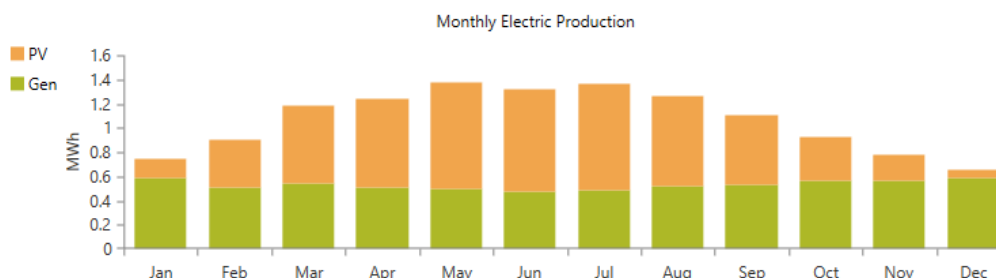


Fig 2. Monthly electric production of second model scenario.

1. Investigating potential of similar climate conditions, we modeled same scenarios in the coastal area of Mantlahti, Finland (60°30.3'N, 27°21.8'E). Increased fuel prices 1.9 \$US (compared to 0.8 \$US in the Leningrad region) affect overall economics and value of renewables. For the first scenario energy production distribution was the same: 6607kWh/year (47.2%) for the PV system, 6017 kWh/year (43%) for the diesel generator and 975 kWh/year for the wind generator. Nevertheless, smaller wind speed and high cost of wind generator it is possible to decrease dependency from fuels - fuel expenses reach 5050 \$US/year. Second scenario economics are: NPC – 77931 \$US, LCOE – 1.10 \$US, and 5366 \$US for fuel expenses.

Thus, we demonstrated that in long-term cases wind turbine is viable option for energy generation. Offshore regions with high wind speed have great potential for renewable energy systems, but at the moment economics limit wide implementation. One example of a concrete measure to promote offshore wind power is the planned reduction of the real estate tax for wind power. Currently, the replacement cost is 75% of the construction costs for both offshore wind farms and onshore wind farms. Storing excess energy is one of the questions that we are planning to investigate in the future.

List of references

- [1] J. M. Pearce, *Photovoltaics — a path to sustainable futures*, (Futures, Vol 34, Issue 7), p. 663-674, (2002)
- [2] P. Barker, J. Bing. *Advances in solar photovoltaic technology: an applicationsperspective*. (IEEE Power Eng Soc Gen Meet) p. 1955–60, (2005)
- [3] M. Raateoja, O. Setälä, *The Gulf of Finland assessment, Reports of the Finnish environment institute* (Assessment), (2016).
- [4] A. Smirnova, *Problemy issledovanija i matematicheskogo modelirovanija jekosistemy Baltijskogo morja*. Issue.5. (Jekosistemnye modeli. Ocenka sovremennogo sostojanija Finskogo zaliva Ch.2.), p. 175-188, (1997)

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БАРЬЕРОВ ШОТТКИ Au-Pd-n-GaP

А.В. Кочергин¹, Д. Мелебаев², Е.И. Тербунов³, А.В. Бобыль³, М. Шамухаммедова²,
В.Ю. Рудь^{3,4}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

²Туркменский государственный университет им. Махтумкули, Ашхабад, Туркменистан

³Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

⁴Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская область
тел: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: ecobaltica@gmail.com

Барьеры Шоттки (БШ) на основе фосфида галлия (GaP) давно привлекают внимание исследователей как перспективные структуры для разработки различного рода радиационно-стойких электронных и фотоэлектрических приборов, в том числе высокотемпературных приборов, приборов высокочастотной силовой электроники, ультрафиолетовой (УФ) фотоэлектроники [1-2] и т.д.

Настоящая работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных (ПБ) структур Au-палладий-n-GaP в видимой области спектра под действием как естественного, так и поляризованного излучения, с целью получения новых данных о высоте барьера, зонной структуре GaP и межфазной границе раздела металл-полупроводник.

Объектом исследования служили наноструктурированные барьеры Шоттки Au-палладий-n-GaP. Исходным материалом для изготовления структур были выбраны ориентированные в кристаллографической плоскости (100) пластинки n-GaP [$n=(0.1-5) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, 300 К] толщиной 350-400 мкм, выращенные методом Чохральского.

На одной поверхности GaP создавался омический контакт 97% In+3% Te. На другой поверхности сначала формировался промежуточный туннельно-прозрачный палладиевый слой (Pd) толщиной 20-30 Å, затем создавался барьерный контакт нанослоя золота (Au) толщиной 100-120 Å. Промежуточный слой Pd и барьерный контакт (БК) создавались химическим методом [3]. Перед химической металлизацией поверхность n-GaP обрабатывалась в бромметиловом травителе 4% Br₂+96% CH₃OH. Между полупроводником (GaP) и металлом (Au) тонкий нанослой Pd выполняет функцию барьера для предотвращения диффузии Au в сторону GaP, и способствует улучшению качества границы раздела металл-полупроводник.

Площадь барьерного контакта (S) для полученных БШ составляла 0.1-1.0 см².

Экспериментальные исследования фотоэлектрических свойств БШ Au-Pd-n-GaP выполнялись при освещении неполяризованным (естественным) излучением, а также при освещении поляризованным излучением со стороны слоя Au.

Главные закономерности поляризационных измерений фототока состоят в следующем. При падении ЛП излучения ($\theta \neq 0^\circ$) со стороны Au в исследованных структурах возникает широкополосный наведенный фотоэффект, т.е. в исследуемой области спектра фототок структур обнаруживает зависимость от азимутального угла ϕ между электрическим вектором световой волны E и плоскостью падения (ПП).

Комплексные детальное исследование поверхностно-барьерных структур Au-Pd-n-GaP с промежуточным слоем палладий показали, что при образовании высококачественных границ поверхность GaP стабилизируется и при этом высота потенциального барьера стремится к значению 1.35 eV при 300 К.

Обнаружено, что в исследованных GaP поверхностно-барьерных структурах тонкий слой палладия ($d < 40 \text{Å}$) выполняет две функции. В одной стороны туннельно-прозрачный промежуточный нано слой Pd делает поверхности GaP химической стабильной, а в другой стороны он препятствует движению атомов металл (Au) к полупроводнику и в результате обеспечивает высококачественный и устойчивый границы раздела с полупроводником GaP.

Исследуя фоточувствительность наноструктурированных структур типа Au-Pd-n-GaP в видимой области спектра можно получить важную информацию о параметрах потенциального барьера, зонной структуры полупроводника [4]. Таким образом, промежуточный нанослой Pd (палладий) между GaP и Au толщиной 20-30 Å, создает в наноструктуре Au-Pd-n-GaP специфические свойства, имеющие важное научно-практическое значения. Сделан вывод о том, что эти структуры могут найти свое применение в фотовольтаике, поляризационной фотоэлектронике и фотонике.

Литература

- [1] А.А. Гуткин, М.В. Дмитриев, Д.Н. Наследов. ФТП **6** 3 502 (1972).
- [2] В.И. Стафеев, И.Д. Анисимова ФТП **28** 3 461 (1994)
- [3] Boudjemila, В.Ю. Рудь, Д. Мелебаев, В.В. Давыдов, М. Шамухамедова Handbook of the XXII International Science Conference “Ecology, Human, Society” Kyiv, Ukraine, 99 (2021)
- [4] V.Y. Rud`, Y.V. Rud`, V.C. Shpunt, E.I. Terukov Optical Memory & Neural Networks (Information Optics) 25 1 40 (2016)

МОЩНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ УЗКОПОЛОСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДЛИНЫ ВОЛНЫ 1550 НМ

В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, А.В. Малевская

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

тел: (812) 292-7924, факс: (812) 297-1017, эл. почта: vlkhv@scell.ioffe.ru

Для решения проблем беспроводной передачи энергии (по открытому каналу [1-4] или оптическому волокну [4-5]) требуются доступные источники лазерного излучения (ЛИ) и согласованные с ними по рабочей длине волны λ фотоэлектрические преобразователи (ФЭП). Большой интерес представляют $\lambda = 1500-1700$ нм, попадающие в инфракрасный диапазон прозрачности земной атмосферы, в третье, с наименьшим затуханием, окно прозрачности кварцевого волокна и в безопасный для глаз интервал длин волн ЛИ.

Указанному диапазону λ соответствуют ФЭП на основе GaSb (рис. 1). В ФТИ им. А.Ф. Иоффе их получали методом диффузии из газовой фазы. Диффузионный

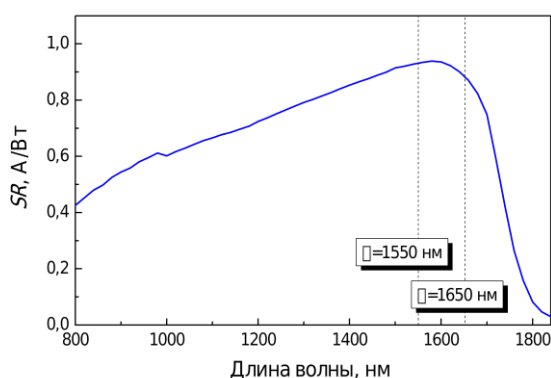


Рис. 1. Спектральная чувствительность преобразователя.

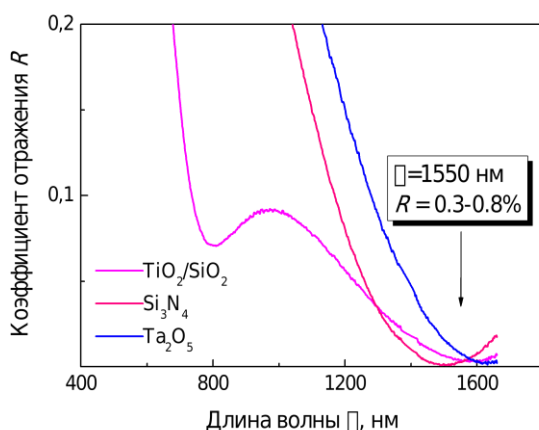


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента отражения R преобразователей с разным типом антиотражающих покрытий.

способ создания $p-n$ -перехода обеспечивает формирование тянущего квазиэлектрического поля, способствующего увеличению эффективной длины диффузионного смещения электронов. Использование цинка в качестве источника акцепторной примеси задает высокий ($p = 5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) уровень легирования p -GaSb и, следовательно, снижает омических потерь фотоэлемента. Глубокий (0.9-1.0 мкм) $p-n$ -переход преобразователя, необходимый для уменьшения сопротивления растекания, позволяет получать фотоэлементные структуры одностадийной диффузией цинка, исключив необходимость мелкой диффузии на фоточувствительной области, как это требовалось при создании солнечных элементов [6]. На фронтальную поверхность наносилось антиотражающее покрытие ZnS/MgF₂, TiO₂, Ta₂O₅ или Si₃N₄ с коэффициентом отражения при $\lambda = 1550$ нм $R = 0.3-0.8$ (рис. 2). Спектральная характеристика ФЭП ЛИ приведена на рис. 1. При $\lambda = 1550$ нм и $\lambda = 1680$ нм - длинах волн промышленных лазеров - достигнута $SR = 0.93$ и 0.88 , соответственно.

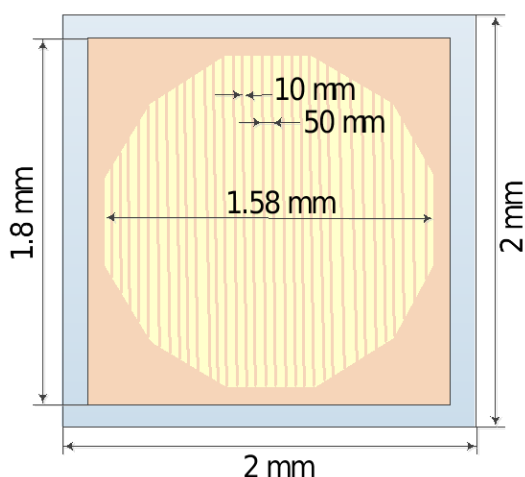


Рис. 3. Схема ФЭП ЛИ площадью 4 мм².

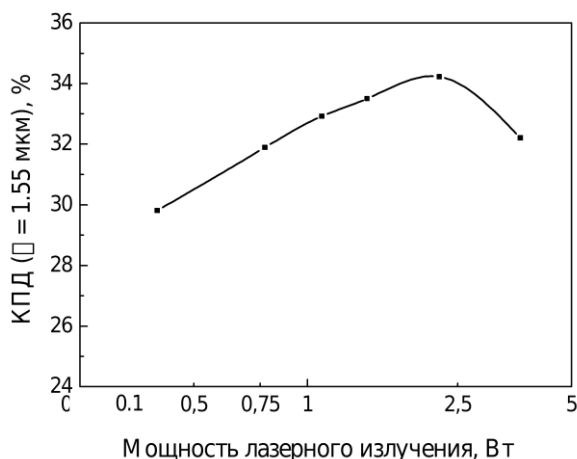


Рис. 4. Зависимость монохроматической эффективности ($\lambda = 1550$ нм) преобразователя от мощности лазерного излучения при равномерной засветке.

Для преобразования лазерного излучения предпочтительно использовать круглые, соответствующие форме луча, преобразователи. При увеличении плотности мощности падающего излучения размер ФЭП должен уменьшаться. Габаритный размер преобразователей был сокращен до 2 мм x 2 мм, а площадь фоточувствительной поверхности – до 2 мм² (рис. 3).

Фронтальные контакты формировались термическим вакуумным напылением Cr-Au с дополнительным электрохимическим осаждением пленок Au-Ni-Au. Общая толщина контакта ~1.5 мкм.

Зависимость монохроматического ($\lambda = 1550$ нм) коэффициента полезного действия разработанных и изготовленных преобразователей от мощности ЛИ показана на рис. 4 (равномерное излучение, засветка импульсной ксеноновой лампой). При падающей мощности 2.2 Вт достигнута значения $\eta = 34.2\%$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00982).

Литература

- [1] G.A. Landis *J. Propulsion and Power* **8** (1) 251 (1992)
- [2] F. Steinsiek, K.H. Weber, W.P. Foth, H.J. Foth, C. Schafer *Proc. 2nd International Conference on Recent Advances in Space Technologies* (2005)
- [3] L. Summerer, O. Purcel Concepts for wireless energy transmission via laser *Proc. International Conference on Space Optical Systems and Applications* (2009)
- [4] R. Pena, C. Algora. *Proc. 20th EU Conf. on PV Solar Energy* (Barcelona, Spain, 2005) p. 488
- [5] M. Dumke, G. Heiserich, S. Franke, L. Schulz, L. Overmeyer. *J. Systemics Cybernetics and Informatics* **8** (1) 55 (2010)
- [6] В.М. Андреев, С.В. Сорокина, Н.Х. Тимошина, В.П. Хвостиков, М.З. Шварц *ФТП* **43** (5) 695 (2009)

НТ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.В. Контрош, В.С. Калиновский, Е.И. Теруков, С.Н.Аболмасов, Е.Е. Терукова,
К.К. Прудченко, И.А. Толкачёв

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
e-mail: kontrosh@mail.ioffe.ru

Кремниевые гетероструктурные (НТ) фотопреобразователи (ФЭП) имеют значительные перспективы применения в различных энергетических системах преобразования солнечного излучения. В настоящее время лучшие образцы таких ФЭП при преобразовании солнечного излучения состава AM1,5 имеют КПД более 25-26% [1, 2]. В данной работе рассмотрена возможность применения НТ ФЭП для преобразования постоянного лазерного излучения ИК диапазона.

