



ПРОРЫВ  
РОСАТОМ



ТВЭЛ  
РОСАТОМ



ИВТЭ УрО РАН  
МИНОБРНАУКИ  
РОССИИ



КБГУ  
МИНОБРНАУКИ  
РОССИИ

# Сборник тезисов докладов

**Третья Всероссийская конференция  
«Электрохимия в распределенной и атомной  
энергетике»**

**25-30 июня 2024 г.**



Кабардино-Балкарский Государственный университет имени Х.М. Бербекова  
Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук  
АО «Прорыв» Росатом  
ТВЭЛ Росатом

**Третья Всероссийская конференция**

**Электрохимия в распределенной  
и атомной энергетике**

25-30 июня 2024 г.

**СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ**

2024

УДК 544  
ББК 24.5  
Э45

Научные рецензенты:  
д.х.н. Д.А., Осинкин, д.х.н. А.В. Сузdal'цов,  
д.х.н. Н.А. Тарасова, к.х.н. М.В. Ерпалов

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

Редактор:  
В.А. Черепанова

Графический дизайн:  
М.В. Кауфман

Э45 Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сб. трудов Третьей Всероссийской конференции, 25–30 июня 2024 г. / отв. ред. О.Р. Рахманова – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2024. – 315 с.

ISBN 978-5-91256-656-1

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

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

УДК 544  
ББК 24.5

ISBN 978-5-91256-656-1

© КБГУ имени Х.М. Бербекова, 2024.  
© Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН, 2024  
© АО «Прорыв» Росатом  
© ТВЭЛ Росатом

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива . . . . .	4
Водородная энергетика: вопросы и решения . . . . .	106
Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование . . . . .	177
Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики . . . . .	221
Авторский указатель . . . . .	313



УДК 620.193

## **ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ**

А.В. Абрамов<sup>1\*</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>, А.И. Трубченинова<sup>1</sup>, Р.Р. Алимгулов<sup>1</sup>,  
Маркелов В.И.<sup>1</sup>, Д.А. Золотарев<sup>1</sup>, М.А. Малых<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
Екатеринбург, Россия

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

Галогенидные расплавы являются актуальными средами для реализации перспективных технологий в области энергетики. В большинстве передовых стран (Россия, Китай, Великобритания, США, Канада, Франция, Нидерланды, Дания, Южная Корея, Индонезия) реализуются в том или ином виде проекты жидкокислого ядерного реактора, в России осваиваются пищево-химические технологии переработки ОЯТ, в Европе, США и Азии внедряются технологии соленой солнечной энергии. Естественным сдерживающим развитие данных технологий фактором является высокая коррозионная активность расплавленных солей на основе галогенидов. Поэтому выявление и правильная идентификация основных причин коррозии конструкционных материалов в расплавах солей является важным и актуальным аспектом развития данных проектов.

В приведенном сообщении авторами описаны основные причины коррозии, превалирующие при контакте металлических конструкционных материалов с галогенидными солевыми расплавами и сделана попытка сформулировать ключевые механизмы их коррозии в рассматриваемых средах. Среди наиболее распространенных причин коррозии металлических конструкционных материалов в галогенидных солевых расплавах можно выделить следующие:

- 1) ОВ-свойства материалов;
- 2) ОВ-свойства макрокомпонентов солевых сред;
- 3) ОВ-свойства примесей в солевых средах;
- 4) состав атмосферы над расплавом;
- 5) температура испытаний/эксплуатации;
- 6) фазовая нестабильность сталей и сплавов;
- 7) сплавообразование;
- 8) комплексообразование;
- 9) неоднородность рекристаллизации металла после технологических воздействий.

Наличие в составе стали или сплава металла-компонента с низким электродным потенциалом может провоцировать окисление наиболее электроотрицательных компонентов конструкционного материала в расплавах солей. Ярким примером такого поведения является хром, который входит в

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



состав большинства коррозионностойких сплавов. При контакте с галогенидными расплавами зачастую наблюдается избирательное вытравливание именно этого компонента из матрицы твердого раствора сплавов (т.н. хромовая коррозия).

При наличии в галогенидных расплавах коррозионноактивных макрокомпонентов, особенно обладающих поливалентностью и присутствующих в расплавах в высших степенях окисления, окислительная способность таких сред становится крайне высокой, что существенно ограничивает способы борьбы с коррозией.

В случае присутствия в расплавах солей микрокомпонентов, имеющих высокую окислительную способность, агрессивность солевой среды обусловлена количеством данных микрокомпонентов и без их подвода извне быстро снижается. Однако, даже при условии низких содержаний этих компонентов, сплавы могут подвергнуться существенным локальным разрушениям, прежде всего, межкристаллитной коррозии.

Помимо окислительных агентов непосредственно в солевом расплаве коррозия может быть спровоцирована присутствием окислителей в газовой атмосфере над расплавленной средой. Чаще всего, это молекулярный кислород. Также коррозионные процессы могут быть спровоцированы наличием влаги в газовой атмосфере или соли.

Особо важной причиной, влияющей на скорость коррозии конструкционных материалов и механизм в целом, является температура их эксплуатации. Температурный фактор влияет на кинетику коррозионного процесса, но куда важнее его влияние на фазовую стабильность самого конструкционного материала. Так, большинство сплавов при повышенных температурах склонно к образованию вторых фаз вдоль границ зерен, что может вызывать интенсивное протекание межкристаллитной коррозии.

Еще одной причиной, способной значимо влиять на скорость и характер протекания коррозионных процессов, является способность к образованию прочных химических соединений между компонентами конструкционного материала и продуктами восстановления компонентов среды (интерметаллидов). Склонность к сплавообразованию может спровоцировать интенсификацию коррозионных процессов, но в ряде случаев, данный процесс может спровоцировать ингибирование коррозии.

Также коррозионные процессы могут быть спровоцированы процессами комплексообразования компонентов сплавов с ионами расплавленной соли, что облегчает переход ионов комплексообразователей металла в расплав и вызывает интенсификацию процессов коррозии. Наиболее ярко это проявляется во фторидных солевых средах.

Еще одной причиной интенсивного протекания коррозионных процессов является фазовая или микроструктурная неоднородность конструкционного

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



материала, подвергнутого технологическому воздействию (сварка, гибы, токарная обработка) Эти процессы могут вызывать образование микрогальванопар и/или центров напряжений и, как следствие, провоцировать развитие межкристаллитной коррозии или даже межкристаллитного растрескивания.



УДК 546.811; 532.63; 532.64; 532.696; 534.2; 536.4.032

**ЖИДКОЕ ОЛОВО КАК КОМПОНЕНТ ТУГОПЛАВКИХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ СИСТЕМ  
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
УСТАНОВКАХ**

Б.Б. Алчагиров<sup>1\*</sup>, О.Х. Канаметова<sup>1</sup>, З.А. Коков<sup>1</sup>, Х.Х. Калажоков<sup>1</sup>, Р.А. Кутуев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

\*e-mail: boris@alchagirov.ru

Выбор облицовочных тугоплавких материалов для защитных пластин первой стенки в ядерных энергетических установках (ЯЭУ), которые находятся в непосредственном контакте с плазмой и должны выдерживать повышенные температуры, противостоять нейtronам высоких энергий и интенсивным потокам различных излучений, является одной из острых материаловедческих проблем [1-3].

В связи с этим в настоящее время наблюдается возрастающий технологический и научный интерес к исследованиям смачиваемости жидкими металлами капиллярно-пористых систем (КПС), концепция использования которых считается одним из наиболее перспективных направлений, поскольку жидкости способны к быстрому возобновлению своих поверхностей и обеспечивать защиту контактирующих с плазмой облицовочных пластин внутри-камерных устройств ЯЭУ, подвергаемых эрозии и выходу их из рабочего состояния.

КПС представляют собой сетчатые матрицы, сотканные из тончайших проволочек тугоплавких металлов, т.е. пористые каркасы с высокоразвитой поверхностью. Поэтому для них особую роль приобретает также один из важных ограничений, влияющий на принципиальную возможность использования тех или иных жидких металлов, пригодных для пропитки КПС – совместимость материалов. Контакт на межфазных границах «твердое – жидкое», особенно при высоких температурах, может вызвать массоперенос и взаимное растворение фаз, эрозию, охрупчивание твердых поверхностей и т.п., подробно описанные в литературе [1,4,5].

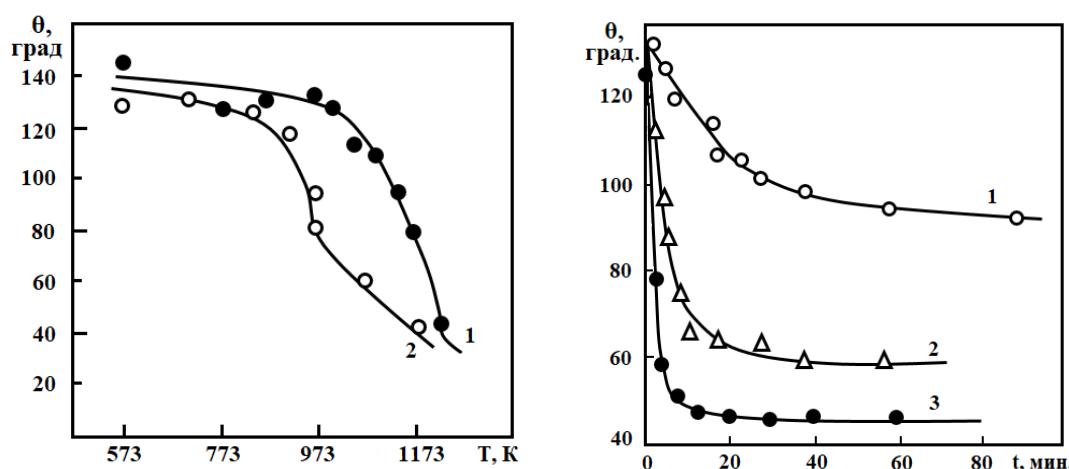
Отличительной особенностью КПС (с размерами пор в диапазоне сотен микрон) также является то, что для достижения хорошей смачиваемости и пропитки жидкими металлами КПС требуются более высокие температуры, поскольку на микроуровне контактные углы на пористых поверхностях могут сильно отличаться от таковых на плоских подложках. Необходимо учитывать, что и сама смачиваемость применительно к КПС имеет иммерсионный характер, а также возможность проявления размерных и капиллярных эффектов второго рода и т.д. [6,7].

Исходя из этого, в данном сообщении делается акцент на рассмотрение и анализ смачиваемости поверхностей главным образом вольфрама, молибдена, а также железо (как основы нержавеющих сталей), поскольку их совместимости с жидким оловом считаются наиболее приемлемыми и представляющими наибольший интерес для практики использования в качестве матриц КПС при высоких температурах для изучения и определения степени их смачиваемости жидким оловом и его отдельными сплавами с литием [8,9].

Впервые в токамаках был применен капиллярно-пористый жидкостный ограничитель олова около десяти лет назад в работах [10,11]. Полученные в них результаты подтвердили пригодность использования жидкого олова как компонент для пропитки КПС для защиты первых стенок ЯЭУ.

Но анализ работ по изучению температурных зависимостей контактных углов смачиваемости жидким оловом поверхностей конструкционных сталей и тугоплавких металлов (в форме сплошных пластин) изучены пока недостаточно полно, а сведений и экспериментальных данных для капиллярно-пористых матриц КПС – еще меньше [12-14].