Опытные образцы НТ ФЭП были изготовлены путём осаждения на текстурированную монокристаллическую кремниевую подложку толщиной 135 мкм, n – типа с концентрацией носителей заряда $\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ с двух сторон слоёв собственного аморфного кремния (α -Si:H) толщиной 5-10 нм, легированных n - (на фронтальную поверхность) и p - α -Si:H (на тыльную поверхность) слоев толщиной 10-15 нм и слоев оксида индия-олова (ITO) толщиной 100 нм. Собственные и легированные α -Si:H слои осаждались методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), тогда как ITO слои методом магнетронного распыления (PVD). В экспериментах были использованы образцы площадью $\sim 1 \text{ см}^2$, вырезанные методом лазерной резки из исходного полноразмерного НТ ФЭП размером 156x156mm. На поверхности ITO слоев имелись Ag контактные шины с шириной 40 мкм и шагом 1.2 мм, нанесенные методом трафаретной печати. Боковые поверхности вырезанных образцов не подвергались специальной обработке и не имели каких-либо пассивирующих покрытий.

Измерения темновых ВАХ НТ ФЭП осуществлялись при температуре 300К в диапазоне напряжений от 0 до +1.0 В и плотностях токов от $1 \cdot 10^{-11} \text{ А/см}^2$ до 1 А/см^2 на зондовой станции «MDS» с использованием измерительного источника «Keithley 2635», (Рис.1). Расчёты параметров темновых ВАХ выполнялись с использованием 3-х экспоненциальной модели [3,4]. Анализ экспериментальных ВАХ исследованных образцов выявил наличие туннельно-ловушечного $J_{0t} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$, ($A_t > 2$), рекомбинационного $J_{0r} - (2.3 \cdot 10^{-8}) \text{ А/см}^2$, ($A_r = 2$) и диффузионного $J_{0d} - 3.8 \cdot 10^{-14} \text{ А/см}^2$ ($A_d = 1$) механизмов токопрохождения. Последовательное удельное сопротивление исследованных образцов составило $R_s \leq 3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Измерения характеристик внешней квантовой эффективности выполнялись в диапазоне длин волн 0,35 – 1,2 мкм. Типичная для данной структуры зависимость представлена на рисунке 1 (кривая 3). Значение внешней квантовой эффективности на длине волны 1,064 мкм ФЭП составило 65%.

Нагрузочные вольтамперные характеристики образцов НТ ФЭП измерялись при воздействии лазерным излучением в диапазоне плотности мощности до 200 мВт/см^2 при комнатной температуре (300К) и в температурном диапазоне от 25 до 80°C при постоянной плотности мощности 100 мВт/см^2 излучения. Согласно кривой 1 (Рис. 2б) при возбуждении лазерным излучением с плотностью мощности более 60 мВт/см^2 наблюдается снижение роста КПД, обусловленное падением фактора заполнения, достигая максимума при 100 мВт/см^2 и затем наблюдается падение КПД, обусловленное влиянием последовательного сопротивления структуры и не оптимизированной фронтальной контактной сеткой. Максимально достигнутое значение КПД составляет $\sim 24,5\%$ при плотности мощности оптического излучения $\sim 100 \text{ мВт/см}^2$.

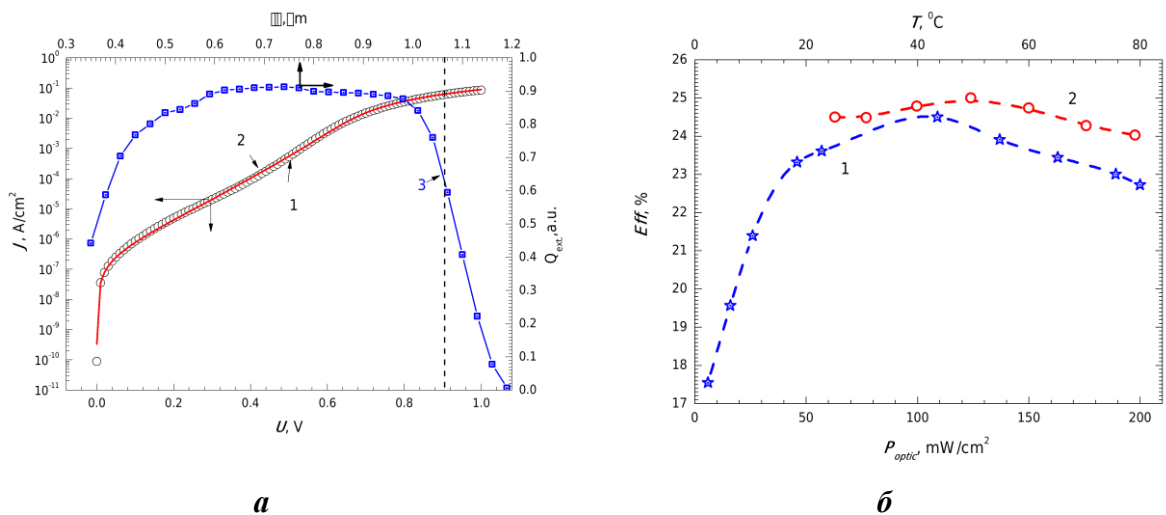


Рис.1. **а** - Расчётная (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) прямые темновые ВАХ и спектральная характеристика внешней квантовой эффективности (кривая 3) НТТ ФЭП n-типа; **б** - зависимости КПД НТТ ФЭП n-типа от мощности падающего лазерного излучения (кривая 1) и от температуры (кривая 2) при мощности лазерного излучения 100 мВт/см², ($\lambda = 1,064$ мкм).

Из температурной зависимости (Рис. 1б) видно, что при нагреве исследуемого образца до 50°C, при фиксированной плотности мощности падающего оптического излучения (100 мВт/см²), сначала наблюдается слабый линейный рост КПД (кривая 2), обусловленный сдвигом фоточувствительности НТТ ФЭП в длинноволновую область, а затем с повышением температуры более 50°C имеет место снижение КПД обусловленное падением фактора заполнения. Максимальное достигнутое значение КПД ~ 25% при преобразовании лазерного излучения на длине волны 1,064 мкм с плотностью 100 мВт/см² в исследованных НТТ ФЭП получено при температуре ~ 50°C (Рис. 1б, кривая 2).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-971 от «23» сентября 2021г.

Литература

- [1] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi et al. IEEE Journal of Photovoltaics, **4** (6), 1433 (2014).
- [2] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, Nature Energy **2** (5), 17032 (2017).
- [3] V.M. Andreev, V.V. Evstropov, V.S. Kalinovskiy, V.M. Lantratov, V.P. Khvostikov, Semiconductors **43** (5), 671 (2009).
- [4] В.С. Калиновский, Е.И. Теруков, Е.В. Контрош, В.Н. Вербицкий, А.С. Титов, Письма в ЖТФ, 218, том 44, вып. 17, 2018

Секция D. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПЕРЕХОДА К ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ И РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

С.С. Налимова, В.А. Мошников, Е.Н. Муратова, Ю.М. Спивак

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

тел: (812) 234-31-64, факс: (812) 234-31-64, эл. почта: sskarpova@list.ru

Спрос на получение энергии из экологически чистых альтернативных источников энергии в мире уже сейчас огромен, и в будущем продолжит только расти. Производство и разработки в сфере солнечного отопления и выработки энергии в России и в мире не поддерживаются государством, то есть существует только за счет рыночных отношений, что положительно говорит о коммерческом интересе и перспективах развития данной отрасли. На территории РФ более распространены плоские солнечные коллекторы как наиболее доступные в цене, лишь немного уступающие в характеристиках вакуумным трубчатым коллекторам. В основе современных методов получения селективно-поглощающих покрытий для солнечных коллекторов лежит использование композитов, состоящих из металлических частиц, внедренных в диэлектрическую матрицу (кермет), нанесенную на металлическую подложку с высокой отражающей способностью в инфракрасном диапазоне. Перспективными материалами для создания селективно-поглощающих покрытий являются композиты на основе оксида алюминия. Такие керметные покрытия как Ni-Al₂O₃, Mo-Al₂O₃ и Co-Al₂O₃, обладают превосходными оптическими свойствами и термической стабильностью.

В настоящее время пористые матрицы с упорядоченной структурой пор и высоким структурным совершенством (пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) и пористый кремний (ПК)) используются для получения композитных материалов на их основе [1-8]. Актуальной задачей является направленное изменение функциональных (например, оптических) свойств материала одновременно с изменением его структуры.

Для улучшения фотоэлектрических характеристик тонкопленочных гетероструктурных солнечных элементов интерес представляют высокоомные прозрачные металлооксидные соединения. Одним из наиболее перспективных материалов для этой цели является станнат цинка (ZTO). Оптоэлектронные свойства слоев ZTO можно регулировать путем изменения атомного соотношения кислорода (O) к олову (Sn) и обеспечения соответствующей стехиометрии слоя.

Целью настоящей работы является разработка электрохимических режимов получения оптически-селективных поглощающих структур на основе ПАОА и ПК с встроенными наночастицами оксидов металлов (MeO). В зависимости от высоты нанонитей MeO в пористой матрице такие структуры будут обладать различными оптическими свойствами.

Пористые матрицы формировались методом электрохимического анодирования в электролитах на основе водных растворов серной и ортофосфорной (для ПАОА), а также плавиковой (для ПК) кислот. Технологические условия анодирования подбирались под требуемые параметры пористой структуры [4-6].

В качестве оксидов металлов использован широкозонный ZnO. Такой выбор обусловлен доступностью и технологичностью данного оксида. Наноструктуры оксида цинка с различными морфологическими характеристиками получены химическим соосаждением и гидротермальным методом [9, 10]. Исследованы электрофизические свойства полученных композиционных покрытий методом спектроскопии импеданса. Показано, что в исследуемом диапазоне частот для образца, полученного на слое с большим размером пор, $\text{Im}(Z)$ выше (350 кОм и 70 кОм на частоте 20 кГц).

Слои стannата цинка синтезированы гидротермальным методом и с помощью реакций ионного обмена. Показано влияние условий синтеза на морфологию поверхности и химический состав поверхности полученных оксидных соединений [11, 12]

Благодаря развитой системе пор ПК площадь поглощающей поверхности значительно увеличивается, а спектральная чувствительность расширяется в коротковолновую область за счет увеличения ширины запрещенной зоны кремния в наноразмерных кремниевых нитях, образующих стенки пор.

В результате основу эффективного фотоэлектрического преобразователя составляет многослойная структура. Каждый слой «работает» на свою часть солнечного спектра, увеличивая в этой части долю поглощенной энергии, так что в целом получается ощутимая прибавка эффективности преобразования. Технология изготовления такой структуры базируется на хорошо отлаженной технологии производства кремниевых приборов, использующиеся материалы (кремний, оксид алюминия, оксид цинка) малотоксичны, источники сырья для их производства практически неограниченны.

Таким образом, в данной работе предложены гибридные наноструктурированные покрытия на основе пористого анодного оксида алюминия и пористого кремния с наноструктурированными частицами оксида цинка, а также разработаны технологические основы синтеза функциональных слоев стannата цинка.

Литература

- [1] К.В. Чернякова, Е.Н. Муратова, И.А. Врублевский, Н.В. Лушпа, Ю.М. Спивак, С.С. Налимова, В.А. Мошников *Физика и химия стекла* **47** 667 (2021)
- [2] Е.Н. Муратова, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский *Неорганические материалы* **54** 593(2018)
- [3] L.B. Matyushkin, E.N. Muratova, M.F. Panov *Micro and Nano Letters* **12** 100 (2017)
- [4] Е.Н. Муратова, В.В. Лучинин, В.А. Мошников, В.А. Лифшиц, Л.Б. Матюшкин, М.Ф. Панов, Н.Н. Потрахов, С.А. Галунин, В.В. Ишин, А.А. Шемухин *Физика и химия стекла* **43** 207 (2017)
- [5] R. Castro, Y. Spivak, V. Moshnikov, S. Shevchenko *Materials* **14** 2471 (2021)
- [6] R.S. Smerdov, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov *J. Phys. Conf. Series* **1400** 055014 (2019)
- [7] Y.M. Spivak, A.Y. Gagarina, M.O. Portnova, V.A. Moshnikov, A.V. Zaikina *J. Phys. Conf. Series* **1697** 012126 (2020)
- [8] R. Smerdov, A. Mustafaev, Y. Spivak, V. Moshnikov, I. Bizyaev, P. Somov, V. Gerasimov *Electronics* **10** 1 (2021)
- [9] A.A. Semenova, O. Yukhnovets, A.I. Maximov, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, M.V. Zhukov *EAI Endorsed Transactions on Energy Web* **6** e5 (2019)
- [10] A.A. Ryabko, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova *J. Phys. Conf. Series* **993** 012024 (2018)
- [11] С.С. Налимова, З.В. Шомахов, В.А. Мошников, А.А. Бобков, А.А. Рябко, З.Х. Калажоков *ЖТФ* **90** 1132 (2020)
- [12] Е.А. Levkevich, A.A. Semenova, A.I. Maximov, S.S. Nalimova, S.A. Kirillova, V.A.Moshnikov, M.V. Zhukov *AIP Conference Proceedings* 2280 050030 (2020)

ПОТЕНЦИАЛ ХЛОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ РФ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВОДОРОДНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК С НУЛЕВОЙ ТОПЛИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

А.Б. Тарасенко¹, С.В. Киселева^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

²Научно-исследовательская лаборатория ВИЭ МГУ, Москва

тел: +7 (495) 939-42-57 , факс: +7 (495) 932-88-36 , эл. почта: k_sophia_v@mail.ru

Актуальность широкого использования водорода в энергетике и на транспорте интенсивно обсуждается мировым и отечественным химическим и энергетическим сообществом. Сама проблема внедрения водородных технологий несколько лет назад вышла на правительственный уровень, как в России, так и за рубежом [1]. Делаются различные оценки, связанные с экономикой, эффективностью и безопасностью данного процесса.

Ситуация в РФ существенно отличается от европейской или японской – присутствуют солидные запасы углеводородов, имеются огромные возможности модернизации тепловой энергетики с использованием традиционных, менее затратных технологий (газотурбинные и газопоршневые установки, парогазовый цикл), что приведет как к снижению выбросов (при сохранении существующего объема выработки энергии), так и к повышению эффективности российских электростанций, относительно малая доля ВИЭ в энергобалансе (в ряде регионов – существенная). Подобные меры могут быть приняты и для транспорта, причем как в России, так и за рубежом наряду с газовым транспортом существенное развитие получили транспортные средства на аккумуляторных батареях. Направление производства последних в России также нуждается в поддержке и рынках сбыта, что вызовет конкуренцию с водородными технологиями. Вместе с тем, отсутствие широкого рынка водородных технологий в РФ существенно ограничивает возможности отечественных разработчиков по организации каких-либо производств в этой сфере.

Топливные элементы как технология по естественным причинам вынуждены постоянно конкурировать с газопоршневыми установками и двигателями внутреннего сгорания в целом с одной стороны, и электрохимическими аккумуляторами – с другой. При этом необходимо отметить, что конкурирующие отрасли в РФ более востребованы и также требуют государственной поддержки – в части НИОКР, создания производств и рынков сбыта. В то же время анализ показывает наличие ниши, в которой их трудно заменить, а конкуренция с альтернативными решениями слаба. Речь идет об утилизации сбросного водорода хлорной промышленности. В России существует более 16 относительно крупных предприятий, в основе технологического процесса на которых лежит электролиз раствора поваренной соли



Производкой этих предприятий является либо каустическая сода (NaOH), либо хлор. Реакция между этими веществами приводит к получению гипохлорита натрия (NaClO), который в последнее время все чаще используется в качестве заменителя хлора в системах обеззараживания воды. Кроме того, он также применяется для отбеливания целлюлозы на целлюлозно-бумажных комбинатах. Каустическая сода производится для нужд промышленности в существенных объемах [2]. В настоящее время ряд отечественных компаний предлагает маломощные установки по производству гипохлорита натрия для использования на предприятиях-потребителях конечного продукта (прежде всего – муниципальных водоканалах), поскольку гипохлорит натрия не очень стабилен химически и в течение месяца способен потерять большую часть активного хлора, определяющего его потребительские качества. Побочным продуктом таких производств, как больших, так и малых, является достаточно чистый водород. В настоящее время в России практикуется его разбавление воздухом до безопасной концентрации с последующим дренированием в

атмосферу. Более старые подходы предполагают его сжигание на месте производства – прежде всего по соображениям безопасности. За рубежом в данной нише активно применяются топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭ ТПЭ). По данным пионера этого направления, финской компании Nedstack, такая практика позволяет рекуперировать до 15-20% электроэнергии, затраченной на базовый процесс электролиза [3]. По результатам финского пилотного проекта [4], содержание CO (хотя его происхождение в принципе не вполне понятно и может быть связано с чистотой исходных веществ на основном производстве) составляет около 1 ppm для производства гипохлорита натрия. По данным Nedstack, при производстве каустической соды водород еще чище [4]. Мировые объемы такого водорода специалисты Nedstack оценивают в 1,5 млн. тонн или 16 млрд. м³, которые могут быть получены внутри предприятия (15% энергозатрат на исходный электролиз раствора поваренной соли). Уже реализован ряд пилотных проектов с использованием ТЭ ТПЭ – в Нидерландах, Бельгии, Финляндии и Китае, где установлен самый крупный генератор электрической мощностью 2 МВт [5]. На основе статистических данных по производству гипохлорита натрия и каустической соды, аналогичные оценки сделаны и для РФ.

Оценки проводились со стороны предприятий-потребителей хлора и его производных – станций водоочистки, целлюлозно-бумажных комбинатов, химических заводов. Согласно полученным результатам, ежегодно на станциях водоподготовки (в случае самообеспечения гипохлоритом натрия) всех городов РФ производится и используется порядка 54,8 тыс. т. хлора в год, что соответствует образованию около 1,552 тыс. т сбросного водорода ($36300 \cdot 10^3$ м³ водорода).

Основой для оценки образования сбросного водорода на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности РФ в данной работе являлся справочник наилучших доступных технологий «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона» [6]. Данные позволили определить количество сбросного водорода исходя из потребления гипохлорита натрия при производстве основной продукции предприятий. Суммарные ресурсы (валовый потенциал) производства сбросного водорода на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности России, согласно проведенным оценкам, составляет 3,266 тыс. т/год, что сопоставимо с оценками производства водорода на станциях водоподготовки в городах РФ.

Согласно данным Росстата [7], российские химические заводы за 2016-18 гг производили в среднем 1240 тыс. тонн каустической соды в год, что означает еще 60,7 тыс. тонн сбросного водорода. Данные по производству хлора с учетом аналогичного анализа говорят о 18,34 тыс. тонн водорода в год [2].

Таким образом, промышленность способна обеспечить сырьем энергоустановки на основе ТЭ ТПЭ суммарной годовой производительностью $540 \cdot 10^3$ МВтч. Это свидетельствует о наличии в стране рынка для внедрения топливных элементов, нуждающегося в развитии и стимулировании уже сегодня, при этом существенных технологических конкурентов топливным элементам в данной нише пока не просматривается. Для отечественных производителей это означало бы сбыт батарей топливных элементов в объеме около 6 МВт/год на протяжении 10 лет.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-10-00478).

Литература

- [1] Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации от 5 августа 2021 г. № 2162-р) (<http://static.government.ru/media/files/5JFns1CDAKqYKzZ0mnRADAw2NqcVsex1.pdf>)
- [2] S Kiseleva, A Tarasenko, V Shakun and D Agarkov, Journal of Physics:Conference Series **1960** 012010 (2021);

- [3] Verhage AJL, Coolegem JF, Mulder MJJ, Yildirim MH, De Bruijn FA., International Journal of Hydrogen Energy. **38**: 4714 – 24 (2013);
- [4] J. Itonen, P. Koski, V. Pulkkinen, T. Kereanen, H. Karimeaki, S. Auvinen, K. Nikiforow, M. Kotisaari, H. Tuiskula, J. Viitakangas, International Journal of Hydrogen Energy. **42**. 27269 – 27283 (2017).
- [5] Fuel Cells Bulletin,. **2015**, p. 6 (2015)
- [6] Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги , картона» 1-2015. Москва. Бюро НДТ. 2015.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВАЛОЧНОГО ГАЗА В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА В ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. Самойлов¹, Д.А. Агарков¹, И.Н. Бурмистров¹, Н.В. Деменева¹, Д.В. Матвеев¹,
А.У. Шарафутдинов¹, Ю.С. Федотов¹, Д.В. Яловенко¹, Е.В. Ципис¹, С.И. Бредихин¹,
С.В. Киселева²

¹Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка

²Научно-исследовательская лаборатория ВИЭ МГУ, Москва

тел: 8(49652)28230, факс: 8(49652)28160, эл. почта: samoilov@issp.ac.ru

Актуальность экологических проблем в энергетике и промышленности существенно выросла за последние годы [1]. Как в России, так и за рубежом существенное внимание привлекают выбросы газообразных отходов с неприятными запахами, характерные для полигонов твердых коммунальных отходов (ТКО) и крупных животноводческих ферм. Одним из наиболее популярных направлений утилизации подобных отходов является переработка выделяющегося на данных объектах биогаза с существенным содержанием метана в полезную тепловую и электрическую энергию [2]. При этом для повышения выхода электрической энергии перспективным представляется использование топливных элементов, особенно твердооксидных (ТОТЭ) и расплав-карбонатных (РКТЭ), которые за счет высокой рабочей температуры толерантны к примесям в составе топливного газа [3]. При этом для ТОТЭ приоритетной остается задача создания генератора, работающего на биогазе, очищенном от примесей сероводорода, галогенидов и силоксанов [4], без дополнительного риформинга смеси. За рубежом в этом направлении развивается проект DEMOSOFC, реализуемый консорциумом из нескольких европейских стран и доведенный до стадии пилотного проекта [5]. В России работы по данному направлению проводятся в ИФТТ РАН. Были проведены испытания по конверсии модельных составов шахтного, свалочного и коксового газов на малоформатной сборке из двух твердооксидных топливных элементов размером 100x100 мм.

Схема установки для проведения испытаний приведена на рисунке 1.

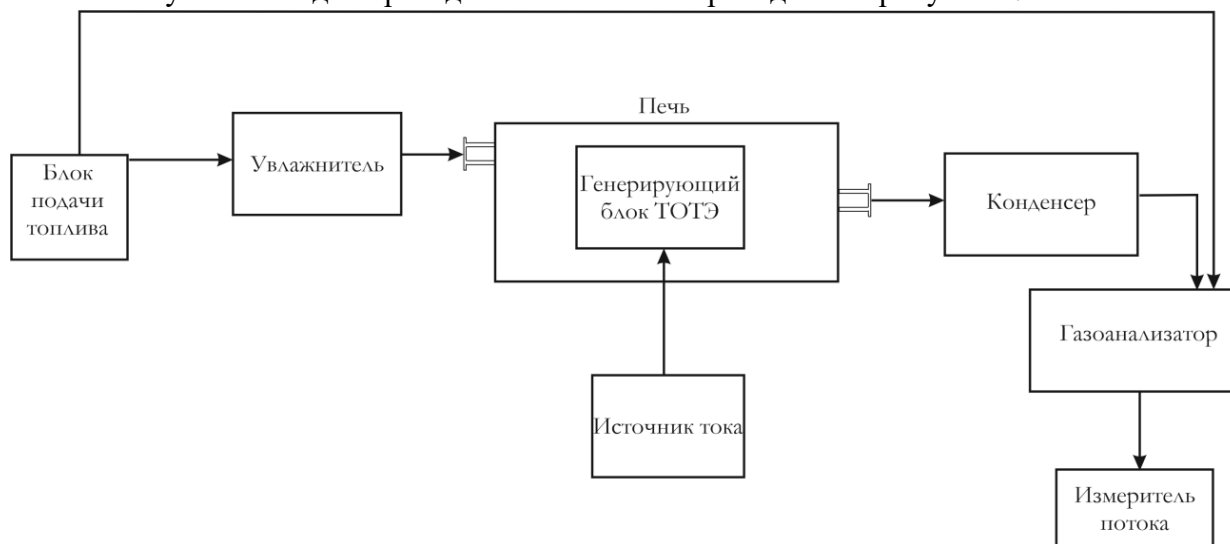


Рис. 1 – Схема установки для проведения эксперимента

Принцип работы следующий: модельный газовый состав задается с помощью датчиков массового расхода, после чего подается в увлажнитель, где увлажняется для проведения в дальнейшем процесса паровой конверсии метана. После увлажнения газ подается в генерирующий блок ТОТЭ, который термостатирован в печи при заданной температуре. В генерирующем блоке протекает процесс конверсии метана. После этого

состав проходит через конденсер, где отделяется вода. Затем поток подается на газоанализатор для контроля состава газа, а затем на измеритель потока.

Показано что при использовании в качестве топлива свалочного газа (47.4 % метана и 52.6 % диоксида углерода) происходит падение мощностных характеристик приблизительно на треть по сравнению с чистым водородом. При этом состав газа на выходе достаточно сильно отличается от входящего даже без прикладывания внешнего тока (47,5% H₂ 39,5% CO, 12,5% CO₂, 0,5% CH₄), что свидетельствует о протекании практически полного процесса конверсии метана. Также следует отметить, что при этом сборка генерировала до 30 Вт электрической мощности.

Показано что при использовании в качестве топлива коксового газа (57% H₂ 26% CH₄; 10.6 % CO₂ и 6.4% CO) также происходит падение мощностных характеристик приблизительно на треть по сравнению с чистым водородом, но чуть больше, чем для свалочного газа. Состав газа на выходе слабее отличается от входящего без прикладывания внешнего тока (72% H₂, 21% CO, 6.8% CO₂, 0.2% CH₄), но вместе с тем весь метан по-прежнему конвертируется. Стоит отметить, что сборка при этом генерировала только до 26 Вт электрической мощности, что может быть связано с процессом деградации мембранно-электродных блоков.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность генерации энергии на твердооксидных топливных элементах при использовании в качестве топлива свалочного и коксового газов.

Также в рамках проекта выполнены предварительные оценки валового и технического потенциала использования свалочного газа для нужд выработки электрической и тепловой энергии. На основе статистических данных сформированы карты наиболее крупных полигонов ТКО в России, на основании нормативов по накоплению отходов сделаны прогнозы о наработке свалочного газа на полигонах возле городов миллионников. С учетом полученных ИФТТ РАН экспериментальных результатов, оценки электрической энергии, которую можно было бы получить переработкой свалочного газа, составляют 15,8 ТВтч/год.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00478).

Литература

- [1] Papurello, D., Soukoulis, C., Schuhfried, E., Cappellin, L., Gasperi, F., Silvestri, S., Santarelli, M., Biasioli, F., Bioresour. Technol. **126**, p. 254–265 (2012);
- [2] Sinaps Co official Web-Site, , URL: <http://www.cogeneration.com.ua/ru/analytics/special-gas/hydrogen-utilization/>
- [3] Farooque M, Leo A, Rauseo A, Wang J–Y. Energy Sustain Soc, **5**, p.246–56 (2015)
- [4] M. A. Abdelkareem, W. H. Tanveer, E. T. Sayed, M. E.H. Assad, A. Allagui, S.W. Cha, Renewable and Sustainable Energy Reviews **101** p. 361–375 (2019);
- [5] M. Gandiglio, A. Lanzini, M.Santarelli, M.Acri, T. Hakala, M. Rautanen, International Journal of Hydrogen Energy **45**, p. 5449-5464 (2020);

К ВОПРОСУ СОЗДАНИЯ СЕРИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ УСТРОЙСТВ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ВОДОРОДНОЙ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Я.А. Меньшиков^{1,2}, А.Б. Тарасенко¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

²ООО «Яростанмаш», Москва

тел: +7 (903) 5141271 , эл. почта: a.b.tarasenko@gmail.com

С начала 2000-ых годов тема использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии в мире стала одной из самых актуальных с точки зрения энергетики. Технологии солнечной фотоэнергетики за 10 лет прошли путь от решения нишевых задач до одной из самых бурно растущих отраслей энергетики. С 2007 г началось широкое распространение литий-ионных аккумуляторов с различными химическими системами. 2005-2008 гг и 2019-2021 гг отмечены ростом интереса к энергетическим применениям водородных технологий.

Общей у всех этих внешне различных энергетических систем является потребность в наличии согласующих преобразователей напряжения, обеспечивающих интеграцию новых систем в автономные и сетевые установки и маршрутизацию энергетических потоков.

Первые разработки в ОИВТ РАН и ООО «Яростанмаш» по данному направлению были начаты в 2013 г из-за отсутствия на рынке в тот момент серийных контроллеров заряда с экстремальным регулированием мощности и адекватным диапазоном напряжений для $\text{LiC}_6\|\text{LiFePO}_4$ аккумуляторов, применяемых в фотоэлектрических светосигнальных устройствах [1], для которых применение подобных аккумуляторов сулило улучшение эксплуатационных показателей. Образец контроллера с функцией экстремального регулирования был изготовлен и выведен на испытания, однако на тот момент его КПД уже выглядел недостаточным. К существенным недостаткам можно было отнести работу только с $\text{LiC}_6\|\text{LiFePO}_4$ и отсутствие связи с системой балансировки напряжений на аккумуляторной батарее.

Улучшенный образец создавался в 2017-18 гг уже в гораздо более конкурентной обстановке – фотоэлектрические контроллеры заряда для различных типов литий-ионных батарей появились в Китае и в России [2]. Он был предназначен для работы в портативных фотоэлектрических системах для суровых климатических условий [3], что потребовало совместимости с высокоемкими $\text{LiC}_6\|\text{LiNCA}$ аккумуляторами. Особенность использования подобных аккумуляторов при низких температурах заключается в невозможности их безопасного заряда с существенной потерей энергоемкости остывшего аккумулятора [4]. Поэтому помимо улучшения алгоритма экстремального регулирования и обеспечения возможности программирования контроллеров под разные типы аккумуляторов был реализован автоматический выбор питания собственных нужд контроллера как от аккумуляторной, так и от солнечной батареи, в систему также добавлен обогреватель аккумуляторной батареи. Впоследствии данный контроллер использовался в опытах по созданию автономных фотоэлектрических систем горячего водоснабжения [5], где работал уже без аккумуляторной батареи.