Ниже на рисунках 1-3 представлены результаты работ [15-18], демонстрирующие высокую степень чувствительности метода большой лежащей капли для изучения краевых углов смачиваемости [19,20], с использованием которого выполнены и получены большинство обсуждаемых в сообщении данных - от рода металла и подложек, температуры, скорости нагрева и времени выдержки контактных пар.



**Рисунок 1:** (а) Температурные зависимости углов смачивания вольфрама (1) и молибдена (2) жидким оловом; (б) Зависимость углов смачиваемости молибдена жидким оловом от времени при температурах: 1 – 700°C, 2 – 800°C, 3 – 850°C в условиях вакуума [15]

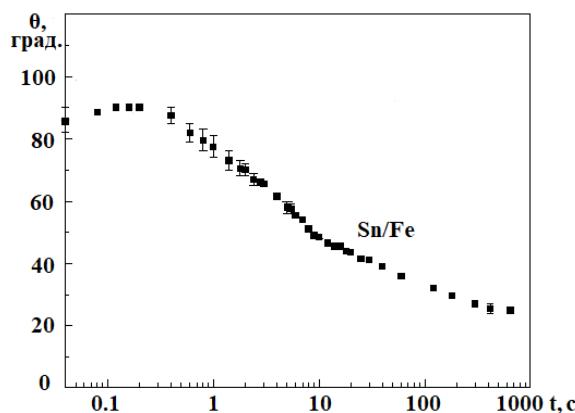


Рисунок 2. Изменение краевых углов смачиваемости оловом поверхности железа от времени контакта при 673 К [16].

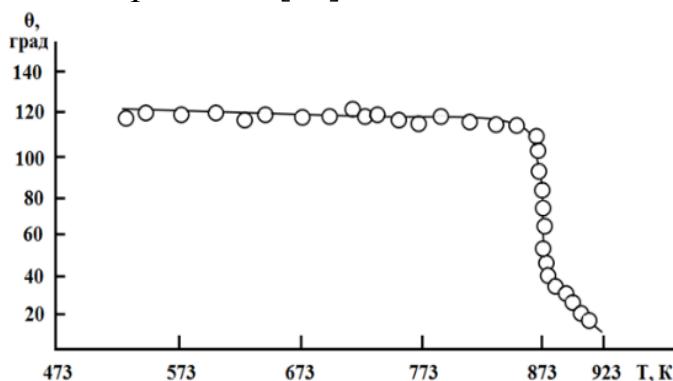


Рисунок 3. Температурная зависимость углов смачиваемости  $\theta(T)$  жидким оловом поверхности стали 12Х18Н9Т [18]

В сообщении обсуждаются имеющиеся в литературе наиболее значимые, а также собственные данные авторов о смачиваемости жидким оловом тугоплавких металлов, на основании которых сделаны следующие заключения:

1. Имеющиеся в литературе данные о смачиваемости оловом железа, нержавеющих сталей, вольфрама, молибдена и их сплавов малочисленны и нередко носят противоречивый характер. Еще меньше данных о смачиваемости жидким оловом матриц капиллярно-пористых систем (КПС).

2. При разработке новой и совершенствовании имеющейся техники и технологий для изучения смачиваемости и пропитки жидкими металлами и сплавами капиллярно-пористых систем необходимо учитывать их специфические особенности – иммерсионный характер смачиваемости для матриц КПС, возможности проявления размерных капиллярных эффектов второго рода и т.д.

3. Успешное решение актуальной проблемы обеспечения хорошей смачиваемости и пропитки жидким оловом и его сплавами поверхностей тугоплавких тонко-проволочных матриц КПС требует продолжения и расширения прецизионных измерений краевых углов смачивания для более



полного выявления механизмов смачивания физикохимии процессов межфазного взаимодействия жидких металлов на границах с поверхностями различных материалов, предназначенные для использования в будущих термоядерных энергетических установках в качестве защитных покрытий материалов первых стенок.

## Список литературы

1. Вертков А.В., Люблинский И.Е. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. Вып. 3. С. 5-13.
2. Kessel C.E., Andruczyk D., Blanchard J.P., et al. // Fusion Science and Technology. 2019. V. 75. №. 8. P. 886-917.
3. de Castro A., Moynihan C., Stemmley S., et al. // Nuclear Materials and Energy. 2020. V. 25. P. 100829.
4. Красин В.П., Крылова Е. В., Музычка А. Ю. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Химические науки). 2016. № 3. С. 77-82.
5. Tabares F.L. et al. // 5th International Symposium on Liquid Metals Applications for Fusion. Moscow: NRNU MEPhI. 2017. P. 21.
6. Бесланеева З.О., Таова Т.М., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // Известия РАН. Серия физическая, 2017, том 81, № 5, С. 669 – 676.
7. Щербаков Л.М. Исследования в области поверхностных сил. М.: 1961. С. 28.
8. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. М.: Машиностроение. – 1996.
9. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия, 1986 г.
10. Mazzitelli G., Apicella M.L., Iafrahi M., et al. // Nuclear Fusion. 2019. V. 59. №. 9. P. 096004.
11. Vertkov A., Lyublinski I., Zharkov M., et al. // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 117. P. 130-134.
12. Дохов М.П., Шершева Э.Х., Ципинова А.Х. // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. №. 4. С. 638-640.
13. Naidich Y. // In Progress in Surface and Membrane Science. (1981). Vol. 14. Ed. by D.A. Cadenhead and J.F. Danielli. Academic Press, New York. P. 353.
14. Проценко П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: автореф. дис.... канд. хим. наук: 02.00.11 / Проценко Павел Валерьевич. – М.: МГУ, 2002. – 24 с.
15. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка. 1972. 196 с.
16. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
17. Protsenko P., Terlain A., Eustathopoulos N. // Journal of nuclear materials. 2007. V. 360. №. 3. P. 265-271.

## Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



18. Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., и др. // Известия КБГУ. 2023. Т.13. № 3. С. 5-11.
19. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76. № 9. С. 27-36.
20. Drellich J. W., Boinovich L., Chibowski E., et al. // Surface Innovations, 2019, V. 8, № 1–2, p. 3-27.



УДК 621.039.52.034.6

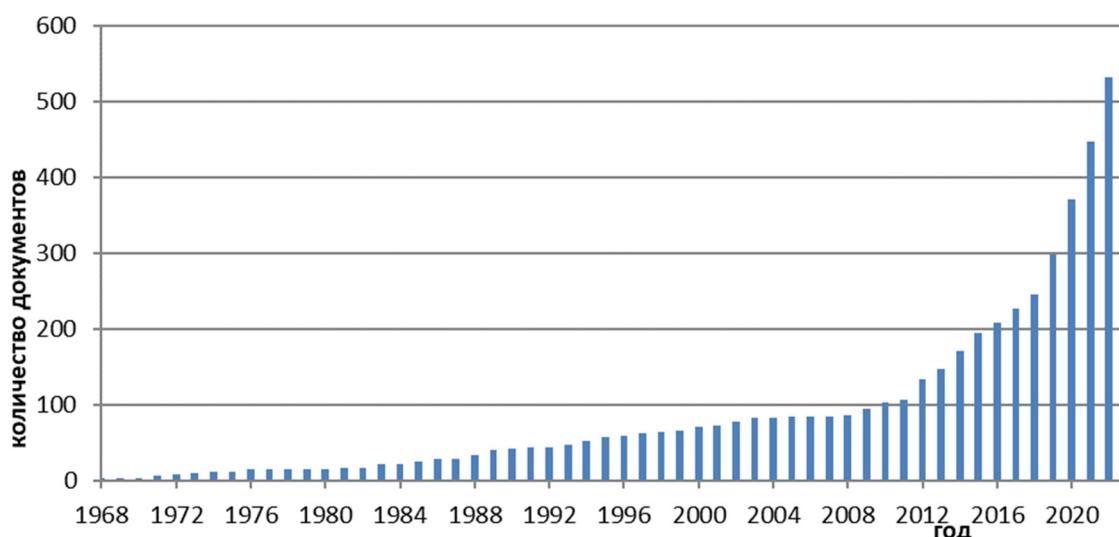
## **ТЕПЛОВЫЕ ТРУБЫ В АТОМНЫХ СТАНЦИЯХ МАЛОЙ МОЩНОСТИ**

Т.Н. Верещагина\*, Н.И. Логинов

АО «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический  
институт имени А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия

\*e-mail: vtn@ippe.ru

Тепловая труба представляет собой замкнутое теплопередающее устройство с естественной циркуляцией теплоносителя. Перенос тепла в тепловой трубе осуществляется паром в результате процессов испарения и конденсации теплоносителя. В настоящее время тепловые трубы широко используются в различных отраслях промышленности, как в России, так и за рубежом. В обзоре [1] показаны широкие возможности применения тепловых труб в атомной энергетике. Данные по изобретательской и публикационной активности, приведенные на рис.1, 2, свидетельствуют о росте интереса к использованию тепловых труб в атомной энергетике в последние годы.



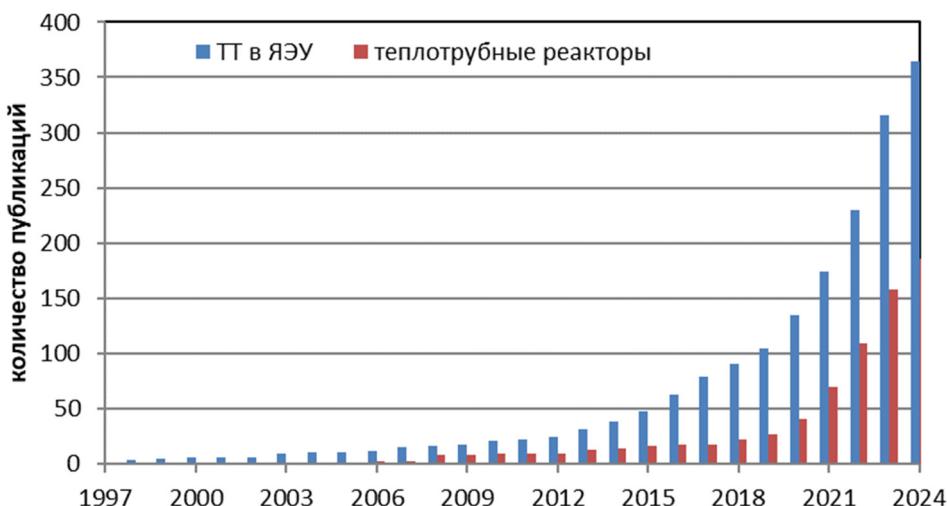
**Рисунок 1.** Динамика роста патентных документов, имеющих отношение к тепловым трубам в атомной энергетике.

Чем вызван такой бурный рост интереса к тепловым трубам в мировой атомной энергетике в последние годы?

В настоящее время потребности в электроэнергии северных регионов, удалённых от централизованного электроснабжения, покрываются дизельными электрогенераторами, требующими завоза большого объёма топлива, непрерывного обслуживания и загрязняющими атмосферу парниковыми газами. Для большей части изолированных поселений и предприятий требуется локальные энергоузлы мощностью 10 - 100 кВт. [2]. В то же время



международным сообществом атомные реакторы признаны экологически чистыми источниками энергии. Поэтому наблюдается повышенный мировой интерес к проектам атомных станций малой мощности (АСММ). Однако, с уменьшением установленной мощности возрастает удельная стоимость капитальных затрат, обслуживания, и соответственно, тариф на электроэнергию.