Разнообразие применений фотоэнергетических систем, рост интереса к водородным технологиям и исследования по проточным редокс-батареям, а также общий тренд на более полную утилизацию выработки солнечных батарей (в том числе и путем преобразования электрической энергии в полезную тепловую) привели к необходимости расширения функционала устройств. В 2021 г начаты испытания контроллера нового образца, реализующего алгоритм экстремального регулирования при работе от источника на общую шину постоянного тока (ОШПТ) и двухстадийного заряда по задаваемым при программировании с персонального компьютера уставкам при работе от ОШПТ на вторичный источник. Основу контроллера составляет двунаправленный преобразователь

постоянного тока, работающий как на повышение, так и на понижение напряжения, в отличие от предыдущих образцов, работавших только на понижение. Испытания контроллера в составе автономной фотоэлектрической системы горячего водоснабжения продемонстрировали КПД на уровне 95-97%. В настоящее время готовятся испытания группы контроллеров, присоединенных к солнечной батарее, электролизному модулю, батарее топливных элементов, аккумуляторной батарее и ОШПТ. Ожидается, что подбором уставок на каждом из контроллеров удастся реализовать относительно простой и эффективный алгоритм перераспределения энергии внутри подобной системы.

Литература

- [1] Тарасенко А.Б., Попель О.С., Светотехника. 6. с. 45-49 (2017);
- [2] Web-сайт компании Микроарт, URL <http://www.invertor.ru/scontroller.html>;
- [3] Тарасенко А.Б., Меньшиков Я.А., Сулейманов М.Ж., Киселева С.В. 2 (38), с.134-143 (2020);
- [4] Tarasenko A.B., Gabderakhmanova T.S., Kiseleva S.V., Suleymanov M.J. В сборнике: МАТЕС Web of Conferences. с. 09012 (2018);
- [5] Фрид С.Е., Тарасенко А.Б., Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. № 16-18 (264-266). С. 23-38 (2018)

РАЗВИТИЕ СЕРИЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ – ПРОБЛЕМЫ ИНТЕГРАЦИИ В УСТАНОВКИ

А.Б. Тарасенко

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

тел: +7 (903) 5141271 , эл. почта: a.b.tarasenko@gmail.com

Стремительный прогресс технологий фотоэнергетики отмечен неоднократно [1]. В 2013-2020 гг технологии фотоэлектрических модулей на основе кристаллического кремния заняли доминирующее положение на рынке. Дальнейшее совершенствование модулей во многом обеспечила технология PERC (passivated emitter and rear contact), представленная на рынке оборудования примерно с 2011 г, хотя научное обоснование подобной концепции было выполнено в 1994-96 гг [2]. Для 2016-2020 гг начинается конкуренция уже среди технологий кристаллических кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Попытки увеличить КПД оказались не так существенны, как уменьшение стоимости серийного производства ФЭП и модулей. Несмотря на вывод на рынок целого ряда серийных модулей на основе гетероструктурной технологии (HJT), выноса контактов на тыл (MWT), доминирующей осталась PERC-технология, которая отличается универсальностью с точки зрения используемых пластин (как моно- так и мультикристаллический кремний p- и n-типа). Кроме HJT и PERC в серийном производстве достаточно долго находились модули с p-n переходом на тыльной стороне (IBC), выпускавшиеся компанией Sun Power и долгое время державшие первенство не только по эффективности, но и по дороговизне [3]. Большинство разработчиков остановилось на PERC-технологии, во многом удовлетворявшей критерию стоимость-эффективность [4]. Усовершенствования в основном сводились к оптимизации контактной сетки (количество и форма шин) и пассивации зоны контактов. Альянс из голландских разработчиков и китайских производителей вывел на рынок удешевленные ФЭП по технологии IBC, оптимизировав расстояние между контактами за счет внедрения «плавающего эмиттера», что позволило подавить паразитный дрейф носителей в плоскости ФЭП при изменении размеров p- и n-зон [5]. Кроме того, от дорогостоящей фотогальванической технологии нанесения контактов в пользу более традиционной трафаретной печати серебросодержащих паст. Интересное направление по увеличению КПД модуля без увеличения КПД ФЭП также представляли чешуйчатые или фрагментированные модули, где линейки последовательно соединенных ФЭП набирались из 1/4-1/6 ФЭП на основе пластины 156*156 мм с небольшим перекрытием соседних фрагментов, в результате чего были достигнуты большая толерантность к частичному затенению модуля и повышение доли полезной поверхности модуля [6].

Однако в 2020-21 гг ситуация резко изменилась – около 10 ведущих китайских компаний почти одновременно вывели на рынок модули на основе полуэлементов с одновременным отказом от стандартной 156*156 мм пластины в пользу типоразмеров 158*158, 166*166, 182*182 и даже 210*210 мм [7]. ФЭП формируется на подобной пластине и затем разрезается на 2 половины. Из этих полуэлементов коммутируются две последовательные линейки по 60 или 72 фрагмента, которые затем соединяются электрически параллельно, поэтому технология носит жаргонное обозначение half-cell. Информации о пассивации краев после фрагментации пока обнаружить не удалось. Коммутация внутри линеек осуществляется 9-12 тонкими шинами, что снижает омические и оптические потери. Сами исходные ФЭП выполнены по технологии PERC на основе монокристаллического кремния (компания Yingli использует квазимонокремний), что вызвано существенным снижением цен на монокремний [8]. В итоге получившийся модуль имеет площадь около 2 м², мощность в диапазоне 400-600 Вт и КПД около 20%. Нетрудно заметить, что из всего спектра ранее обсуждавшихся технологий используются только PERC, переход к более тонким и многочисленным шинам (multibusbar) и в некоторых

случаях туннельный контакт (TOPCON, Suntech) [9]. При этом технология оказалась достаточно дешевой и эффективной, чтобы потеснить с рынка более развитые решения:

- О закрытии своих производств заявила компания Panasonic – основатель и ветеран промышленной HJT-технологии;
- В ассортименте Sun Power наряду с IBC появились half-cell модули, а Yingli так и не вывела на рынок свой вариант удешевленного IBC-модуля;
- Компания Seraphim Solar полностью отказалась от чешуйчатых модулей в пользу half-cell;
- Модули на основе мультикристаллического кремния практически полностью вытеснены с рынка.

В 2005-2011 гг на рынке присутствовало два типоразмера фотоэлектрических модулей – содержащих 36 или 72 ФЭП на основе пластины типоразмера 125*125 мм или 156*156 мм. При этом мультикристаллический кремний доминировал в качестве исходного материала ФЭП. Далее доля монокристаллического кремния постоянно росла, а пластина 156*156 мм стала отраслевым стандартом. За счет пассивации дефектов и оптимизации контактной структуры росло и напряжение на ФЭП и модулях. Перед появлением Half-cell стандартный фотоэлектрический модуль имел пиковую мощность 300-320 Вт при рабочем напряжении 36-38 В, а ток короткого замыкания приближался к 9-10 А. Широкое распространение таких модулей привело к появлению инверторов и контроллеров, адаптированных под работу с ними. Особенно это заметно в секторе малых домовых и автономных установок – за счет больших мощностей крупных инверторов сетевых станций и входных напряжений до 800-1000 В всегда остается возможность для маневра при конфигурации солнечной батареи хотя бы за счет разветвителей (string-box). Появление новых модулей поставит производителей силовой электроники в достаточно тяжелое положение – ток возрастет пропорционально площади используемой производителем ФЭП пластины (а сейчас там целых три варианта - 166*166, 182*182 и 210*210 мм). При этом напряжение на модуле не упало, а выросло – сегментирование столь крупных ФЭП пополам сняло проблему как разогрева, так и неоднородности, а применение мультишинной технологии позволило снизить омические потери и сопротивление. Причем дальше напряжение будет только расти – у производителей в запасе остаются пассивация краев ФЭП, туннельный контакт и возврат к архитектуре чешуйчатого модуля. При внедрении пластин 210*210 мм и этими усовершенствованиями возможно получить модуль с рабочим напряжением около 45 В и током до 13-15 А, что заставит модернизировать и силовую электронику. Впрочем, не исключен и другой вариант – возврата к двум элементам параметрического ряда модулей, при котором младший представляет собой половину старшего (без параллельной коммутации двух линеек полуэлементов). К такому решению для сектора малых домовых и автономных установок производителей могут подтолкнуть прежде всего не электрофизические, а массогабаритные показатели новых модулей.

Для количественных оценок проблем и перспектив различных сценариев были также предприняты попытки конфигурирования солнечных батарей для модулей и инверторов различных поколений, показавшие, что столь радикальные изменения архитектуры модуля потребуют модернизации и согласующей электроники.

Литература

- [1] <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Costs/Global-Trends>
- [2] M. Green, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, **143**
DOI:10.1016/j.solmat.2015.06.055 (2015);
- [3] A. V. Tarasenko and O. S. Popel, *Therm. Eng.* **62**, pp. 868–877 (2015);
- [4] M. M. Lunardi, J. P. Alvarez-Gaitan, N. L. Chang, and R. Corkish, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **187**, pp. 154–159 (2018);
- [5] I. Cesar, N. Guillevin, A. A. Meve, P. Spinelli, A. R. Burgers, V. Rosca, L. A. G. Okel, B. J. Geerligs, A. W. Weeber, S. Sawallich, and M. Nagel, *Energy Procedia* **124**, pp. 834–841 (2017);

- [6] H. Schulte-Huxe, S. Blankemeyer, A. Morlier, R. Brendel, and M. Kontges, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200**, 109991 (2019);
- [7] D. Chen, Y. Chen, Z. Wang, J. Gong, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **206**, 110258 (2020);
- [8] “China’s ‘Top Runner’ solar program becomes dominated by P-type mono PERC modules,” *PV-Tech.*, May 25 (2018). <https://www.pv-tech.org/news/chinas-top-runner-solar-program-becomes-dominated-by-p-type-mono-perc-module>. Accessed March 1, 2021;
- [9] M. Lozac’h, S. Nunomura, and K. Matsubar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **207**, 110357 (2020).

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

А.А. Володин, А.А. Арбузов, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Тел/факс: (496) 522-5401, эл. почта: alexvol@icp.ac.ru

Металлогидридные источники тока получили широкое распространение в портативных электронных устройствах благодаря высокой плотности запасаемой энергии, циклической стабильности, устойчивости к перезаряду и хорошей экологической совместимости. В докладе обсуждаются перспективы использования металлогидридных источников тока, демонстрируются их достоинства и недостатки, обобщается накопленный экспериментальный материал по улучшению их производительности. Рассматриваются последние достижения модификации анодных и катодных материалов, а также электролитов, включая полимерные гели и ионные жидкости. Демонстрируются результаты работ Лаборатории материалов для водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН по разработке металлогидридных аккумуляторов водорода и химических источников тока.

Работы ЛМВАЭ ИПХФ РАН в области МГХИТ

Коллектив лаборатории активно проводит исследования водородсорбционных и электрохимических характеристик новых перспективных композиционных материалов для обратимого аккумулирования водорода и металлогидридных источников тока [1–9]. Эти работы проводятся, в том числе, и в рамках Международного партнерства по водородной энергетике в тесном сотрудничестве с исследовательскими группами Норвегии, Германии, Франции, ЮАР, Индии и Китая.

Интерметаллические соединения АВ₅ типа на основе лантана относительно легко активируются, они обладают высокими кинетическими характеристиками и хорошей циклической стабильностью. Соединения данного типа имеют низкое равновесное давление десорбции водорода (~ 0,1 бар при 20°C). Емкость интерметаллидов по водороду составляет от 1,0 до 1,3 мас.%. Электроды с интерметаллидами можно активировать уже на 3-м цикле заряда-разряда. Удельная емкость электродов составляла 300 – 325 мАч/г при плотности тока 100 мА/г.

Характеристики электродов можно улучшить путем частичной замены La на более легкий Mg, а также на другие редкоземельные элементы. В структуре LnNi₅ замена Ln на Mg невозможна. Однако это возможно в структуре LnNi₃, которая состоит из чередующихся слоев [LnNi₅] и [LnNi₂], где часть Ln может быть заменена на Mg в слое LnNi₂. Мы исследовали накопление водорода и электрохимические характеристики сплавов (LaNd,Mg)Ni₃ со структурой PuNi₃. Гидридные фазы в системе LnNi₃ – H₂ образуются при более низком давлении водорода, чем в системах LnNi₅ – H₂, и имеют на 23% большую водородную емкость. Емкость электрода со сплавом La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ составляет 400 мАч/г при плотности тока разряда 100 мА/г, что также на 23% выше по сравнению с LnNi₅. После 300 циклов заряда-разряда при 300 мА/г емкость электродов с соединениями (LaNd,Mg)Ni₃ составила 76% от начальной емкости, что подтверждает хорошую циклическую стабильность.

Интерметаллиды АВ₂ типа со структурой фаз Лавеса демонстрируют высокие эксплуатационные характеристики и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для электродов металлогидридных источников тока. Проблема длительной активации электродов может быть решена введением в состав интерметаллидов различных добавок, например, La и Ni. Нами была получена серия интерметаллидов (Ti-Zr)(Ni-Mn-V-Fe)₂ с каталитической добавкой La. Такие интерметаллиды имели низкое (~ 1 бар при 20°C) давление плато абсорбции и десорбции водорода и незначительную величину гистерезиса. Емкость по водороду составила

1,54 мас.%. Электроды на основе исследуемых сплавов быстро активируются и достигают максимальной емкости (370 мАч/г при 100 мА/г) к четвертому циклу заряда-разряда. При увеличении плотности тока разряда в 10 раз (1000 мА/г) емкость электродов составляет 246 мАч/г (65% от начального значения). После 100 циклов заряда-разряда при 300 мА/г электроды сохраняют более 90% исходной емкости.

Для улучшения проводимости электродных материалов обычно добавляют ацетиленовую сажу или графит. Такие добавки необходимо вводить в большом количестве (до 50 мас.%), что снижает суммарную емкость электродов, а небольшое количество не приводит к желаемому эффекту. В наших работах мы исследовали композиты углерод/металлогидрид и углерод/гидроксид как перспективные материалы для металлогидридных источников тока. Была обнаружена эффективность использования комбинированных композитов Ni/ГПМ/МН для достижения максимальной производительности как для обратимой сорбции водорода, так и для Ni-МН источников тока. Были получены электропроводящие композиты Ni(OH)₂ и гидридов металлов с различными углеродными материалами – графитом (Г), углеродными нанотрубками (УНТ), углеродными нановолокнами (УНВ) и графеноподобным материалом (ГПМ). Показано, что электропроводность Ni(OH)₂ с углеродными наноструктурами (3 мас.%) намного выше, чем проводимость гидроксида с графитом. Добавка углеродных наноматериалов к Ni(OH)₂ увеличивает электропроводность на семь порядков. Емкость композитных электродов на 20% выше, чем у используемых в настоящее время электродов.

Крометого проводится активная работа по поиску перспективных полимерных гелевых электролитов для металлогидридных источников тока. В качестве полимерного электролита использовали смесь поливинилового спирта с водным раствором гидроксида калия, а также полиакрилат калия. Удельная емкость электродов со сплавом La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ в ПВС+КОН электролите составила 355 мАч/г при плотности тока 20 мА/г.

Благодарности

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-03-01069).

Литература

- [1] Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин и др. *ЖСХ* **59** 867 (2018)
- [2] А.А. Volodin, В.Р. Tarasov, V.A. Yartys et al. *JALCOM* **793** 564 (2019)
- [3] В.Р. Tarasov, А.А. Arbuzov, А.А. Volodin et al. *IJHE* **44** 29212 (2019)
- [4] А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов и др. *ЖФХ* **94** 796 (2020)
- [5] Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин и др. *ЖФХ* **94** 772 (2020)
- [6] I.D. Wijayanti, А.А. Volodin, V. Yartys et al. *JALCOM* **828** 154354 (2020)
- [7] А.Н. Kazakov, D.V. Blinov, А.А. Volodin et al. *IJHE* **46** 13622 (2021)
- [8] В.Р. Tarasov, P.V. Fursikov, А.А. Volodin et al. *IJHE* **46** 13647 (2021)
- [9] А.А. Volodin, А.А. Arbuzov, В.Р. Tarasov et al. *МН С* **14** 180 (2021)

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОУПРУГОСТЬЮ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИВОДА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

В.И. Зубцов

Полоцкий государственный университет, г. Новополоцк, Беларусь.

тел: (0214) 50194, эл. почта: subcv@rambler.ru

Парниковый эффект, за которым последовало серьезное изменение климата, в значительной степени был вызван выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Одним из решений этой экологической проблемы является возможность замены транспортных средств на (ДВС) средствами на электротяге. Основным препятствием этому является малая энергоемкость аккумуляторов и, следовательно, малый пробег электротранспорта на одной их зарядке (свободный ход). Кроме того, оставляют желать лучшего такие характеристики аккумуляторов как время зарядки, срок службы, надежность и др.

Разработана энергоустановка (ЭУ) [1] для увеличения эффективности привода электротранспортных средств с использованием многокомпонентной сегнетопьезоактивной керамики. ЭУ работает совместно со всеми видами аккумуляторов и позволяет достичь той же производительности (при таком же свободном ходе электротранспортных средств) с меньшим количеством аккумуляторов в 3...5 раз. Это дает возможность уменьшить стоимость электромобиля, примерно, на 30...35% в зависимости от модификации сегнетопьезоактивной керамики и электрической цепи, время зарядки аккумуляторов в 3...5 раз, затраты на их утилизацию по истечению срока службы и, естественно, вес электромобиля.

Управление электроупругостью сегнетоэлектриков в установке дает возможность повышать эффективность преобразования энергии, т. е. увеличивать удельную энергию аккумуляторов. В результате происходит увеличение электрической мощности P на выходе ЭУ [1].

Понятно, что эффективный электропривод для электротранспортных средств должен иметь оптимальную массу M по отношению к электрической мощности P . Исследованиями установлено, что увеличение (уменьшение) электрической мощности в нагрузке в 2 раза ведет к росту (уменьшению) массы в 2 раз, в 3 раза – в 3 раз и т. д. [1]. Другими словами, эти изменения закономерны и происходят в соответствии с геометрическими прогрессиями. Так, например, подходящие M для электровелосипеда с $P = 0.45$ кВт, электроскутера с $P = 3.0$ кВт и электромотоцикла с $P = 5.0$ кВт будут (ориентировочно) 0.21 кг, 3.62 кг и 7.8 кг, соответственно, с использованием охлаждения - меньше.

Многокомпонентные сегнетопьезоактивные керамики, имеют важные для электромеханических преобразователей [1] характеристики: высокие пьезо- и диэлектрические свойства: механическую прочность и сегнетожесткость. Они отвечают специфическим требованиям: серийной пригодности, компактности, технологичности и др. [2 - 4]. Поэтому ЭУ легко реализуется. Сегнетоэлектрики относительно дешевы в производстве, в то время как производство литий ионных аккумуляторов очень дорогое и только проектируемые в настоящее время более эффективные аккумуляторы будут еще дороже. При массовом переходе на электромобили потребуется большое количество дополнительной электроэнергии.

В связи с выше изложенным, использование многокомпонентной сегнетопьезоактивной керамики для повышения эффективности привода электротранспортных средств очень актуально.

Управление поляризованностью сегнетоэлектриков для одновременного увеличения удельной мощности и удельной энергии (плотности энергии) электропривода, в основном определяется следующим:

- модификацией сегнетоэлектриков и схемы электрического подключения;
- механической нагрузкой (конструктивными особенностями ЭУ);
- межслойной или дипольной поляризацией сегнетоэлектриков в диапазоне частот примерно 1 ... 1,5 (103 - 105) Гц.

Литература

- [1] V.I. Zubtsov, E.V. Zubtsova and V.V. Derugin *The technology of increasing the energy density of batteries by controlling the degree of polarization of ferroelectrics*. *Jornal of Physics: Coferennce Series*: 1400, 066061 (2019)
- [2] В.С. Аронов *Электромеханические преобразователи из пьезоэлектрической керамики* (Л.: Энергоатомиздат)– 270 с. (1990)
- [3] V.I. Zubtsov *Control of the physical properties of materials using piezoelectrics*. (Riga: LAP LAMBERT Academic Publishing) 262 с. (2020)
- [4] Малов В.В. *Пьезорезонансные датчики*. (М.: Энергия) 245 с (1978)

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ БУРЕЙСКОЙ И ЗЕЙСКОЙ ГЭС

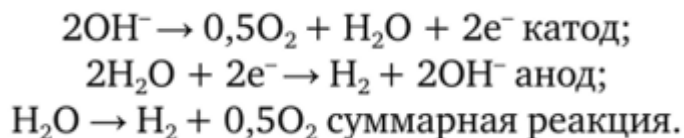
А.Л. Дмитриев

Российский государственный гидрометеорологический университет, Санкт-Петербург,
тел. (812) 322-18-89, эл. почта alldmitriev@yandex.ru

Река Буряя один из крупнейших притоков Амура и Бурейская ГЭС – крупнейшая гидроэлектростанция на Дальнем Востоке, входит в десятку наиболее мощных ГЭС России Рис. 1 [1]. Установленная мощность 2010 МВт. Выработка электроэнергии 7,1 млрд. кВтч в год. В связи с тем, что не построены линии электропередачи достаточной мощности приходится при избыточной летней приточности производить холостые сбросы воды. В результате этого Бурейская ГЭС имеет избыточную мощность примерно в 1МВт. При использовании указанной мощности на выработку газообразного, а затем жидкого водорода можно получать 45-50 тонн в год жидкого водорода. При стоимости газообразного водорода примерно 10 долл/кг, стоимость жидкого водорода будет в 1,5-2.0 раза дороже. Тогда при реализации указанного водорода доход ГЭС может составлять примерно 1 млн долл.

Вторым источником производства водорода является использование электроэнергии, продаваемой в Китай. В настоящее время в Китай продается 2,2 млрд.кВтч электроэнергии примерно по 1,5 руб/кВтч [2]. Поэтому даже частичное использование указанной электроэнергии на выработку водорода позволит повысить доход ГЭС.

Щелочной электролиз — процесс прохождения электрического тока через раствор электролита (20-30 % раствор КОН или NaOH) от анода к катоду, вследствие чего на них соответственно образуются газы водород и кислород:



При этом при электролизе потребляется примерно 55кВтч/кг электроэнергии, а на сжижение водорода – 25кВтч/кг.

Особенность процесса щелочного электролиза — возможность работать в широких пределах нагрузки (начиная с 20% от номинальной мощности). Оборудование для электролитического водорода производится на ряде предприятий: АО "Уралхиммаш" (г. Екатеринбург), ООО "Институт физико-технологических исследований" (ИФТИ), (г. Балашиха, Московская обл.), а также зарубежными компаниями: Norsk Hydro Electrolysers A.S. (Норвегия), Hydrogenics (Канада), Air Liquide (Франция).

Транспортировку жидкого водорода наиболее целесообразно организовать речным путем по рекам Зeya и Амуру до г. Николаевск-на-Амуре. Это наиболее дешевый и безопасный метод транспортировки. В Николаевске предстоит построить терминалы для перегрузки водорода на морские суда. Водород должен накапливаться в криогенных хранилищах (Рис. 2), а транспортироваться в транспортных емкостях, например, по 7т жидкого водорода. Опыт создания таких емкостей для железнодорожной перевозки водорода имеют предприятия Уралвагонзавод и ПАО «Криогенмаш», Указанные емкости могут быть универсальны как для морского, так и железнодорожного транспорта. Второй метод транспортировки водорода железнодорожным транспортом через г. Благовещенск в Китай.



Рис. 1. Бурейская ГЭС



Рис. 2. Хранилище жидкого водорода

Литература

- [1] Бурейская ГЭС - самая мощная гидроэлектростанция на Дальнем Востоке // "Сделано у нас", (<https://sdelanounas.ru/blogs/49307/>)
- [2] Китай использует энергию Анатолия Чубайса: Новые мощности Бурейской ГЭС нашли потребителя - Коммерсант, 08.11.2006 (<https://www.kommersant.ru/doc/719682>)

СИСТЕМНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ УСТРОЙСТВ ТВЕРДОФАЗНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАМИ И ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ КИЛОВАТТНОГО УРОВНЯ МОЩНОСТИ

Д.В. Блинов^{1,2}, В.И. Борзенко¹, А.В. Бездудный¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва

²Национальный исследовательский университет (МЭИ), Москва

тел: +7 (916) 804-0318, эл. почта: D.V.Blinov.JINTRAS@yandex.ru

Проблема обеспечения автономных потребителей электроэнергией и теплом актуальна для Российской Федерации. На регионы с нецентрализованным энергоснабжением приходится около 70% территории, где проживает порядка 20 млн. человек и находится до 15% основных фондов [1]. Использование привозного ископаемого топлива для традиционных энергоустановок отличается низкой эффективностью и наносит существенный вред окружающей среде. Решением может стать использование доступных на местах возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в сочетании с аккумулярованием энергии в виде химической энергии универсального и экологически чистого вторичного энергоносителя – водорода, который может быть с высокой эффективностью преобразован в электричество в топливных элементах (ТЭ).

Согласно концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 5 августа 2021 г., одной из главных задач для решения стратегической цели развития является разработка отечественных технологий электролиза и топливных элементов, а также материалов нового поколения для этих технологий, позволяющих снизить стоимость получаемого водорода и электроэнергии. Помимо этого, внедрение технологий нетрадиционных и ВИЭ согласно концепции развития наталкивается на проблемы эффективного и безопасного хранения водорода из-за несогласованности графиков подвода и потребления энергии [2].

Для решения этих проблем может быть использована технология связанного твердофазного хранения водорода в гидридах интерметаллических соединений (ИМС) позволяющая компактно хранить значительные количества водорода (высокая объемная плотность хранения) с высокой эффективностью и безопасностью, т.к. водород хранится в твердофазном связанном состоянии при небольшом давлении. Подобная технология хранения водорода перспективна в создании систем аккумулярования энергии с дальнейшей интеграцией в состав стационарных энергоустановок на базе ТЭ и электролизеров [3, 4]. Однако при разработке подобных автономных систем энергообеспечения важнейший класс научно-технических задач связан с разработкой эффективных технологий системной интеграции металлгидридных устройств с ТЭ и электролизерами с учетом согласований графиков потребления и выработки электроэнергии, потоков водорода и потоков тепловой энергии. Это возможно только с использованием модельных интегрированных систем, включающих основные элементы системы топливообеспечения автономных энергоустановок [3].

В данной работе проведена системная интеграция металлгидридного накопителя водорода с ТЭ и электролизером с твердополимерными электролитами киловаттного уровня мощности. Энергоустановка «H₂Smart» состоит из ТЭ, мощностью до 1 кВт (э), электролизера (производительностью по водороду до 100 л/ч) и металлгидридного реактора РХО-1 [5] (объем запасаемого водорода ~ 1 м³) и предназначена для выработки, хранения и использования электрической энергии. В работе уделяется внимание к разным аспектам разработки энергоустановки: 1). разработке состава водородпоглощающего сплава, обеспечивающего необходимые параметры реактора (емкость устройства и рабочее давление десорбции водорода) и бесперебойную работу ТЭ и электролизера согласно

графикам работы; 2). разработке конструкции металлгидридного реактора для улучшения тепломассообменных характеристик устройства; 3). интеграции водородного накопителя с ТЭ и электролизером с согласованием потоков водорода и потоков тепла; 4). оптимизация системы нагрева/охлаждения, в частности, использование элемента Пельтье для начальных режимов работы электролизера и ТЭ; 5). разработка системы управления.

В статье представлены экспериментальные исследования процессов сорбции/десорбции водорода в металлгидридном накопителе при совместной работе с ТЭ и электролизером при различных режимах работы энергоустановки. Показаны основные проблемы при их интеграции.

Литература

- [1] Фортов, В.Е., Попель О.С., Энергетика в современном мире. 2011, Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект". 168.
- [2] Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации, Постановление Правительства РФ от 5 августа 2021 г. № 2162-р.
- [3] Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – Т. 12. – С. 14–37.
- [4] Хохонов А.А., Шайхатдинов Ф.А., Бобровский В.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Рыбина Е.О. Технологии хранения водорода. Водородные накопители энергии // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34. – №12. – С. 47-52.
- [5] В. И. Борзенко, Д. О. Дуников, С. П. Малышенко, “Кризисные явления в металлгидридных устройствах хранения водорода”, ТВТ, 49:2 (2011), 256–264; High Temperature, 49:2 (2011), 249–256.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ВАРИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

И.А. Пронин, И.А. Филиппов¹

¹Пензенский государственный университет

тел: 89631117501, эл. почта: iffilippoff@yandex.ru

Настоящая работа посвящена разработке методов получения варисторных структур в рамках золь-гель технологии. Получение полупроводникового порошка оксида цинка, используемого для изготовления варисторов, в рамках золь-гель метода обусловлено тем, что самая распространённая на сегодняшний день твердотельная технология получения структур такого типа на основе порошка ZnO имеет ряд недостатков: она неспособна обеспечить однородное распределение примесей на атомарном уровне, необходимые стехиометрию и дефектность структуры, а приборы, полученные на ее основе, получаются достаточно громоздкими из-за чрезмерного роста зерна ZnO [1]. Этих недостатков лишены варисторные структуры на основе ZnO, полученные золь-гель методом, что открывает перспективу промышленного синтеза таких образцов и делает актуальными фундаментальные исследования в этой области.

Целью работы является разработка методики изготовления варисторной структуры на основе ZnO в рамках золь-гель метода, и исследование влияния температуры спекания на характеристики полученных образцов. Для достижения цели были изготовлены две серии образцов, спечённых при разных температурах.

Варисторный порошок получали по следующей методике: на первом этапе был получен гель с использованием этиленгликоля, изопропанола, глицерина и диэтанолamina в качестве прекурсоров; на втором этапе проведен отжиг полученного геля при температуре в 750 °С в течении 5 часов; на третьем этапе полученный аэрогель диспергировали в агатовой ступке, перемешивали с глицерином до получения однородной массы, которую через трафарет наносили на подложки из ситалла и кремния. Полученные образцы сушили в муфельной печи при 200 °С в течение 20 минут, затем спекали при 900 и 950 °С в течение 1,5 часов.