**Рисунок 2.** Динамика публикационной активности в области тепловых труб в ЯЭУ и теплотрубных реакторов.

Чтобы создать экономически приемлемую АСММ, надо снижать материалоемкость, уменьшать количество теплоносителя, количество единиц оборудования и повышать КПД преобразования тепла. Для этого нужны принципиально новые технические решения по реакторным установкам.

Одно из таких решений — теплотрубные реакторы (heat pipe reactors), значительные конструктивные отличия которых позволяют отнести их к отдельному классу. Теплотрубными называют реакторы, в которых тепловая энергия из активной зоны передаётся к преобразователю энергии или к теплоносителю второго контура с помощью тепловых труб.

Перенос тепла в тепловой трубе осуществляется паром в виде теплоты парообразования в результате процессов испарения и конденсации теплоносителя, а возврат конденсата производится под действием гравитационных или капиллярных сил. Тепловые трубы не требуют затрат энергии на прокачку теплоносителя. Это позволяет избавиться от циркуляционного контура, насосов, запорно-регулирующей арматуры, а также существенно снизить затраты электроэнергии на собственные нужды. Кроме того, на порядок сокращается масса теплоносителя первого контура. Все это дает существенное снижение массо-габаритных характеристик. Кроме того, малые потери теплового напора в тепловых трубах позволяют достичь более высокой верхней температуры термодинамического цикла, тем самым повышая КПД преобразования энергии. Все вышеперечисленное объясняет возросший за

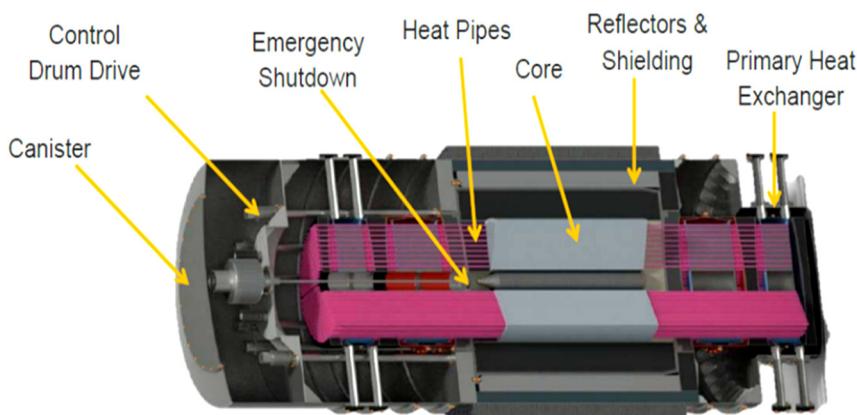
последнее время интерес к разработке теплотрубных реакторов.

В качестве примеров в докладе приведены примеры проектов теплотрубных реакторов из обзора МАГАТЭ [3].

В 2019 г. стартовал концептуальный проект мобильного многоцелевого микрореактора MoveluX, разрабатываемый Toshiba Energy Systems & Solutions (Япония). Это мобильный жидкостный теплотрубный микрореактор на быстрых нейтронах электрической мощностью 10 МВт. Реактор предназначен для локального использования.

Elysium Industries (США) разрабатывает линейку аналогичных теплотрубных реакторов, мощностью от 125 до 3000 МВт. В период 2020-2027 гг. предполагается проектирование и строительство пилотной установки на 10-30 МВт(т).

На рис.3 приведена схема eVinci – теплотрубного реактора с твердотельной АЗ, разрабатываемого Westinghouse Electric Company (США) для энергообеспечения изолированных и удаленных объектов тепловой мощностью 7-12 МВт. В 2018 г выполнено технико-экономическое обоснование, в 2021 – изготовлен электрообогреваемый макет и в 2024 г. планируется создание первого ядерного прототипа.



**Рисунок 3.** Схема микрореактора eVinci [3].

В докладе кратко описан первый теплотрубный реактор KRUSTY (Kilopower Reactor Using Stirling TechnologY), разработанный НАСА для энергоснабжения лунных и марсианских баз. Схема реактора приведена на рис.4. Реактор успешно испытан в 2018 году в условиях, приближенных к космическим. Результаты испытаний опубликованы в ряде статей, и активно используются разработчиками для верификации расчетных кодов, позволяющих моделировать теплотрубные реакторы.

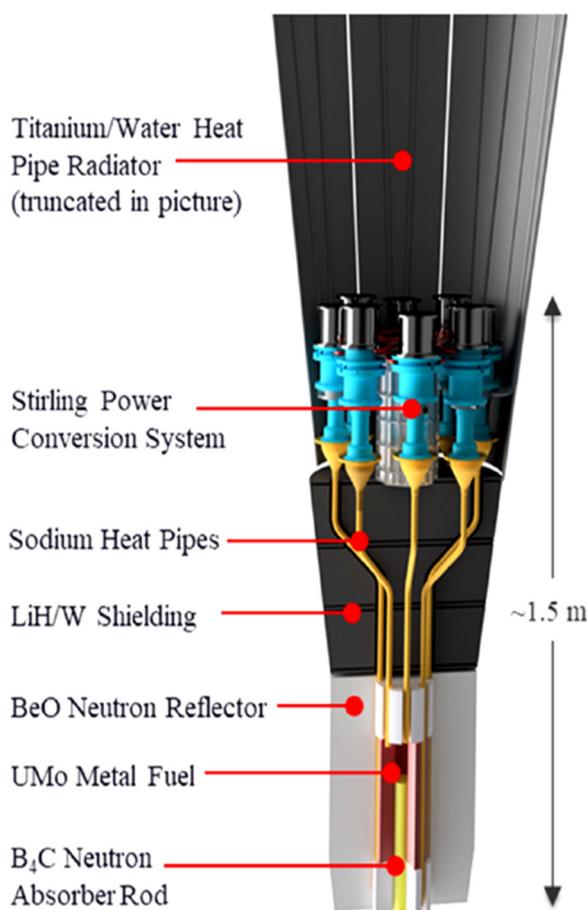
## Выводы

Теплотрубные реакторы позволяют создавать энергоисточники малой и сверхмалой мощности для внесетевого рынка, подводных, надводных и

космических аппаратов, лунных, марсианских и других инопланетных станций.

Кроме того, тепловые трубы могут выполнять различные функции в АЭС: пассивный отвод тепла в аварийных ситуациях, пассивный отвод остаточного тепловыделения, охлаждение бассейна выдержки отработанного топлива и др.

Все это обуславливает мировой интерес к теоретическому и экспериментальному изучению тепловых труб, разработке моделей для их расчетов и проектирования, а также к разработке новых проектов теплотрубных реакторов.



**Рисунок 4.** Схема ЯЭУ KRUSTY.

## Список литературы

1. Верецагина Т.Н., Логинов Н.И. Тепловые трубы в атомной энергетике // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2021, вып.4. С. 213-233.
2. Журавлев И.Б., Крупнова А.П., Птицын П.Б. Технологические и экономические аспекты проектов атомных станций малой мощности (АСММ). Аналитический отчет. М.: ЦАИР, ЧУ «Наука и инновации», 2020.
3. Advances in Small Modular Reactor Technology Developments. 2022 Edition. IAEA. <http://aris.iaea.org>.



УДК 543.96'131:621.039

## ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ РУТЕНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.А. Волкович\*, Д.Э. Фатхутдинов, А.В. Шак

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

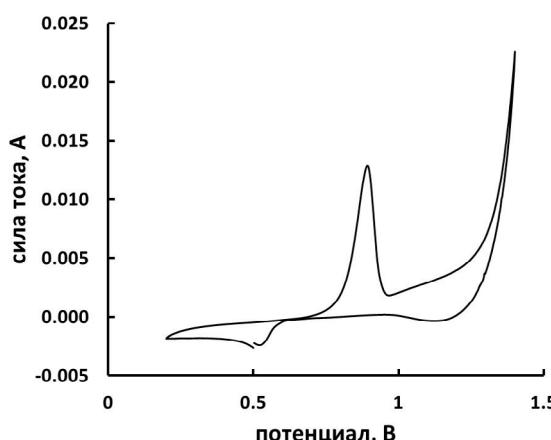
\*e-mail: v.a.volfovich@urfu.ru

Одной из областей использования солевых расплавов является пирохимическая переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Разделение делящихся материалов и продуктов деления в подобных технологиях осуществляется посредством электрохимических реакций или обменных процессов в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». Наибольшее внимание при разработке пирохимических технологий привлекают расплавы на основе смесей хлоридов щелочных металлов. Очевидно, что для разработки процессов селекции компонентов ОЯТ необходима детальная и достоверная информация о поведении всех элементов, присутствующих в расплавленном электролите. Рутений является одним из продуктов деления из числа благородных металлов. Так, в смешанном уран-плутониевом оксидном топливе реакторов на быстрых нейтронах суммарное содержание рутения (от  $^{100}\text{Ru}$  до  $^{106}\text{Ru}$ ) повышается с 6.5 до 13.7 кг/т при увеличении глубины выгорания с 12 до 29 % т.а.

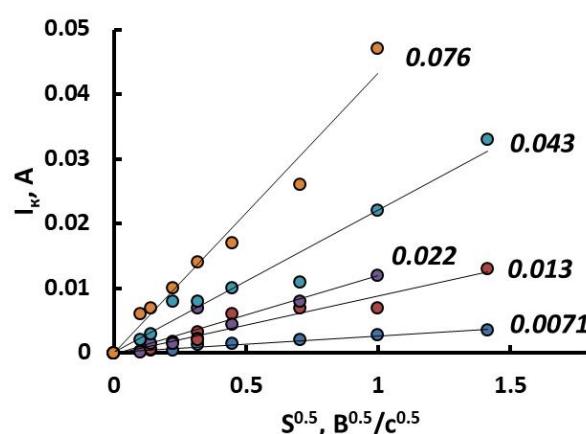
Поведение рутения в расплавленных хлоридных электролитах до настоящего времени исследовано не полностью. Устойчивой степенью окисления рутения в хлоридных расплавах является +3, однако известны устойчивые хлориды Ru(II) и Ru(IV). Целью настоящей работы являлось изучение ионно-координационного состояния рутения в расплавах хлоридов щелочных металлов с использованием методов спектроскопии и электрохимии. Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  и эквимольной смеси  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ . В качестве способов введения ионов рутения в солевой электролит использовали растворение трихлорида рутения, хлорирование металлического рутения хлором или хлористым водородом, а также взаимодействие диоксида рутения с хлором или хлористым водородом непосредственно в расплаве соли-растворителя.

На циклических вольтамперограммах, зарегистрированных в расплавах, содержащих трихлорид рутения, фиксируется один катодный и один, соответствующий ему, анодный пик, рисунок 1. Дальнейшее смещение потенциала в положительную область приводило к выделению хлора. На вольтамперограммах не было зафиксировано пиков, которые можно было бы отнести к образованию ионов рутения иных степеней окисления. Форма

катодного и анодного пиков указывает на выделение на рабочем электроде твёрдого продукта и последующее его растворение; данные пики логично могут быть связаны с перезарядом Ru(III)/Ru. Зависимость тока катодного пика от квадратного корня скорости поляризации рабочего электрода указывает, что процесс восстановления контролируется массопереносом, рисунок 2. Коэффициент диффузии ионов рутения(III) в расплаве NaCl–2CsCl при 550 °C, рассчитанный по приведённым на рисунке 2 данным, составил  $8.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .



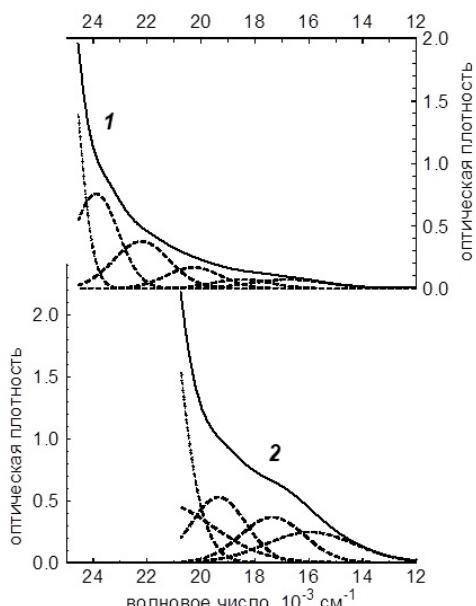
**Рисунок 1.** Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная в расплаве (3LiCl–2KCl)–RuCl<sub>3</sub> при 550 °C. РЭ – стеклоуглерод, ЭС – Ag/AgCl (1 мол. % в NaCl–2CsCl).



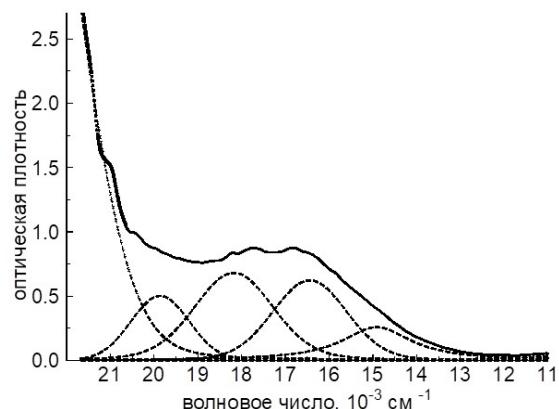
**Рисунок 2.** Зависимость тока катодного пика от квадратного корня скорости поляризации РЭ в расплавах (NaCl–2CsCl)–RuCl<sub>3</sub> при 550 °C. Концентрация рутения (моль/л) указана для каждого набора данных. РЭ – стеклоуглерод (0.07 см<sup>2</sup>).

Одним из методов исследования ионно-координационного состояния ионов металлов с частично заполненными d-оболочками является электронная спектроскопия поглощения. В случае рутения электронные спектры поглощения малоинформативны. Для Ru(III) в случае реализации сильного поля кубической симметрии в спектрах присутствуют близкорасположенные полосы, обусловленные как разрешёнными, так и запрещёнными по спину электронными переходами, что делает спектральную кривую довольно невыразительной, особенно с учётом температурного уширения полос, рисунок 3. Спектроскопическое исследование процессов растворения трихлорида рутения и хлорирования металлического рутения и оксида RuO<sub>2</sub> хлором и хлористым водородом в расплавах показало разницу в профилях зарегистрированных спектральных кривых. В некоторых случаях, например при взаимодействии

рутения с HCl в расплаве NaCl–2CsCl при 550 °C (рисунок 4), были зарегистрированы спектры, схожие со спектрами поглощения хлоридных ионов рутения (IV) в среде солянокислых растворов или хлороалюминатных ионных жидкостей [1, 2]. Следует также отметить, что в зависимости от способа введения ионов рутения в расплав, цвет расплавленного электролита мог быть зелёным или красно-коричневым. Таким образом, анализ электронных спектров поглощения не всегда позволяет прийти к однозначному выводу об ионно-координационном состоянии рутения в хлоридных расплавах.



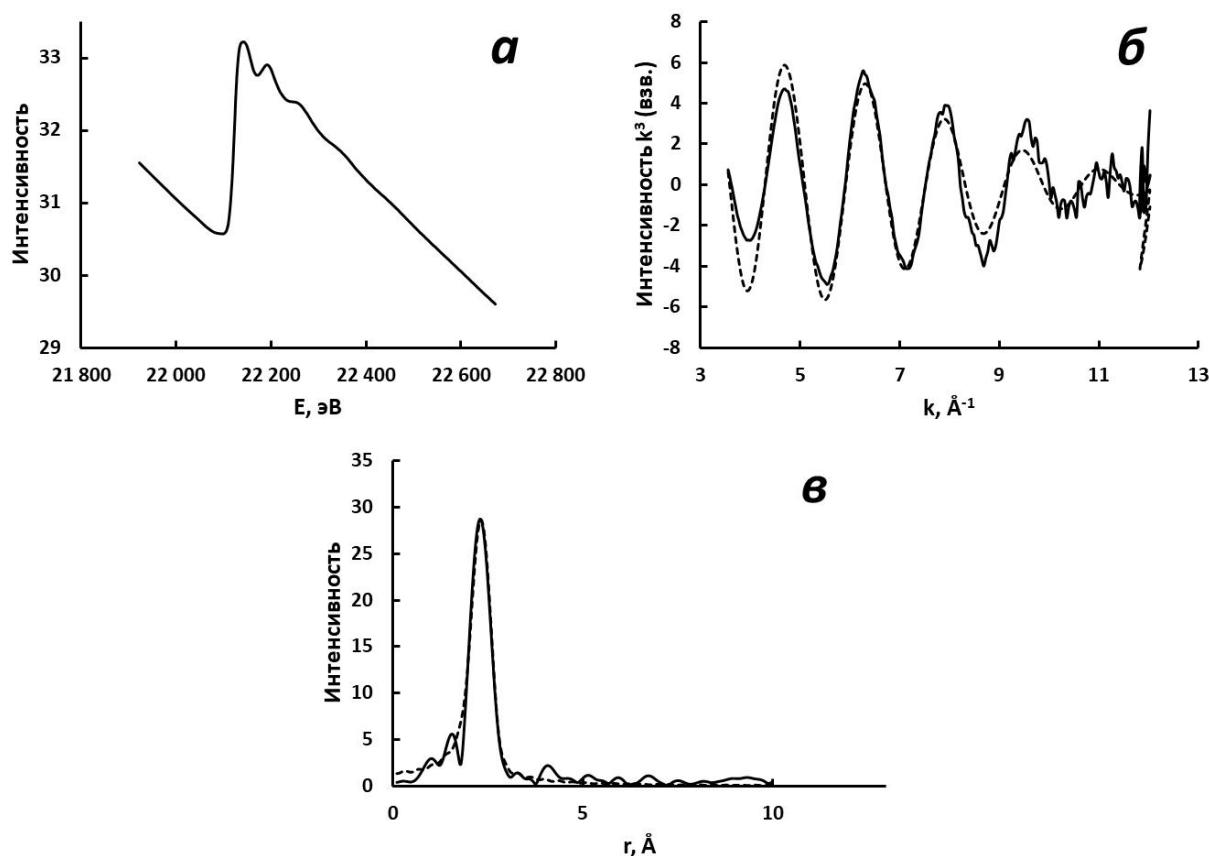
**Рисунок 3.** Разложение спектральных кривых, зарегистрированных в процессе взаимодействия рутения с хлором в расплаве NaCl–2CsCl при 550 °C, на индивидуальные компоненты. Продолжительность хлорирования, мин: 1 – 3; 2 – 7. Конечная концентрация рутения 0.2 мас. %.



**Рисунок 4.** Разложение спектральной кривой, зарегистрированной после 5 мин взаимодействия рутения с хлористым водородом в расплаве NaCl–2CsCl при 550 °C, на индивидуальные компоненты.

Одним из структурочувствительных методов исследования является рентгеновская спектроскопия поглощения. В работе с использованием данного метода были проанализированы как расплавленные солевые электролиты, так и замороженные солевые плавы, полученные различными способами. Примеры экспериментальных спектров приведены на рисунке 5. Энергия края полосы

поглощения рентгеновского излучения связана со степенью окисления соответствующего металла и при схожем координационном окружении возрастает на несколько электронвольт с увеличением степени окисления. Для образца трихлорида рутения энергия  $L_{\text{III}}$ -края поглощения составила 22123 эВ. Для образцов солевых расплавов и замороженных плавов, содержащих продукты взаимодействия рутения или диоксида рутения с хлором или хлороводородом энергия края поглощения составляла 22122–22126 эВ, что указывает на присутствие во всех образцах Ru(III). В расплаве рутений образует хлоридные комплексные ионы, однако на основании анализа рентгеновских спектров поглощения (РСП) оказалось невозможным выявить статистически значимое отличие между шести- и четырёх-координированными ионами. Расстояние Ru–Cl в обоих случаях составляло 2.37–2.39 Å и не зависело от температуры и катионного состава расплава. Пример результатов анализа РСП для расплавов на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl приведён в таблице 1.



**Рисунок 5.** Рентгеновский спектр поглощения расплава NaCl–KCl, содержащего продукты взаимодействия RuO<sub>2</sub> с Cl<sub>2</sub>, 750 °C в области  $L_{\text{III}}$ -края поглощения рутения: а – край поглощения; б – дальняя тонкая структура края поглощения; в – Фурье-преобразование спектра. Сплошные линии – эксперимент, пунктирные – расчётная модель.



**Таблица 1.** Результаты анализа РСП рутенийсодержащих расплавов на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl.

Способ введения ионов Ru	T, °C	Коорд. сфера	Коорд. число	Расстояние Ru–Cl, Å
RuO <sub>2</sub> + HCl	550	Ru–Cl	6	2.39
RuO <sub>2</sub> + HCl	600	Ru–Cl	6	2.39
RuO <sub>2</sub> + HCl	650	Ru–Cl	6	2.39
RuO <sub>2</sub> + HCl	700	Ru–Cl	6	2.39
RuO <sub>2</sub> + HCl	заморож. плав	Ru–Cl	6	2.39
Ru + Cl <sub>2</sub>	450	Ru–Cl	6	2.40
Ru + Cl <sub>2</sub>	заморож. плав	Ru–Cl	6	2.38

### Список литературы

1. Llopis J., Tordesillas I.M., Alfayate J.M. // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 623–631.
2. Hussey C.L., Barnard P.A., Sun I.W. // J.Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 2590–2594.



УДК 541.13

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

А.С. Воробьёв<sup>1\*</sup>, А.Е. Галашев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

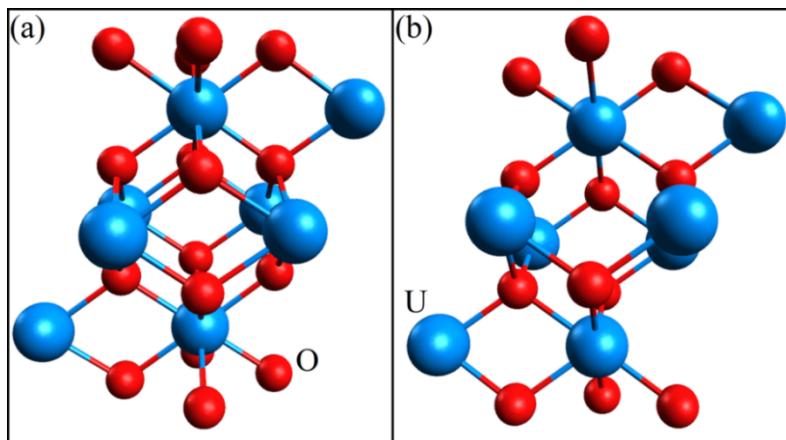
\*e-mail: vorobev@ihte.ru

Эксплуатация водяных ядерных реакторов ведёт к накоплению отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Переработку отработавшего топлива с получением металлического топлива, которое можно использовать в ядерном реакторе на быстрых нейтронах, можно осуществлять с помощью пирообработки [1]. Электропроводность – физическое свойство, которое определяется электронной структурой, имеет с ней обратную связь и влияет на образование новой фазы. Электропроводность ОЯТ изменяется в ходе пиропереработки, изменяя скорость этого процесса. Восстановление диоксида урана до металлического урана напрямую связано с удалением кислорода из системы [2].