Полученные образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии. Анализ полученных результатов позволяет говорить о формировании иерархической нано- и микроструктуры с характеристическими размерами 200 нм и 10 мкм.

Для всех полученных структур измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) в диапазоне напряжений -250 ... 250 В. На полученных ВАХ отчетливо просматриваются нелинейность и симметричность. Коэффициенты нелинейности составили для образца, спечённого при 900 °С – 1.48, а для образца, спечённого при 950 °С, - 1,51.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность технологического управления свойствами порошков оксида цинка и параметрами приборов на их основе за счёт изменения условий спекания.

Литература

[1] S. Anas, K.V. Mahesh, M. Jeen Maria and S. Ananthakumar. Sol-Gel Materials for Varistor Devices: 2017.– 315 p. ISBN: 978-3-319-50142-0

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНОЙ НАНОАРХИТЕКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Н.Д. Якушова¹, И.А. Аверин¹, В.А. Мошников², И.А. Пронин¹, Е.И. Теруков³

¹Пензенский государственный университет, Пенза

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

³Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (8412) 20-83-93, эл. почта: yand93@mail.ru

Управление поверхностными и объемными свойствами полупроводниковых оксидных материалов, модифицированных частицами благородных металлов в наносостоянии, представляется перспективной задачей нанотехнологии. Управляя нанодизайном структуры как полупроводниковой пленки, так и металлических кластеров, можно добиться существенного улучшения «светособирающих» свойств материалов, что открывает путь к изготовлению фотокатализаторов нового поколения, сенсibilизированных к солнечному излучению.

Настоящая работа посвящена изучению влияния введения солей благородных металлов в пленкообразующие золи оксида цинка на структуру получаемого материала. Для этого было изготовлено две серии пленок (ZnO и Ag-ZnO) в рамках золь-гель метода. Полученные образцы были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. Результаты сканирования были подвергнуты фрактальному анализу [1, 2]. Пленки немодифицированного оксида цинка были получены из золь на основе ацетата цинка, катализатором гидролитической поликонденсации выступал 2-аминотанол. Для модификации пленочных структур серебром в золь дополнительно вводился раствор нитрата серебра до достижения заданного состава. Созревшие золи наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования с последующим отжигом при температуре 500°C в течение 1 часа.

Согласно анализу полученных АСМ-изображений пленки оксида цинка, модифицированные серебром, имеют развитую поверхность, представленную ветвями толщиной 0,4 – 1 мкм, которые сформированы квазисферическими частицами с диаметром от 40 нм. Анализ изображений, реализованный с помощью программы Gwyddion, показывает увеличение фрактальной размерности D , рассчитанной по методу триангуляции, пленок Ag-ZnO (масштаб 5x5 мкм $D=2,33$) по сравнению с изображениями образцов ZnO (масштаб 5x5 мкм $D=2,18$).

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы: введение в пленкообразующий золь солей серебра увеличивает поверхностную фрактальную размерность, что указывает на ее более развитый характер. В совокупности с формированием плазмонных наночастиц серебра это позволяет увеличивать фотокаталитическую активность материала как за счет поверхностного плазмонного резонанса в частицах, так и увеличения светового пути в пленках за счет их более развитой структуры. Таким образом, в работе проведено исследование влияния введения частиц серебра в пленки оксида цинка на поверхностную наноархитектуру.

Исследование выполнено при поддержке Гранта и Стипендии Президента РФ (МД-172.2021.4, СП-3720.2021.1).

Литература

[1] Н.Д. Якушова, И.А. Аверин, И.А. Пронин, А.А. Карманов, Е.А. Алимова, В.А. Мошников, Е.И. Теруков И.И. *ПЖТФ* **46** 17 (2020)

[2] I. Pronin, N. Yakushova, I. Averin, A. Karmanov, V. Moshnikov, D. Dimitrov *Coatings* **8** 12 (2018)

ОСОБЕННОСТИ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSeS ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ

О.Ю. Приходько, Е.С. Мухаметкаримов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов,

М.Б. Айтжанов

ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

тел: (727) 377-3333, факс: (727) 377-3344, эл. почта: yerzhan.mukhametkarimov@kaznu.kz

Слоистые полупроводниковые кристаллы селенида/сульфида галлия ($\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$) привлекают большое внимание благодаря перспективным оптоэлектронным свойствам. Основная цель ряда научных исследований - выращивание слоистых кристаллов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$, а также изготовление на их основе оптоэлектронных устройств [1,2]. В данной работе слоистые кристаллы $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ были получены простым методом стехиометрического сплавления, широко применяемого для получения аморфных сплавов халькогенидных полупроводников. Этот метод заключается в прямом сплавлении стехиометрических количеств галлия и частиц селена/серы в условиях высокого вакуума. Синтезированные кристаллы имеют гексагональные решетки с пространственными группами симметрии C_{3h} и D_{6h} для GaSe и GaS/GaSeS, соответственно. Все выращенные кристаллы имеют достаточно большой размер кристаллитов для создания различных оптоэлектронных устройств, при этом легко диспергируются в жидких растворах, в частности в изопропиле. Последнее открывает возможность использовать эти материалы в электрохимических приложениях направленных на расщепление воды под действием солнечного излучения. В работе были проведены исследования фоточувствительности различных детекторов, а также электродов электрохимических ячеек изготовленных на основе полученных кристаллов.

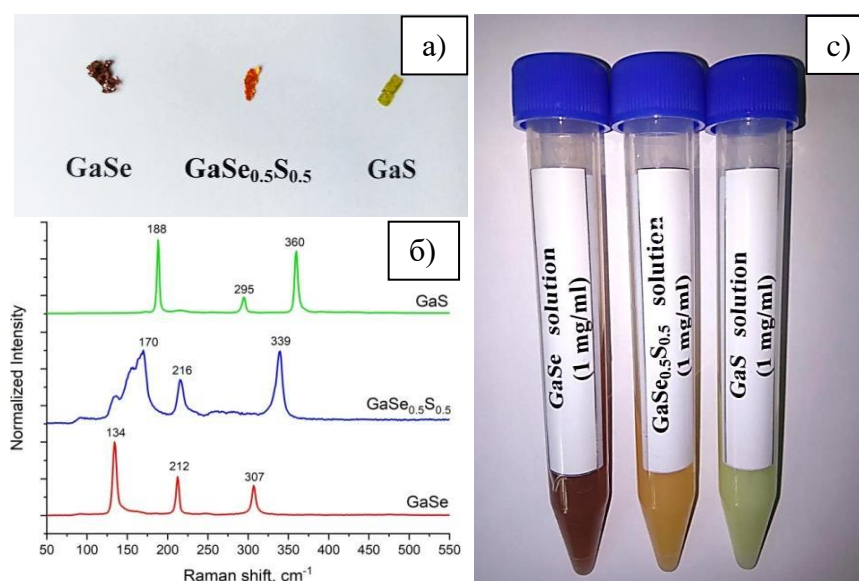


Рис. 1. Кристаллы GaSe, GaSeS, GaS: (а) фотография кристаллов, (б) спектры комбинационного рассеяния и (с) фотография дисперсных растворов после расщепления.

Литература

- [1] H. Arora, A. Erbe, *InfoMat.*, **3** 662 (2021)
- [2] P. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J.C. Idrobo, Y. Miyamoto, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Nano Letters*, **13** 1649 (2013)

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ УСТАНОВКОЙ С ВОДОРОДНЫМ АККУМУЛИРОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ.

И.М. Молотов, А.И. Счастливцев

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

эл. почта: h2lab@mail.ru

Водородосжигающие установки (ВУ) обладают рядом преимуществ перед установками на традиционном топливе, такими как высокие термодинамические параметры генерируемого пара, компактность, экологичность, быстрый запуск [1]. Полученные ранее характеристики ВУ показывают их высокий потенциал для применения в энергетике, который связан с повышением маневренности и надежности выработки электроэнергии.

Затрачиваемая энергия на производство водорода всегда превышает выработку энергии из него. Эта «вторичность» синтеза водорода определила сложившуюся концепцию водородной энергетики, где водород выступает в качестве энергоносителя. Согласно этой концепции, наиболее эффективным может стать совместное использование водородного энергетического комплекса (ВЭК) интегрированного с атомной электростанцией (АЭС) или электростанцией на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

Основная идея технологии водородного аккумулирования на ВИЭ заключается в том, что в часы избытка производства, водород и кислород производятся электролизом воды, направляются в хранилище и, в часы максимума нагрузки, используются для выработки энергии путем сжигания водорода в кислороде для подогрева воздуха и работы газовой турбины.

Актуальность ВЭК так же связана с организацией бесперебойного электроснабжения полностью автономных объектов на удаленных территориях и объектов в рамках концепции распределенной энергетики с ВИЭ. Выработка электроэнергии основными ВИЭ, а именно солнечными батареями и ветровыми генераторами, существенно зависит от сезона и погодных условий. Обеспечение надежного электроснабжения потребителя в период высокой облачности или в безветренную погоду может быть осуществлено с помощью ВЭК, который включает в себя ВУ и/или топливный элемент (ТЭ) для выработки электроэнергии. При этом резерв аккумулированного водорода нарабатывается в благоприятных для этого погодных условиях за счет невостребованных излишков генерируемой электроэнергии от ВИЭ.

В докладе рассматриваются некоторые принципы организации ВЭК, в составе которого имеется ВУ. А также представлен автоматизированный стенд для исследования процессов горения водорода в среде кислорода.

Литература

- [1] Malyshenko, S. P., Prigozhin, V. I., Savich, A. R., Schastlivtsev, A. I., Il'ichev, V. A., & Nazarova, O. V. Effectiveness of steam generation in oxyhydrogen steam generators of the megawatt power class // High Temperature. - 2012, – 50(6), – 765-773 с.
- [2] Schastlivtsev, A. I., Dunikov, D. O., Borzenko, V. I., & Shmatov, D. P. Hydrogen-Oxygen Installations for the Energy Industry // High Temperature. – 2020. – 58(5), – 733-743 с.

ИНТЕГРАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ В КОНСТРУКЦИЮ ЗДАНИЙ

Д.В. Жилина^{1,2}, Е.И. Теруков^{1,2,3}, А.С. Абрамов¹

¹ ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург

² СПбГЭТУ («ЛЭТИ») им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: +7(905) 220-32-69, эл. почта: D.Zhilina@hevelsolar.com

Наряду с обычной установкой фотоэлектрических модулей (далее – ФЭМ) с целью получения электроэнергии, в архитектуре существуют два основных подхода при интеграции ФЭМ в конструкцию зданий:

BAPV (Building Applied Photovoltaics) – добавление фотоэлектрических модулей поверх ограждающих конструкций здания (фасада или кровли).

BiPV (Building Integrated Photovoltaics) – замена части (или полностью) ограждающих конструкций здания специально созданными для данного проекта фотоэлектрическими модулями.

К BAPV ФЭМ обычно не предъявляют никаких специальных требований кроме эстетической привлекательности, т. к. они не несут никаких дополнительных функций, и главной их задачей является эффективное преобразование солнечной энергии в электрическую. В случае же BiPV, фотоэлектрические модули заменяют собой часть внешней оболочки здания и должны обладать всеми функциями заменяемой конструкции. Тем самым, очевидно, что BiPV ФЭМ должны удовлетворять гораздо большему числу требований. Таким образом одной из первых задач при разработке BiPV ФЭМ, является определение нормативной базы для применения в строительстве, с учетом обязательных требований строительных, санитарных, пожарных, экологических, а также других норм безопасности, утвержденных в соответствии с действующим законодательством.

Другим важным фактором для BiPV ФЭМ, является их визуальная привлекательность и возможность кастомизации в соответствии с архитектурным решением здания, в конструкцию которого они интегрируются. Зачастую, ячеистая структура ФЭМ, которая имеет единственное цветовое решение в виде темно-синих квадратов на белом фоне – не удовлетворяет требованиям архитекторов. В связи с этим возникает задача поиска оптимального решения для улучшения визуальной интеграции BiPV ФЭМ в фасад зданий.

1. Разработка концепции маскирования ячеек в BiPV ФЭМ.

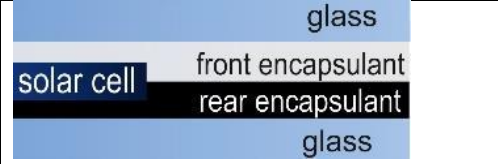
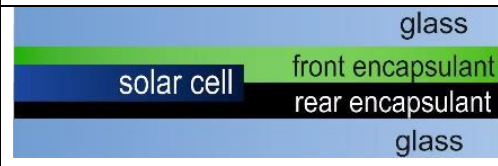

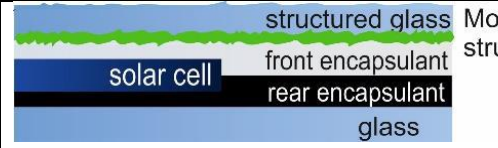
При разработке концепции маскирования ячеек ФЭМ для улучшения визуальной интеграции модуля в фасад зданий был произведен обзор технологических решений, которые применяются в мировой практике BiPV индустрии. Основные направления таких технологий приведены в таблице:

Технология	Падение эффективности ФЭМ
Цифровая печать керамическими красками на стекле	от 20% до 50%
Шелкотрафаретная печать кармическими красками на стекле	
Пескоструйная обработка, сатинирование, травление стекла	от 20% до 30%
Окрашенное в массе стекло	от 5 % до 30%
Формирование спектрально-селективных покрытий, рассеивающих и отражающих фильтров на стекле	от 10% до 20%
Цветной инкапсулянт в триплексе (между двух стекол)	до 30%

При этом может быть использован комплексный подход: окрашенные фронтальные стекла совмещают с окрашенным тыльным стеклом, инкапсулянтами и/или ячейками ФЭП. Такой подход обеспечивает более широкую гамму решений.

Наиболее распространенные решения BiPV для систем стекло-стекло:

Структура ФЭМ стекло-стекло для BiPV	Пояснение
--------------------------------------	-----------

	Инкапсулянт (обычно темных оттенков) с тыльной стороны «оттеняет» ячейки
	Цветной инкапсулянт с лицевой стороны, темный – с тыльной
	Керамическая или трафаретная печать по фронтальному стеклу (с внутренней стороны) + затемненный инкапсулянт – с тыльной стороны
	Структурированное фронтальное стекло + спектрально-селективная обработанная внутренняя поверхность + затемненный инкапсулянт

2. Интеграция ФЭМ в конструкцию НФС.

Навесной вентилируемый фасад (НФС) — система, состоящая из облицовочных материалов, которые крепятся на стальной оцинкованный, стальной нержавеющей или алюминиевый каркас к несущему слою стены или к монолитному перекрытию. По зазору между облицовкой и стеной свободно циркулирует воздух, который убирает конденсат и влагу с конструкций.

Все элементы крепления вентилируемой фасадной системы являются универсальными, что позволяет решать сложные архитектурные и конструкторские задачи от классических до ультрасовременных.

Виды защитно-декоративных экранов (облицовки) вентилируемых фасадов весьма разнообразны (керамический гранит, металлические композитные панели, фиброцементные панели, стекло «Триплекс» клинкерная плитка и многое другое). В качестве перспективного материала для облицовки НФС может выступать фотоэлектрический модуль, который по виду своей конструкции очень напоминает стекло «Триплекс». Партнером по интеграции ФЭМ в конструкцию навесного вентилируемого фасада, стал крупный российский производитель НФС, который предложил свою раму облицовочной кассеты, предназначенную для скрытого способа крепления защитно-декоративного экрана из широкоформатных плит керамогранита и закаленного стекла. В рассматриваемом случае в качестве защитно-декоративного экрана применяется ФЭМ, установленный и вклеенный в раму облицовочной кассеты из алюминиевого сплава, с использованием структурного герметика. Облицовочные элементы (ФЭМ в раме облицовочной кассеты), устанавливаются на подоблицовочную конструкцию НФС с помощью деталей крепления, крепежных изделий или систем.

В результате оптимизации конструкции рамы подоблицовочной кассеты, в которой учтены особенности конструкции ФЭМ HVL GG 72 BB и все возможные негативные факторы, которые могут воздействовать на конструкцию при её эксплуатации на фасаде, стало возможным интеграция стандартного ФЭМ «Хевел» типа HVL GG 72 BB (без стандартной рамки), в систему навесного вентилируемого фасада без необходимости внесения изменений в конструкцию ФЭМ.

2.1. Испытания ФЭМ интегрированных конструкцию НФС

Для возможности применения ФЭМ HVL GG 72 BB в раме облицовочной кассеты в качестве защитно-декоративного экрана в навесных фасадных системах с воздушным зазором (НФС) необходимо получение технического свидетельства о пригодности для

применения в строительстве, с учетом обязательных требований строительных, санитарных, пожарных, экологических, а также других норм безопасности, утвержденных в соответствии с действующим законодательством. Данное свидетельство выдает Министерство строительства России и Федеральное Автономное Учреждение «Федеральный Центр Нормирования, Стандартизации и Технической Оценки Соответствия и Строительстве» (ФАУ «ФЦС»).

Для получения технического свидетельства необходимо получить заключения о соответствии строительным, санитарным, пожарным, экологическим и другим нормам безопасности. Такие заключения выдают специализированные испытательные лаборатории аккредитованные в соответствующей области.

В ходе изучения нормативной базы, была разработана программа испытаний, необходимая и достаточная для подтверждения возможности применения изделий в качестве защитно-декоративного экрана в НФС. Разработанная программа и общие выводы по результатам испытаний представлены ниже

2.2.1. Общие выводы по результатам испытаний ФЭМ в НФС

1. Определение несущей способности защитно-декоративного экрана из ФЭМ Хевел в составе НФС.

ФЭМ Хевел в составе НФС рекомендован для облицовки зданий и сооружений различного назначения и удовлетворяет требованиям действующей норм по несущей способности и жесткости несущих конструктивных элементов в составе НФС.

2. Исследование коррозионной стойкости и долговечности материалов защитно-декоративного экрана из ФЭМ Хевел.

Рамы ФЭМ Хевел, выполненные из алюминиевого сплава, устойчивы к атмосферной коррозии в условиях открытых сред слабой и средней агрессивности (при повышенной влажности и (или) содержании сернистого газа, а также при повышенной влажности и повышенном содержании хлоридов) в соответствии с СП 28.13330.2017, сроком не менее 50 лет.

3. Определение морозостойкости защитно-декоративного экрана из ФЭМ Хевел.

После 150 циклов на предоставленных для исследования образцах ФЭМ Хевел не зарегистрировано трещин, потеков клея и других повреждений.

4. Определение класса пожарной опасности модулей ФЭМ Хевел.

В соответствии с требованиями нормативной документации по пожарной опасности, ФЭМ Хевел имеют класс пожарной опасности - К0.

5. Пожарные испытания НФС с защитно-декоративным экраном из ФЭМ.

Горючесть материалов – Г1, в соответствии с требованиями п. 5.3 ГОСТ 30244-94.

Коэффициент дымообразования – малая дымообразующая способность, в соответствии с требованиями п. 11.1 ГОСТ 12.1.044-2018 (до 50 м²/кг включительно).

Группа воспламеняемости материала - В2, в соответствии с требованиями п. 5.1 ГОСТ 30204-96 (величина КППТП - 35 кВт/м²).

6. Соответствие санитарно-эпидемиологическим требованиям

ФЭМ Хевел соответствует единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРЕ ХРАНЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ НА БАЗЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Д.В.Блинов^{1,2}, А.В.Бездудный¹, В.И.Борзенко¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»

эл. почта: h2lab@mail.ru

Проблемы разработки и конструирования различных систем циклического аккумулирования тепловой энергии определяется ростом интереса к энергосистемам на базе возобновляемых источников. В настоящий момент распространение, в основном, получили стационарные системы на базе фазового перехода, физического хранения, сжатого воздуха, химических переходов и др. [1]. Подающими большие надежды материалами для комплексных методов хранения тепловой энергии являются металлогидриды – химическое соединение водорода с металлом или интерметаллическим сплавом.

Одной из главных особенностей процесса сорбции водорода для низкотемпературных металлогидридов (типа AB₅) является высокая теплота реакции – порядка 40 кДж/моль. В наиболее сформированном направлении применения металлогидридов, хранения и очистке водорода, теплота реакции, с одной стороны, становится главным техническим барьером, так как, вкупе с низкой эффективной теплопроводностью металлогидридной засыпки, приводит к возникновению режимов, характеризующихся кризисом тепломассообмена [2]. С другой стороны, она же позволяет использовать металлогидридное устройство как источник тепла в случае осуществления процесса сорбции водорода. Зависимость равновесных давлений реакций сорбции и десорбции в системе интерметаллид-водород позволяет гибко подбирать рабочие параметры сплава под необходимые задачи, варьируя его составом нужное для эксперимента рабочее давление при заданных температурах (Рис.1).

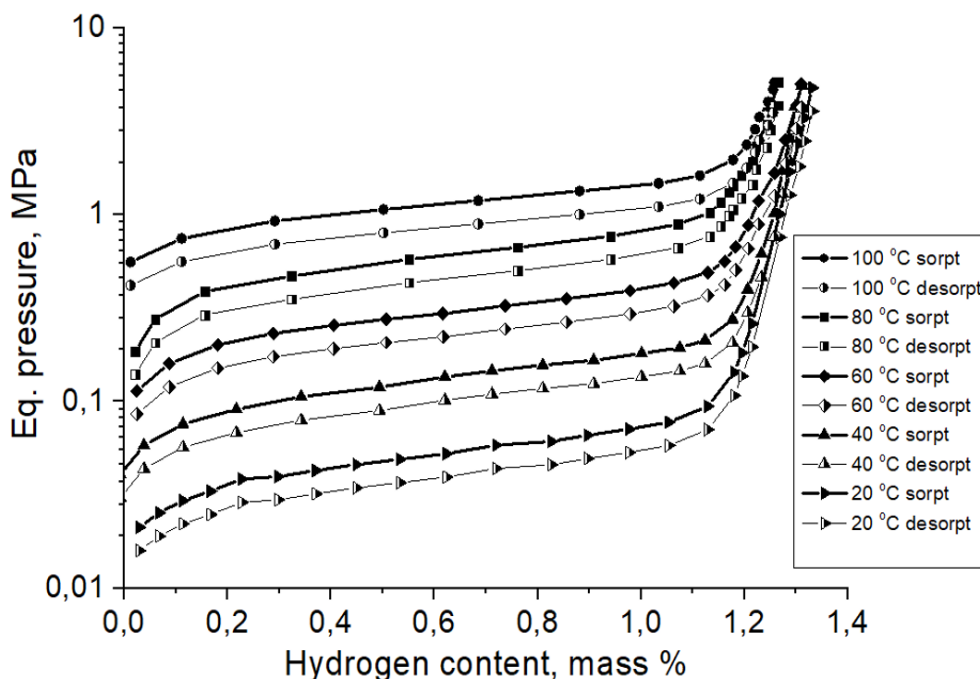


Рис. 1 Диаграмма давление-концентрация-температура (PCT), интерметаллида группы AB₅ при нескольких температурах сорбции и десорбции.

Цель данной работы – проведение анализа и экспериментальные исследования применимости одноступенчатых металлгидридных систем в качестве устройства обратимого хранения тепловой энергии.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований тепловых, массообменных и динамических характеристик процессов в металлгидридном реакторе хранения тепловой энергии. Ниже представлена принципиальная схема проведения эксперимента совместно с кратким описанием экспериментальной установки, где РХО-3 – реактор хранения и очистки тип 3, PS – датчик давления, EV – электромагнитный клапан.

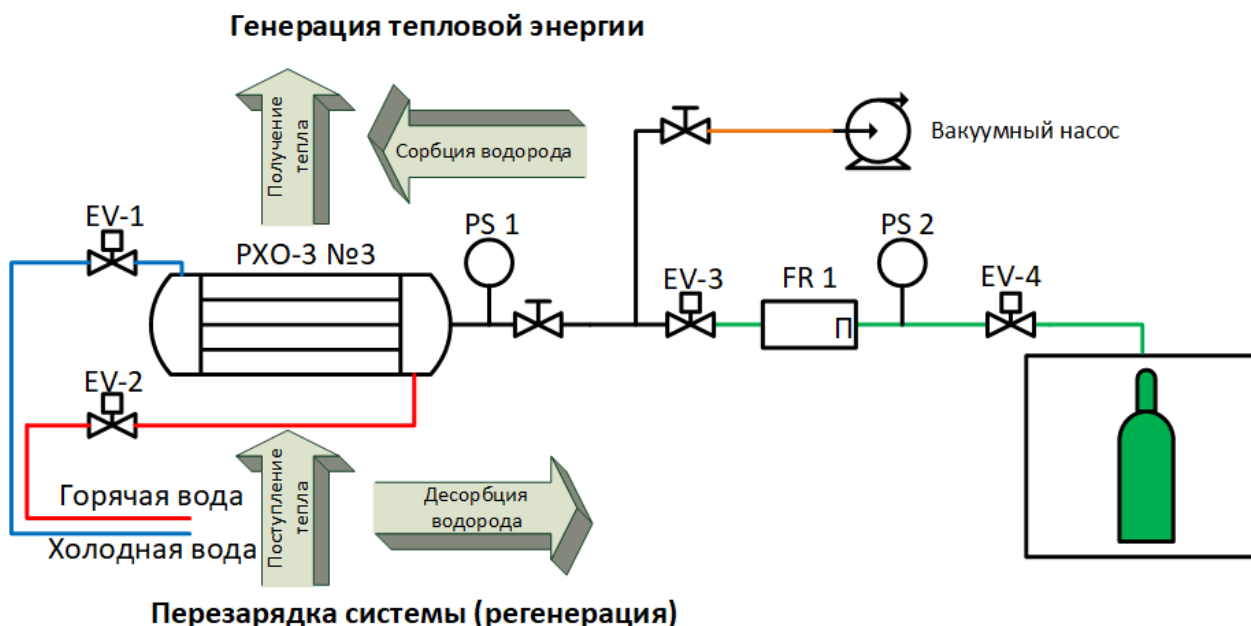


Рис. 2. Схема экспериментального участка установки 12-04 ОИВТ РАН вместе с базовой схемой концепции хранения тепловой энергии в металлгидриде.

В реакторе находится интерметаллический сплав $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ в количестве 5 кг. Максимальная ёмкость реактора по водороду составляет 850 норм.л. Получены данные по тепловой мощности и ёмкости системы теплового аккумулирования. Предложены способы интенсификации процессов.

Литература

- [1] Б.Д. Бабаев. Принципы теплового аккумулирования и используемые теплоаккумулирующие материалы // теплофизика высоких температур, 2014, том 52, № 5, с. 760–776
- [2] Borzenko V.I., Dunikov D.O., Malysenko S.P. Crisis phenomena in metal hydride hydrogen storage facilities // High Temperature. 2011. Т. 49. № 2. с. 249-256.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдуллин Х.А. 52,58
Аболмасов С.Н. 94,108
Абрамов А.С. 137
Аверин И.А. 134
Агарков Д.А. 118
Агафонов Д.В. 54,56,68
Айтжанов М.Б. 135
Алексеева О.В. 85
Алексеев А.А. 33
Альмяшева О.В. 85
Арбузов А.А. 23,28,125
Астрова Е.В. 62
Байняшев А.М. 42
Баранов А.И. 77
Бездудный А.В. 131,140
Безруков П.А. 63
Беленов С.В. 33,50
Белецкий Е.В. 36
Блинов Д.В. 38,131,140
Бобыль А.В. 17,83,104
Борзенко В.И.
16,26,131,140
Бочарова И.В. 48
Бредихин С.И. 118
Бурмистров И.Н. 118
Бушкова О.В. 14
Викулова М.А. 42
Вильданова М.Ф. 85
Володин А.А. 23,38,125
Ворошилов П.М. 89
Врублевский И.А. 87
Вячеславова Е.А. 77
Галин М.З. 39
Гапанович М.В. 73
Герасимова Е.В. 39,46
Глебова Н.В. 45
Глумов О.В. 70
Гороховский А.В. 42
Горшков Н.В. 42
Гоффман В.Г. 42
Гришенкова О.В. 96
Гудовских А.С. 77
Гуревич С.А. 35
Гурченко В.С. 79,91
Гусаров В.В. 85
Гусейнов Н.Р. 135
Давыдов С.Ю. 21
Даниленко М.В. 33
Деменева Н.В. 118
Денисов Е.А. 21
Дерендяев М.А. 46
Дмитриев А.Л. 129
Дуников Д.О. 16,24
Дымшиц О.С. 68
Елисеева С.Н. 44
Есарев И.В. 54
Жилина Д.В. 137
Зайков Ю.П. 96
Зеленина Н.К. 45
Зубцов В.И. 127
Иваненко В.И. 48
Исаков А.В. 96
Кабиров Э.А. 98
Казаков А.Н. 26,38
Калиновский В.С. 108
Калкозова Ж.К. 52,58
Каменский М.А. 36,44
Карягина О.К. 85
Касцова А.Г. 45
Киселева С.В. 115,118
Когновицкий С.О. 93
Козлов С.С. 85
Контрош Е.В. 106
Корякин Д.В. 46
Косарева Е.К. 85
Костикова Е.К. 21
Кочергин А.В. 94,104
Краснова А.О. 45
Кудряшов Д.А. 77
Кузнецова А.Р. 54
Куншина Г.Б. 48
Лаптев М.В. 96
Ларина Л.Л. 85
Левин О.В. 36
Левченко А.В. 39,46
Ложкина Д.А. 62