Цель настоящей работы – исследование изменения структурных, энергетических и электронных свойств бездефектного (соединение  $\text{UO}_2$ ) и дефектного (соединение  $\text{UO}_2$  с кислородными вакансиями) диоксида урана в присутствии замещающих металлических легирующих добавок (серебра, золота, платины, палладия) или плутония.

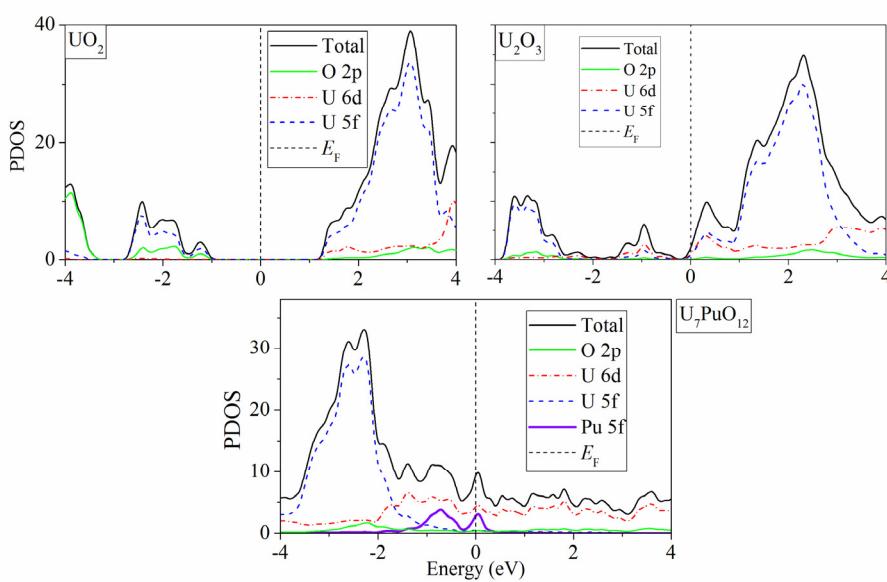
Расчеты проводились с использованием программного пакета Siesta [3]. В работе исследовано восстановление диоксида урана, а также влияние присутствия плутония и благородных металлов (серебра, золота, платины и палладия) на структурные, энергетические и электронные свойства оксидов урана. Диоксид урана задавался путем объединения урановой ГЦК-суперячейки  $2\times 2\times 2$  (8 атомов урана) и двух кубических кислородных решеток (16 атомов кислорода). Структура диоксида урана после геометрической оптимизации представлена на рисунке 1а. Для моделирования восстановления диоксида урана из суперячейки были удалены два и четыре атома кислорода; то есть рассматривались системы, содержащие 14 и 12 атомов кислорода. На рис. 1б показана структура диоксида урана, содержащего 8 атомов урана и 12 атомов кислорода, после геометрической оптимизации. Введение плутония и атомов благородных металлов осуществлялось путём замены атома урана U в урановой ГЦК-суперячейке  $2\times 2\times 2$ . Так, например, рассматривались системы, полученные на основе диоксида урана с соотношением  $\text{Me}/\text{U} 1:7$  (1 атом плутония на 7 атомов урана). Моделирование проводилось в приближении LDA+U [4] со значениями параметров  $U_{\text{eff}}$  и  $J_{\text{eff}}$  для атомов урана 4.5 и 0.5 эВ, а для атомов плутония – 10 и

0 эВ, соответственно. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше  $10^{-3}$  эВ. Плотность трехмерной сетки, используемой для расчета плотности электронов, задавалась с использованием энергии отсечки 550 Ry. Зона Бриллюэна задавалась методом Монкхорста-Пака [5] с использованием  $5 \times 5 \times 5$  k-точек.



**Рисунок 1.** Структура (а) идеального и (б) дефектного диоксида урана после геометрической оптимизации.

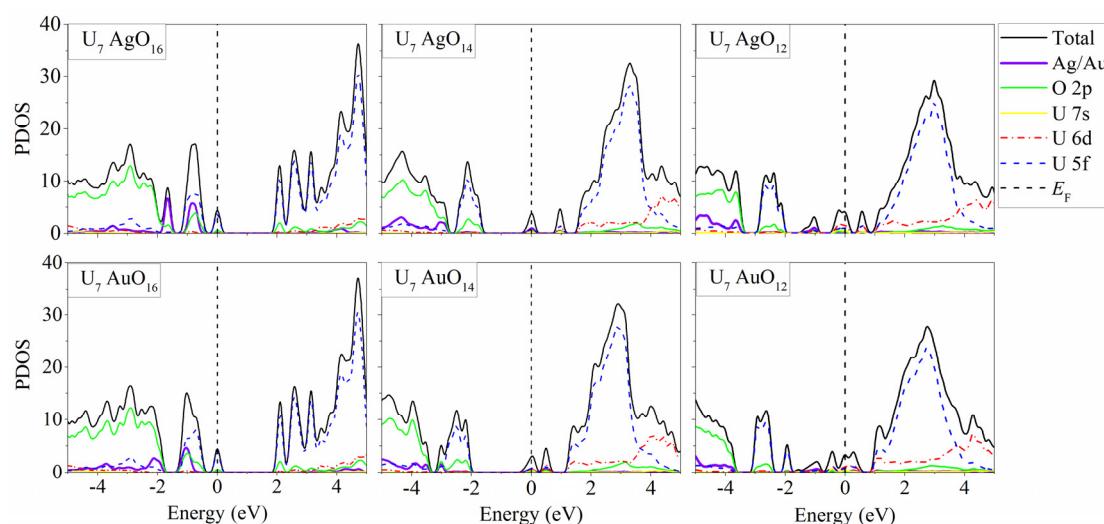
На рисунке 2 представлена парциальная плотность электронных состояний систем UO<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и U<sub>7</sub>PuO<sub>12</sub>. Видно, что проводящие свойства в гипотетическом соединении U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возникают за счет взаимодействия d- и f-орбиталей урана с p-орбиталями кислорода. В то же время согласно спектру электронных состояний U<sub>7</sub>PuO<sub>12</sub> проводимость возникает за счет взаимодействия 6d-орбиталей урана с 5f-орбиталями плутония.



**Рисунок 2.** Парциальные спектры электронных состояний, полученные для соединений UO<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и U<sub>7</sub>PuO<sub>12</sub>.

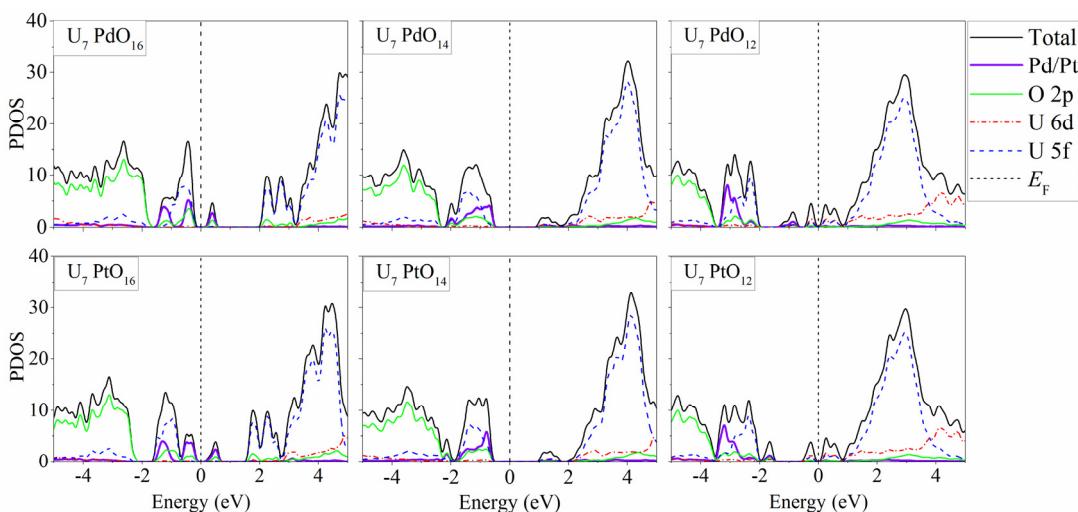


На рисунке 3 представлены парциальные спектры электронных состояний соединений  $U_7AgO_x$  и  $U_7AuO_x$ , где  $x = 12, 14, 16$ . Замена атомов урана атомами серебра или золота в диоксиде урана в соотношении 1 к 7 приводит к переходу соединения в проводящее состояние. Появление проводимости связано с взаимодействием 2р-орбиталей кислорода с 5f-орбиталами урана. При удалении двух и четырех атомов кислорода из системы  $U_7AuO_{16}$  электронные свойства не изменяются, т.е. система остается проводником.



**Рисунок 3.** Парциальные спектры электронных состояний, полученные для соединений  $U_7AgO_x$  и  $U_7AuO_x$ .

На рисунке 4 показаны парциальные спектры электронных состояний соединений  $U_7PdO_x$  и  $U_7PtO_x$ , где  $x = 12, 14, 16$ . Все представленные соединения являются полупроводниками. Замена атома урана на атом палладия или платины в соединении  $UO_2$  приводит к сужению запрещенной зоны с 2.23 до 0.252 и 0.221 эВ соответственно. Удаление двух атомов кислорода, т.е. переход к системам  $U_7PdO_{14}$  и  $U_7PtO_{14}$ , увеличивает ширину запрещенной зоны до 1.491 и 1.407 эВ соответственно. Дальнейший переход к соединениям  $U_7PdO_{12}$  и  $U_7PtO_{12}$  приводит к сужению запрещенной зоны до 0.044 и 0.028 эВ, соответственно. Столь малая ширина запрещенной зоны должна позволять электронам перепрыгивать из валентной зоны в зону проводимости при температурах выше 0 К.



**Рисунок 4.** Парциальные спектры электронных состояний, полученные для соединений  $\text{U}_7\text{PdO}_x$  и  $\text{U}_7\text{PtO}_x$ .

Возможны два различных пути восстановления  $\text{UO}_2$  [6]. Этими путями являются прямое восстановление и электрохимическое восстановление. Прямое восстановление интерпретируется как катодный процесс, в котором диоксид урана приобретает 4 электрона, что приводит к восстановлению до металлического урана и высвобождению двух ионов кислорода. Электрохимическое восстановление происходит за счет химической реакции  $\text{UO}_2$  с металлическим литием. Оба этих катодных процесса возникают из-за близости напряжений разложения оксидаактинидов и  $\text{Li}_2\text{O}$  [7]. Механизм прямого восстановления начинает реализовываться при появлении проводящей фазы на границе вещества с расплавом. В отсутствие благородных металлов удаление кислорода в восстановливаемой оксидной системе приводит к сужению запрещенной зоны. При соотношении атомов урана и кислорода 2 к 3 происходит переход в проводящее состояние. Проведенные в данной работе расчеты показывают, что появления проводимости можно добиться за счет замены атомов урана в  $\text{UO}_x$  на атомы золота или серебра, что должно ускорить процесс восстановления оксидов урана до металла.

### Список литературы

1. Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Salyulev A.B., et al // At Energy. 2021. V. 131. № 2. P. 77–82.
2. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Zaikov Y.P. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286 P. 121278.
3. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., et al // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14 P. 2745.
4. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., et al // Phys. Rev. B. 1998. V. 57 P. 1505.
5. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
6. Choi E.-Y., Jeong S.M. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2015. V. 25. № 6. P. 572–582.
7. Xiao W., Wang D. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 10. P. 3215.



УДК 541.13

## **РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА СНУП ОЯТ МЕТОДОМ ДСК**

Л.В. Гёзалиян<sup>1\*</sup>, А.В. Родин<sup>1</sup>, В.А. Ковров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия

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

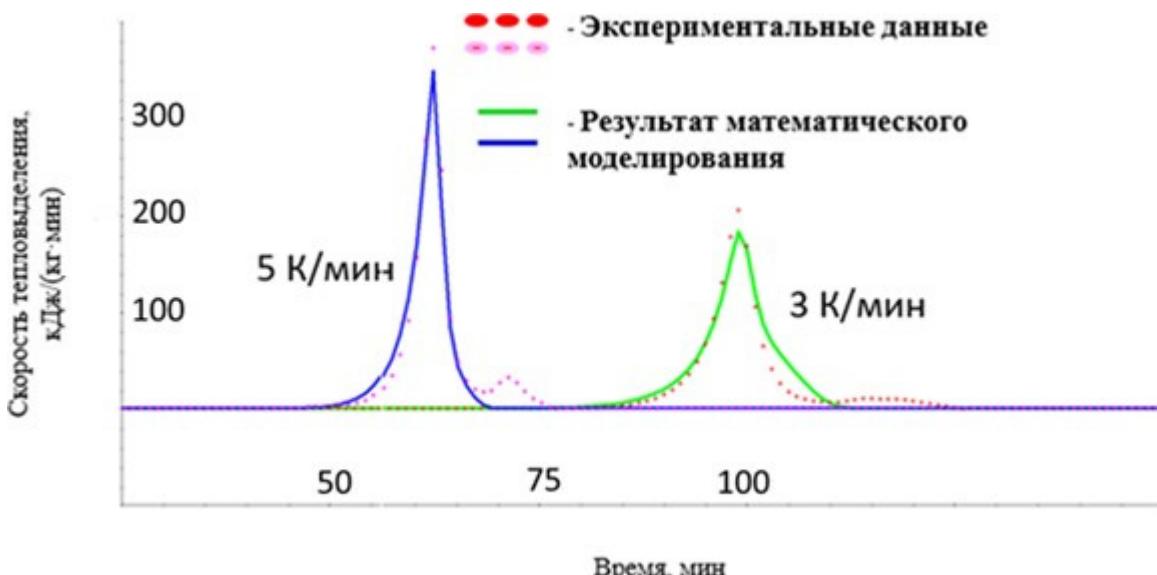
\*e-mail: gezalyan@secnrs.ru

На новых объектах ядерного топливного цикла, предназначенных для переработки отработавшего ядерного топлива, планируют использовать вещества, показатели опасности которых изучены не в полной мере. Одними из таких веществ являются потенциально пожароизрывоопасные горючие материалы, образующиеся при переработке смешанного нитридного уран-плутониевого топлива пирохимическим способом. Основным из показателей пожароизрывоопасности является температура самовоспламенения материала, однако существующие стандартные методы для ее определения, не применимы к радиоактивным средам [1]. В этой связи, были разработаны рекомендации [2] по определению температуры самовоспламенения радиоактивных твердых веществ и материалов, при использовании метода дифференциальномассканирующей калориметрии (ДСК). Метод ДСК позволил получить математическую модель химического процесса окисления, используя при этом микроколичества веществ. Полученные рекомендации и тестирование метода ДСК на доступных и безопасных материалах позволили продолжить исследования и получить показатели пожароизрывоопасности для модельных продуктов пирохимического передела.

В качестве модельных продуктов были выбраны макрокомпоненты операций пирохимического передела, а именно образцы имитирующие продукты: высокотемпературной обработки (ВТО) на основе полуторного нитрида урана ( $U_2N_3$ ) и нитрида урана (UN); «металлизации» на основе металлического урана, полученного путем электрохимического восстановления таблеток  $UO_2$ ; электрохимического рафинирования в виде катодных кристаллических осадков металлического урана, очищенных от хлоридного электролита. Изготовление данных продуктов, а также экспериментальная часть исследований были проведены в ИВТЭ УрО РАН. Дальнейшая обработка полученных данных была проведена в ФБУ «НТЦ ЯРБ».

Исследования продуктов проводили при помощи прибора ZCT-A в аргон-кислородной смеси и воздухе в температурном диапазоне до 900 °C. Для каждого из рассмотренных продуктов была предложена кинетическая модель реакции окисления в атмосфере воздуха и смеси Ar + 5 % O<sub>2</sub> (Рисунок 1). При оценке параметров кинетического уравнения окисления, математический вес точек,

образовывающих кривую начала процесса окисления, оценивался выше, так как при определении температуры самовоспламенения именно начало процесса окисления наиболее значимо. С использованием кинетических уравнений, расчетным методом были определены температуры самовоспламенения в условиях стандартного теста по ГОСТ.1.12.044-89 [2].



**Рисунок 1.** Скорость тепловыделения при окислении продукта ВТО на основе  $U_2N_3$  (точки: экспериментальные данные, сплошные: описание кинетическим уравнением)

Также была оценена степень влияния объема продукта и наличия дополнительных источников нагрева на самовоспламенение продуктов.

Для продуктов процесса ВТО полученные температуры самовоспламенения составили  $279\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $U_2N_3$ ) и  $288\text{ }^{\circ}\text{C}$  (UN). Для продуктов процесса «металлизации» полученные температуры самовоспламенения составили  $154\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере воздуха и  $167\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере  $\text{Ar} + 5\text{ \% O}_2$ . Для продуктов процесса электролитического рафинирования полученные температуры самовоспламенения составили  $125 - 169\text{ }^{\circ}\text{C}$  в зависимости от условий получения продуктов.

### Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
- Родин А.В., Понизов А.В. // «Методический подход к оценке возможности возникновения теплового взрыва в технологических средах ОЯТЦ на основе математического моделирования»: материалы XI научного семинара Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2023, С. 30.



УДК 620.143

## **ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ Ce, Nd, La НА КОРРОЗИЮ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В LiCl-KCl**

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

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Для реализации технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с использованием расплавленных солей необходимы конструкционные материалы, обладающие химической и механической устойчивостью в этих средах. Сплавы достаточно доступны, обладают приемлемыми механическими и физическими свойствами, легкостью металлообработки. Ограничением применения сплавов в агрессивных высокотемпературных средах является опасность их коррозионного разрушения при контакте с расплавленными солями. Прогнозировать ресурс службы конструкционных материалов можно лишь на основе представлений о механизмах коррозии различных материалов, о влиянии на скорость этого процесса температуры, состава электролита, концентрации примесных компонентов и других факторов.

Сплавы на основе никеля традиционно рассматриваются в качестве кандидатных конструкционных материалов высокотемпературных процессов.

Никель и сплавы на его основе (Хастеллой C-4, “Нихром” (X20H80), “Нитинол” (TH-1K)) выдерживали в эвтектическом расплаве LiCl-KCl и с добавками хлоридов Ce, Nd, La при температуре 500-700°C в инертной атмосфере аргона (таблица 1).

**Таблица 1.** Скорости коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического анализа образцов, выдержанных в солевых расплавах

Образец	Расплав	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> · ч		
		Temperatura, °C		
		500	600	700
Ni	LiCl-KCl	0.064 ± 0.003	0.102 ± 0.005	0.164 ± 0.008
	LiCl-KCl + 1% CeCl <sub>3</sub>	0.060 ± 0.003	—	—
	LiCl-KCl + 5% CeCl <sub>3</sub>	0.069 ± 0.003	0.080 ± 0.004	0.145 ± 0.007
	LiCl-KCl	0.896 ± 0.045	1.182 ± 0.059	1.739 ± 0.087
	LiCl-KCl + 1% CeCl <sub>3</sub>	0.500 ± 0.025	—	—
NiTi	LiCl-KCl + 5% CeCl <sub>3</sub>	0.024 ± 0.001	0.903 ± 0.045	2.146 ± 0.107



Продолжение таблицы 1

NiCr	LiCl–KCl LiCl–KCl + 1% CeCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 5% CeCl <sub>3</sub>	0.149 ± 0.007 0.110 ± 0.006 0.025 ± 0.001	0.429 ± 0.021 — 0.211 ± 0.011	0.808 ± 0.040 — 0.444 ± 0.022
Хастел лой С-4	LiCl–KCl LiCl–KCl + 0.5% CeCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 2% CeCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 0.5% LaCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 2% LaCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 0.5% NdCl <sub>3</sub> LiCl–KCl + 2% NdCl <sub>3</sub>	18.4 ± 0.5 3.9 ± 0.4 2.7 ± 0.3 6.6 ± 0.4 4.4 ± 0.4 3.6 ± 0.3 0.9 ± 0.3	27.6 ± 0.5 7.8 ± 0.5 8.2 ± 0.5 14.3 ± 0.6 12.5 ± 0.6 7.4 ± 0.4 2.3 ± 0.5	33.1 ± 0.4 18.3 ± 0.7 20.3 ± 0.4 22.1 ± 0.5 24.7 ± 0.4 25.1 ± 0.4 29.7 ± 0.5

На поверхности сплава хастеллой С-4 образуются кислородсодержащие соединения сложного состава на основе оксида никеля (II) и оксихлоридов лантаноидов, замедляющие коррозию материала как ингибиторы экранирующего типа. Увеличение концентрации трихлоридов в расплаве не влияет на механизм процесса, т.к. лимитирующими стадиями протекающих процессов является диффузия компонентов сплава из объема зерен к их границе и отвод продуктов в объем расплава. Коррозия материала в лантаноидсодержащих расплавах закономерно возрастает с ростом температуры. С увеличением концентрации соли лантаноида в расплаве защитное действие ингибитора наблюдается только при 500°C. Определены скорости коррозионного разрушения исследуемого конструкционного материала в расплавленной смеси хлоридов лития и калия. Скорость коррозии, определенная химико-аналитическим и гравиметрическим методом, удовлетворительно совпадает.

Установлено, что скорость коррозии увеличивается в следующем ряду: Ni < NiCr < NiTi < хастеллой С-4. Основной причиной коррозии является наличие минорных кислородсодержащих примесей (O<sub>2</sub>) в газовой атмосфере над расплавом и/или в солевом электролите.

Примеси вступают преимущественно в реакции с электроотрицательным компонентом сплава – Ti, Cr, с образованием их оксидов. Введение в расплав трихлорида церия приводит к образованию на поверхности стехиометричного

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



оксихлоридного слоя церия, что в свою очередь снижает скорость коррозии, за счет пассивации поверхности и экранирующего эффекта. При повышении температуры данный эффект наблюдается в значительно меньшей степени. С ростом температуры скорость коррозии значительно увеличивается, а также практически нивелируется пассивирующее влияние в системе хлорида церия, лантана или неодима.