Лушпа Н.В. 87
Мазинов А.С. 79,91
Макарова А.Д. 42
Максимова А.А. 77
Малевская А.В. 106
Матвеев Д.В. 118
Мелебаев Д. 104
Мельникова Н.А. 70
Меньшиков Я.А. 120
Мигунова А.А. 58
Могучих Е.А. 33
Можжухин С.А. 23,28
Молотов И.М. 136
Морозов И.А. 77
Мошников В.А. 113,134
Муратова Е.Н. 87,113
Мурин И.В. 70
Мухаметкаримов Е.С. 135
Налимова С.С. 113
Нащекин А.В. 63
Невельская А.К. 50
Немкаева Р.Р. 135
Нефедкин С.И. 9
Нечаев Ю.С. 21
Нечитайлов А.А. 45
Никитин С.Е. 83
Николаев В.И. 83
Никольская А.Б. 85
Нурболат Ш.Т. 52
Образцова А.А. 89
Павлец А.С. 33
Паперж К.О. 33
Парфеньева А.В. 62
Пелагейкина А.О. 45
Полякова Л.С. 56,68
Приходько О.Ю. 135
Пронин И.А. 133,134
Прудченко К.К. 108
Радумцев А.О. 36
Ракитин В.В. 73
Романов И.А. 26,38
Рудь В.Ю. 104
Румянцев А.М. 62
Русан В.В. 68
Самойлов А.В. 118
Сафронова А.О. 44
Сивак А.И. 63
Сидоров А.И. 63
Симовский К.Р. 89
Сорокина С.В. 106
Спивак Ю.М. 113
Станчик А.В. 73
Суровикин Ю.В. 54,56
Счастливец А.И. 16,136
Тарасенко А.Б. 115,120,122
Тарасов Б.П. 11,23,28,125
Теруков Е.И. 83,94,104,108,134,137
Терукова Е.Е. 108
Толкачёв И.А. 108
Томасов А.А. 45
Трапезникова И.Н. 83
Третьяченко Е.В. 42
Тучковский А.К. 87
Тютюник А.С. 79,91
Уваров А.В. 77
Уваров Н.Ф. 60,61
Улин В.П. 62
Улихин А.С. 60,61
Ушаков А.В. 17
Федотов Ю.С. 118
Филиппов И.А. 133
Фокин В.Н. 23
Фокина Э.Э. 23,125
Фурсиков П.В. 23,125
Хвостиков В.П. 106
Хвостикова О.А. 106
Худорожкова А.О. 96
Цзи Ц. 70
Ципис Е.В. 118
Чаркин О.П. 23
Черетаева А.О. 21
Чуб А.В. 39
Шамухаммедова М. 104
Шарафутдинов А.У. 118
Шевалеевский О.И. 85
Шевченко А.И. 79
Шелопин Г.Г. 94
Шпейзман В.В. 83,
Шурыгина Н.А. 21
Якушева А.С. 98

Якушова Н.Д. 134
Яловенко Д.В. 118
Яльмаев А.Б. 46

Abrukov V.S. 80
Aleshin A.N. 75
Baikov Yu.M. 65
BobyI A.V. 80,100,102
Boudjemila L. 75
Eliseeva S.N. 41
Fokina N.A. 75
Jombo P. 100
Kamenskii M.A. 41
Kondratiev V.V. 41
Kostik N.R. 80,100,102

Malyshkin V.M. 75
Petrov V.N. 75
Scherbakov I.P. 75
Tarasov S.A. 102
Terukov E.I. 75,80,102
Tolstopjatova E.G. 41
Volkov A.I. 41
Volkov F.S. 41
Vypritskaya A.I. 41

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарное заседание

Актуальные вопросы развития водородной энергетики С.И. Нефедкин -----	9
Проблемы хранения и транспортировки водорода Б.П. Тарасов-----	11
Перспективы использования мембран семейства нафийон в литиевых электрохимических системах О.В. Бушкова -----	14
Водородное аккумулирование энергии ВИЭ В.И. Борзенко, Д.О. Дуников, А.И. Счастливец-----	16
Влияние анизотропии LiFePO₄ кристаллитов, их формы, статистики на скорость перезарядки емкости катодов А.В. Бобыль, А.В. Ушаков-----	17

Секция А. Водород: получение, хранение

О реальной возможности «супер» хранения водорода в графитовых нановолокнах Ю.С. Нечаев, Е.А. Денисов, А.О. Черетаева, Н.А. Шурыгина, Е.К.Костикова, С.Ю. Давыдов -----	21
Металлогидридные композиционные материалы для аккумулирования водорода П.В. Фурсиков, А.А. Володин, А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, О.П. Чаркин, Б.П. Тарасов-----	23
Использование металлогидридов для выделения водорода из смесей биологического происхождения и энергетических смесей с метаном и углекислым газом Д.О. Дуников -----	24
Влияние компактизации и электростатического поля на кинетику абсорбции водорода интерметаллическим соединением АВ₅-типа И.А. Романов, В.И. Борзенко, А.Н. Казаков-----	26
Магний-графеновые композиты для водородной энергетики А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, Б.П. Тарасов-----	28

Секция В. Топливные элементы. Суперконденсаторы

Управление структурными характеристиками высокоэффективных платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов А.А. Алексеенко, А.С. Павлец, К.О. Паперж, М.В. Даниленко, Е.А. Могучих, С.В. Беленов -----	33
Старые и «новые» углеродные материалы для анода литий-ионных аккумуляторов С.А. Гуревич-----	35
Плазмоэлектрохимический синтез анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе метагидроксида железа М.А. Каменский, Е.В. Белецкий, О.В. Левин, А.О. Радумцев -----	36
Металлогидридные анодные материалы на основе интерметаллических соединений АВ₅ типа А.Н. Казаков, И.А. Романов, Д.В. Блинов, А.А. Володин-----	38

Оптимизация геометрии катодных каналов низкотемпературного топливного элемента с воздушным охлаждением	
Е.В. Герасимова, А.В. Чуб, М.З. Галин, А.В. Левченко-----	39
The electrochemical performance of V_2O_5-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries	
F. S. Volkov, E. G. Tolstopjatova, S. N. Eliseeva, M. A. Kamenskii, A. I. Vypritskaya, A. I. Volkov, V. V. Kondratiev -----	41
Новые протон-проводящие твердые электролиты на основе полтитанатов калия для эксплуатации при отрицательных температурах	
В. Г. Гоффман, А. Д. Макарова, А. В. Гороховский, Е. В. Третьяченко, Н. В. Горшков, М. А. Викулова, А. М. Байняшев -	42
Гель-полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов на основе карбоксиметилцеллюлозы	
М.А. Каменский, А.О. Сафронова, С.Н. Елисеева -----	44
УНТ-содержащие электроды водородного топливного элемента	
А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.О. Краснова, <u>И.К. Зеленина</u> , А.А. Томасов , А.О. Пелагейкина, А.Г. Касцова -----	45
Влияние загрузки платины на характеристики водородно-воздушного топливного элемента	
М.А. Дерендяев, А.Б. Яльмаев, Д.В. Корякин, Е.В. Герасимова, А.В. Левченко -----	46
Особенности формирования кубической модификации al-замещенного $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	
Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, В.И. Иваненко-----	48
Изучение влияния термической обработки на структуру и активность $PtCo/C$ электрокатализаторов	
А.К. Невельская, С.В. Беленов-----	50
Синтез серебряных нитей для армирования электродов на основе углеродных материалов	
Ш.Т. Нурболат, Ж.К. Калкозова, Х.А. Абдуллин -----	52
Исследование факторов, влияющих на отклонение от линейности гальваностатических кривых заряда суперконденсаторов с двойным электрическим слоем	
А.Р. Кузнецова, И.В. Есарев, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суровикин-----	54
Углеродные накопозиты как материалы анодов для литий-ионных аккумуляторов	
Л.С. Полякова, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суровикин -----	56
Электроды для суперконденсаторов на основе углеродных материалов с добавлением графена	
А. А. Мигунова, Ж. К. Калкозова, Х. А. Абдуллин-----	58
Синтез и ионная проводимость суперионного проводника $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$	
Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин-----	60
Ионная проводимость гибридных композиционных твердых электролитов $(C_4H_9)_4NBF_4 - Al_2O_3$	
А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров -----	61
Свойства композитных SiO/C анодов для литий-ионных аккумуляторов	
Д.А. Ложкина, Е.В.Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева -----	62
Тонкие медные и серебряные нанопористые пленки, полученные реакцией замещения, как фотокатализатор для расщепления воды	
П.А. Безруков, А.И. Сивак, А.В. Нащекин, А.И. Сидоров -----	63
Germanium hydroxide proton conductor as electrochemically active proton hetero-junction at room temperatures	
Yu. M. Baikov -----	65
Синтез материала электрода для ЛИА на основе Li-эгирина ($LiFe^{3+}Si_2O_6$) методом «glass melt quenching - ceramic»	
В.В. Русан, Д.В. Агафонов, Л.С. Полякова, О.С. Дымшиц-----	68
Механохимический синтез и физико-химические свойства твердых электролитов в системе PbF_2-SrF_2-KF	
Ц. Цзи, Н.А. Мельникова, О.В. Глумов, И.В. Мурын -----	70

Секция С. Фотовольтаика. Солнечная энергетика

Новые материалы для тонкоплёночных солнечных батарей на основе четверных соединений меди $Cu_{2-δ}ASnS(Se)_4$ (A=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Mn, Cr) М.В. Гапанович, В.В. Ракитин, А.В. Станчик-----	73
Morphology and optical properties of tandem structures based on organic-inorganic perovskite and inorganic perovskite nanocrystals films deposited on the top of C-Si solar cells A.N. Aleshin, L. Boudjemila, N.A. Fokina, I.P. Scherbakov, V.N. Petrov, V.M. Malyshkin, E.I. Terukov-----	75
Исследование по формированию слоев GaP методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения при низких температурах для фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения на основе кремния А.В. Уваров, А.И. Баранов, А.С. Гудовских, Д.А. Кудряшов, А.А. Максимова, Е. А. Вячеславова, И.А. Морозов -----	77
Исследование плёночных структур на основе фуллерена и гидразонов А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник -----	79
Implementation of artificial neural network performance forecast of agriphotovoltaic station based on chuvash meteorological parameters N.R. Kostik, V.S. Abruков, A.V. Bobyl, E.I. Terukov-----	80
Прочностные свойства текстурированных кремниевых пластин используемых в промышленных фотоэлектрических конверторах С.Е. Никитин, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова-----	83
Катионное допирование перовскитоподобных сложных оксидов для их применения в солнечной фотовольтаике А.Б. Никольская, С.С. Козлов, Е.К. Косарева, О.К. Карягина, Алексеева О.В., М.Ф. Вильданова, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров, О.И. Шевалеевский, Л.Л. Ларина -----	85
Исследование процессов допирования для улучшения транспортных свойств р-слоя проводящего полимера PEDOT: PSS А.К. Тучковский, И.А. Врублевский, Н.В. Лушпа, Е.Н. Муратова-----	87
Светоулавливающая структура с функцией электрода для повышения эффективности перовскитовых солнечных элементов А.А. Образцова, П.М. Ворошилов, С.Р. Симовский-----	89
Фотоэлектрические свойства новых металлоорганических цинковых комплексов А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мазинов-----	91
Плёнки вискероv CdS как накопители фотогенерированных носителей С.О. Когновицкий -----	93
Исследование медной контактной сетки гетероструктурного кремниевого ФЭП на устойчивость к механическим повреждениям А.В. Кочергин., С.Н. Аболмасов, Е.И. Теруков, Г.Г. Шелопин -----	94
Электрохимический синтез высокочистых тонких пленок кремния из расплава $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ и допирование их алюминием М.В. Лаптев, А.О. Худорожкова, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, Ю.П. Зайков -----	96
Углеродные квантовые точки для применения в перовскитных солнечных элементах Э.А. Кабиров, А.С. Якушева -----	98
Influence of the coastal wind currents on the renewable energy potential of Nigeria P. Jombo, N.R. Kostik, A.V. Bobyl -----	100

Potential of wind generators as additional source of energy in hybrid renewable energy systems located near Gulf of Finland	
N.R. Kostik, S.A. Tarasov, A.V. Bobyl, E.I. Terukov -----	102
поляризационная фоточувствительность аноструктурированных барьеров Шоттки Au-Pd-n-GaP	
А.В. Кочергин, Д. Мелебаев, Е.И. Теруков, А.В. Бобыль, М. Шамухаммедова, В.Ю. Рудь -----	104
Мощный преобразователь узкополосного излучения для длины волны 1550 нм	
В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, А.В.Малевская -----	106
НПТ солнечные элементы как преобразователи лазерного излучения	
Е.В. Контрош, В.С. Калиновский, Е.И. Теруков, С.Н.Аболмасов, Е.Е. Терукова, К.К. Прудченко, И.А. Толкачев -----	108
 Секция D. Прикладные аспекты	
Формирование наноразмерных гибридных энергетических устройств для перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей солнечной энергетике	
С.С. Налимова, В.А. Мошников, Е.Н. Муратова, Ю.М. Спивак -----	113
Потенциал хлорных производств РФ для создания водородных энергоустановок с нулевой топливной составляющей	
А.Б. Тарасенко, С.В. Киселева -----	115
Перспективы использования свалочного газа в качестве топлива в твердооксидных топливных элементах отечественного производства	
А.В. Самойлов, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменева, Д.В. Матвеев, А.У. Шарафутдинов, Ю.С. Федотов, Д.В. Яловенко, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, С.В. Киселева -----	118
К вопросу создания серии отечественных устройств оптимального управления для систем водородной и альтернативной энергетике	
Я.А. Меньшиков, А.Б. Тарасенко -----	120
Развитие серийных технологий производства кремниевых фотоэлектрических модулей – проблемы интеграции в установки	
А.Б. Тарасенко -----	122
Современное состояние металлгидридных источников тока	
А.А. Володин, А.А. Арбузов, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов -----	125
Управление электроупругостью сегнетоэлектриков для повышения эффективности привода электротранспортных средств	
В.И. Зубцов -----	127
Промышленное производство водорода с использованием электроэнергии Бурейской и Зейской ГЭС	
А.Л. Дмитриев -----	129
Системная интеграция устройств твердофазного хранения водорода с электролизерами и топливными элементами киловаттного уровня мощности	
Д.В. Блинов, В.И. Борзенко, А.В. Бездудный -----	131
Полупроводниковые варисторы на основе порошка оксида цинка, полученные золь-гель методом	
И.А. Пронин, И.А. Филиппов -----	133
Анализ поверхностной наноархитектуры тонких пленок оксида цинка, модифицированных серебром	
Н.Д. Якушова, И.А. Аверин, В.А. Мошников, И.А. Пронин, Е.И. Теруков -----	134
Особенности слоистых кристаллов GaSeS полученных методом стехиометрического сплавления	
О.Ю. Приходько, Е.С. Мухаметкаримов, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов, М.Б. Айтжанов -----	135

Разработка системы управления установкой с водородным аккумулярованием энергии И.М. Молотов, А.И. Счастливцев -----	136
Интеграция фотоэлектрических модулей в конструкцию зданий Д.В. Жилина, Е.И. Теруков, А.С. Абрамов -----	137
Экспериментальные исследования процессов в реакторе хранения тепловой энергии на базе металлогидридной технологии Д.В.Блинов, А.В.Бездудный, В.И.Борзенко ---	140
Авторский указатель -----	142
Содержание -----	145

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Сборник трудов российской конференции

22–24 ноября 2021 года

Санкт-Петербург

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

Подписано в печать 23.12.2021. Формат 60×84/16. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 9,5. Тираж 60. Заказ 6257.

Отпечатано с готового оригинал-макета,
предоставленного ответственным за выпуск,
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.