УДК 621.039

## **АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ $\text{LiF-BeF}_2$ (FLiBe)**

Д.А. Золотарев\*, В.И. Маркелов, И.Б. Половов, В.А. Волкович,  
А.В. Абрамов, А.И. Трубченинова, О.И. Ребрин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: d.a.zolotarev@urfu.ru

Ядерная энергетика является неотъемлемой составляющей жизни современного общества и его развития. Достижения в этой отрасли позволяют с уверенностью говорить о технической возможности, экологической и экономической целесообразности замены органического топлива ядерным. Преимущества ядерной энергетики в полной мере могут быть реализованы при совершенствовании существующих и разработке новых безопасных конструкций ядерных реакторов и, что не менее важно, создании оптимальных топливных циклов.

Одной из наиболее перспективных реакторных установок IV поколения является жидкосолевой реактор (ЖСР). Жидкосолевые реакторы-сжигатели трансурановых элементов обладают существенной гибкостью топливного цикла и не нуждаются в изготовлении топливных элементов. Энерговыделение в них не ограничено возможностью теплоотвода внутри активной зоны, что позволяет достигнуть в таких системах высокой плотности потока нейтронов. Возможность непрерывной коррекции состава в жидкой фазе при условии радиационной стойкости последней практически снимает ограничения на выгорание топлива. При этом исключаются многократные фабрикации и рефабрикации топлива, что позволяет упростить инфраструктуру и эксплуатацию замыкающей части ядерного топливного цикла.

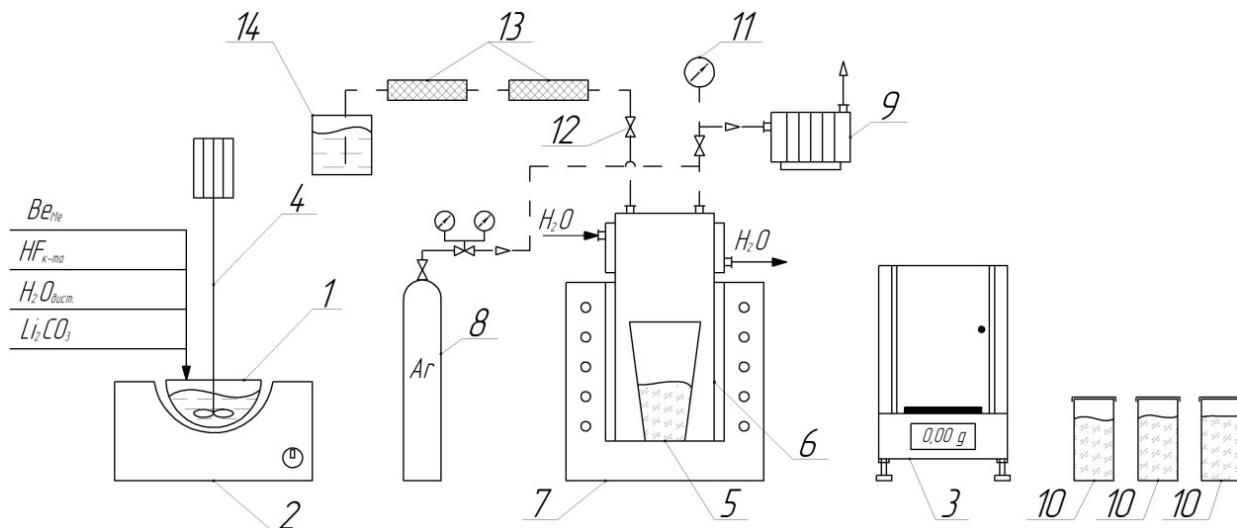
В качестве теплоносителя для ЖСР предлагается использовать расплавы фторидов в силу таких их преимуществ, как высокая теплопроводность, высокая температура кипения, высокая удельная теплоемкость, низкая вязкость, а также высокими коэффициентами разделения актинидов, что определяет безопасность и производительность реактора в целом.

Перспективными кандидатами на роль топливных расплавов рассматриваются фторидные соли состава  $\text{LiF-BeF}_2$  (FLiBe). Существуют различные способы синтеза данной солевой системы [1, 2].

Альтернативным методом получения является синтез из металлического бериллия и карбоната лития. Синтез осуществляют взаимодействием избытка раствора плавиковой кислоты и карбоната лития, после чего вносят металлический бериллий в виде стружки или кускового металла. После окончания реакции смесь сначала выпаривают досуха, а затем сушат под

вакуумом. Данный метод приготовления способствует упрощению за счет снижения количества технологических операций, а использование металлического бериллия в качестве исходного вещества снижает стоимость производства солевой системы.

Принципиальная технологическая блок-схема процесса синтеза солевой системы  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  (FLiBe) представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Технологическая блок-схема процесса синтеза солевой системы  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  (FLiBe): 1 – чаша из стеклоуглерода; 2 – колбонагреватель; 3 – лабораторные весы; 4 – верхнеприводная мешалка с якорем; 5 – стеклоуглеродный тигель; 6 – ретортка; 7 – шахтная печь; 8 – баллон; 9 – вакуумный насос; 10 – приемный контейнер; 11 – мановакуумметр; 12 – вентиль; 13 – колонки с поглотителем  $\text{NaF}$ ; 14 – барботер.

В ходе настоящей работы карбонатная схема получения солевой системы  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  (FLiBe) была апробирована в укрупненном лабораторном масштабе.

Отобраны и проанализированы представительные пробы полученного материала. Элементный состав синтезированной соли представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав приготовленной солевой системы

Элемент	Содержание в полученном материале	
	мас. %	ppm
Li	16.10	–
Be	7.65	–
Fe	0.0020	20



Элемент	Содержание в полученном материале	
	мас. %	ppm
Cr	0.0015	15
Ni	0.0017	17
O	0.0091	91
S	0.0007	7
K	0.0056	56
Ti	0.0028	28
Si	0.0014	14
Al	0.0012	12
Ca	0.0010	10

Анализируя данные аналитического контроля полученной солевой системы LiF-BeF<sub>2</sub> (FLiBe), можно заключить, что материал соответствует техническим требованиям к качеству фторидных систем для ЖСР по содержанию и соотношению макрокомпонентов (лития и бериллия), а также примесных элементов.

#### **Список литературы**

1. *Guoqiang Zong, Zhen-Hua Cui, Xiao-Gang Sun, Ji-Chang Xiao* // Journal of Fluorine Chemistry. 2016. V. 181. P. 30-35.
2. *Meng-ya Xie, Li Li, Ya-ping Ding, Guo-xin Zhang* // Journal of Nuclear Materials. 2017. V. 487. P. 317-322.



УДК 54.062

## КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

А.А. Ившина<sup>1\*</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>, А.В. Абрамов<sup>1</sup>, А.В. Чукин<sup>1</sup>, Д.А. Данилов<sup>1</sup>,  
Д.Г. Лисиенко<sup>1</sup>, О.В. Денисова<sup>1</sup>, О.И. Ребрин<sup>1</sup>, А.В. Панфилов<sup>2</sup>,  
А.В. Коробков<sup>3</sup>, К.В. Скиба<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>АО «ТВЭЛ», Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

\*e-mail: a.a.ivshina@urfu.ru

Расплавленные солевые композиции хлоридов калия и алюминия нашли широкое применение в разных областях технологий. Совокупность физико-химических свойств электролитов на основе системы  $KCl-AlCl_3$ , таких как низкая температура плавления, превосходные характеристики теплопередачи, демократичная стоимость, относительная простота приготовления и др. предоставляют возможность использовать хлоралюминатные расплавы для рафинирования и получения алюминия, гальванотехники, для каталитических превращений органических веществ, а также в качестве экстрагента-носителя для ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния[1-3].

Метод экстрактивной ректификации, характеризующийся высокой производительностью и возможностью экспрессного получения высокочистого тетрахлорида циркония, может быть напрямую использован для получения циркониевой губки ядерной степени чистоты. Данный способ разделения основан на различии давления паров хлоридов циркония и гафния над жидкосолевым экстрагентом, представляющим собой расплавленную смесь хлоридов алюминия и калия. Процесс разделения тетрахлоридов циркония и гафния ведут при контролируемом давлении в непосредственном их контакте с легкоплавким растворителем. В результате экстрактивной ректификации можно добиться получения высокочистого по гафнию циркониевого продукта[4].

Однако, технологический процесс экстрактивной ректификации  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  неизбежно сопровождается изменением соотношения концентраций хлоридов калия и алюминия в хлоралюминатном расплаве, которое спровоцировано испарением хлорида алюминия или гидролизом расплава смеси солей  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  при попадании в атмосферу аппаратов паров воды. Данные процессы приводят к накоплению в расплаве кислородсодержащих соединений, а также повышению скорости коррозии конструкционных материалов и, как следствие, росту содержания примесных компонентов в жидкой фазе и конченом продукте.

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



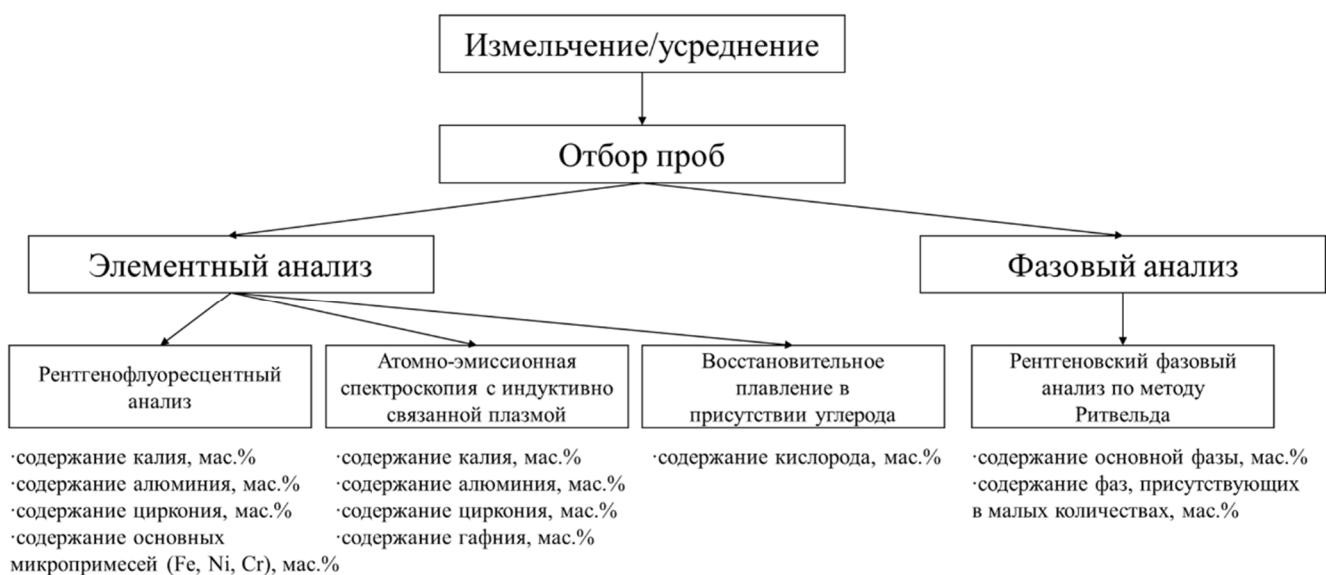
Таким образом, одним из основных критериев пригодности расплавленных солевых систем для применения в той или иной технологии, в частности с целью разделения хлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации, является мольное отношение Al/K. По этим причинам актуальной задачей является разработка комплексной методики определения физико-химических свойств цирконийсодержащих хлоралюминатных расплавов, которая позволит экспрессно и с высокой точностью определять мольное отношение Al/K.

Спектральные способы, например, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой или рентгенофлуоресцентный анализ, позволяют определить общую концентрацию алюминия/циркония в расплаве. Однако, пересчет результатов на сумму хлоридов калия, алюминия и циркония дает значения меньше 100 %. Это связано с тем, что вследствие протекания процессов гидролиза алюминий и цирконий зачастую находятся в электролите частично в форме кислородсодержащих ионов и/или в виде коллоидов оксидных соединений алюминия и/или циркония. Дифрактометрический метод фазового анализа, в свою очередь, определяет количество алюминия/циркония/калия, входящих в состав кристаллических фаз. Определить содержание кислорода в исследуемых хлоралюминатных плавах, и, как следствие, установить форму нахождения конкретных элементов в плаве, можно с помощью съемки ИК-спектра монооксида углерода, полученного в ходе восстановления оксидных форм алюминия и циркония.

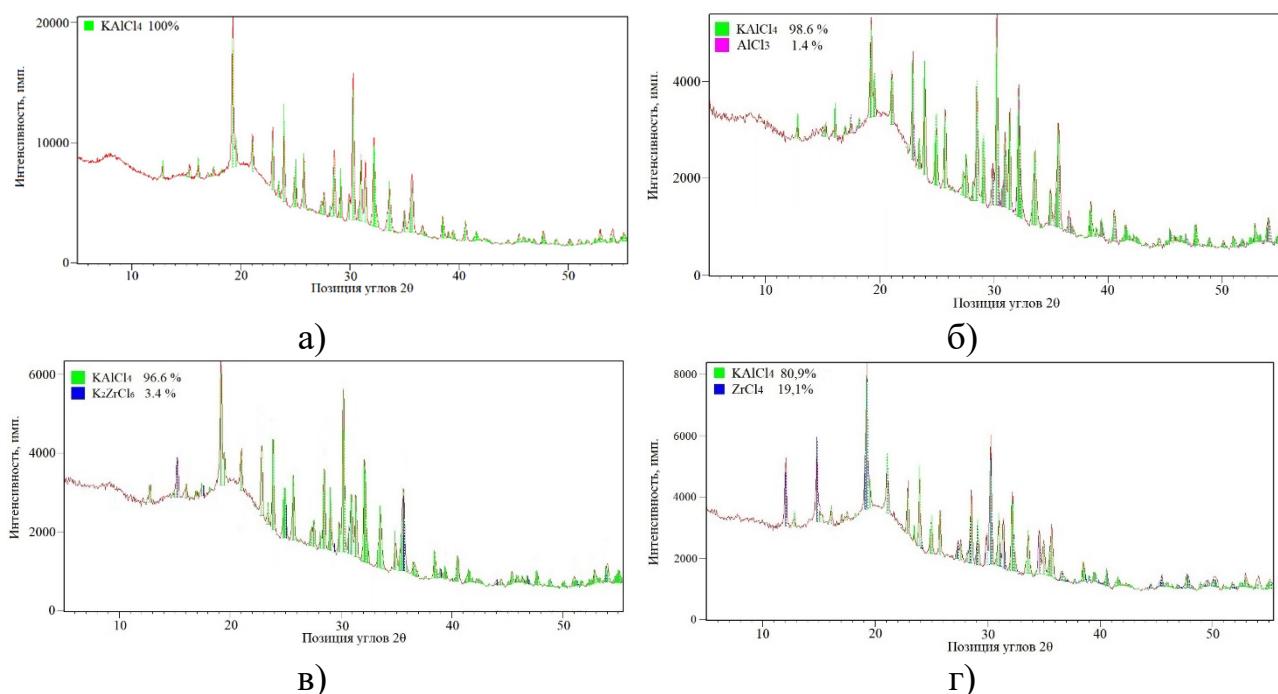
На рисунке 1 представлен алгоритм исследования замороженных хлоралюминатных расплавов. Пробоподготовка исследуемых образцов проводится в перчаточном боксе MBraun Unilab 1200/780 в атмосфере аргона. Для исключения взаимодействия гигроскопичных объектов анализа с атмосферой воздуха при проведении рентгеновского фазового анализа используют нестандартную рентгеновскую кювету, в которую помещают исследуемый образец, отделяя его от воздушной атмосферы специализированной пленкой Polyimide (Kapton). Данная пленка имеет следующие особенности: отсутствие собственной кристаллической структуры, прозрачность для рентгеновского излучения, отсутствие вклада в дифракционную картину в малых углах дифракции[5].

Анализ хлоралюминатных замороженных плавов показал, что основной кристаллической фазой исследуемых замороженных хлоралюминатных плавов является тетрахлоралюминат калия —  $KAlCl_4$ . При мольном отношении Al/K больше 1,1 на дифрактометрических кривых наблюдали пики кристаллической фазы хлорида алюминия. Если замороженные хлоралюминатные плавы содержали в своем составе цирконий, то по результатам фазового анализа идентифицировали такие цирконийсодержащие фазы как тетрахлорид циркония ( $ZrCl_4$ ) и гексахлорцирконат калия ( $K_2ZrCl_6$ ) в зависимости от мольного отношения Al/K. Типичные дифрактограммы замороженных хлоралюминатных плавов представлены на рисунках 2а-2г.

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



**Рисунок 1.** Алгоритм исследования замороженных хлоралюминатных плавов.



**Рисунок 2.** Дифрактометрические профили исследуемых многокомпонентных солевых систем: а) при мольном отношении Al/K от 1 до 1,1; б) при мольном отношении Al/K больше 1,1; в) при мольном отношении Al/K от 1 до 1,1 и наличии циркония; г) при мольном отношении Al/K больше 1,1 и наличии циркония.

Недостаток хлорида алюминия в системе способствует взаимодействию избыточного хлорида калия и тетрахлорида циркония с образованием

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



гексахлорцирконата калия. Влияние мольного отношения Al/K на фазовый состав замороженных плавов характеризуется уравнениями 1-2:



Однако, при сопоставлении результатов фазового и элементного анализов, было обнаружено, что в части проб цирконий не был количественно связан в соединения с кристаллическим типом связи, т.е. часть циркония в плавах находилась в аморфном виде. В аморфных соединениях цирконий связан с ионами кислорода и хлора в соединение с наиболее вероятной молекулярной формулой  $ZrOCl_2$  или его производные. Наиболее вероятным фактором образования кислородсодержащих соединений в гигроскопичной солевой системе  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  выступает гидролиз, степень которого можно оценить по содержанию в исследуемых пробах кислорода, для оценки которого можно использовать метод восстановительного плавления в присутствии углерода[6].

Таким образом, создание комплексной аналитической методики, включающей внедрение контроля фазового состава солевых композиций совместно с элементным анализом и определение содержания в них кислорода, позволяет качественно оценивать состав расплавленных солевых смесей и тем самым повышать эффективность технологических процессов на всех этапах разделения циркония и гафния методом экстрактивной ректификации, начиная от синтеза исходных веществ для приготовления расплавов и заканчивая получением готового продукта.

## Список литературы

1. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. // Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993.
2. Wang C., Creuziger A., Stafford G., Hussey C.L. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. H1186.
3. Wu J., Xie P., Hao W., Lu D., Qi Y., Mi Y. // Front. Chem. 2022. V. 10:
4. Xu L., Xiao Y., Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 21-28.
5. Ивишина А.А., Чукин А.В., Денисова О.В., Половов И.Б., Ребрин О.И. // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022. [Электронный ресурс]: тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина, Екатеринбург, 2022 г, С. 718-719.
6. Kartashova E.S., Danilov D.A., Polovov I.B. Development of oxygen determining method in mixture of lithium and beryllium fluorides by carrier gas hot extraction. AIP Conf. Proc. 10, 2022, 2466 (1): 050016.



УДК 620.193.4

## **ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ AISI 316L**

Ю.В. Лапин<sup>1,2\*</sup>, О.А. Голосов<sup>1</sup>, С.С. Хвостов<sup>1</sup>, О.И. Ребрин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия

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

Екатеринбург, Россия

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

Для предотвращения радиационного загрязнения окружающей среды радионуклидами после аварии на АЭС «Фукусима-Дайити» практически сразу производилась очистка воды с использованием установок с сорбционными колоннами KURION и SARRY [1]. В качестве сорбента был использован цеолит (клиноптиолит). В результате чего на протяжении всего времени после аварии образовывались значительные объемы вторичных радиоактивных отходов в виде отработавших цеолитов и прочих сорбционных материалов, размещенных в сорбционных колонах. Из-за особенностей конструкции данных сорбционных колонн и наличия коррозионной среды существует опасность выхода из строя установок вследствие протекания локальных коррозионных процессов.

К таким локальным коррозионным поражениям, прежде всего, относят питтинговую коррозию, а также наиболее опасную для стали AISI 316L в морской воде и водных средах, содержащих хлор-ионы – щелевую коррозию. Особенностью щелевой коррозии является протекание коррозионных процессов в щелях, образованных как конструктивно (соединения типа металл-металл, металл-неметалл), так и вследствие наличия дефектов на поверхности металла (трещины, сварной шов), при этом раствор в щели отличается большей агрессивностью, нежели основная среда.

Традиционными методами определения этих показателей щелевой и питтинговой коррозии является сравнение фотоснимков поверхности образцов со стандартными картами, гравиметрические измерения изменения массы образцов и измерения глубины локальных очагов коррозии с использованием механического индикатора с передвижным игольчатым щупом или на поперечных металлографических шлифах [2]. Первые два метода являются малоинформационными, а два последних – очень трудоемкими. Учитывая данные факторы коррозионных исследований, возникает необходимость в экспрессном и информативном измерении коррозионного повреждения металла.

Для контроля материалов после коррозионных испытаний в данной работе предложено использовать конфокальную лазерную микроскопию, которая представляет собой разновидность оптической микроскопии. Конфокальное микроскопическое изображение, получаемое путем отраженного света лазерного



луча, освещдающего образец только сфокусированной зоны на поверхности образца. Так как лазерная конфокальная оптическая система имеет чрезвычайно малую глубину фокуса, это изображение используется для измерения высоты образца, что позволяет получать размеры коррозионных повреждений.

Для проведения коррозионных испытаний и исследований питтинговой коррозии выбраны образцы из стали AISI 316L (таблица 1) в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.905-2007 [3] в виде прямоугольной пластины с размерами 50x20x3 мм.

Выбор формы образцов для ускоренных коррозионных испытаний на щелевую коррозию в условиях контакта металл-неметалл был обусловлен требованиями стандарта ASTM G78-01 [4]. Согласно этому стандарту образцы исследуемой стали изготовлены в виде пластин размером 30x30x3 мм, как обеспечивающие одинаковую толщину с остальными типами, описанных выше образцов. Использовалась контактная пара типа «металл-неметалл», в которой в качестве металла служили образцы стали размером 30x30x3 мм, а в качестве неметалла - фторопласт Ф-4 в виде корончатой втулки диаметром 20 мм с 12 щелеобразователями.

**Таблица 1. Химический состав стали AISI 316L.**

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	S	Si	остальное
68.297	17.241	9.925	1.980	1.266	0.022	0.502	0.768

В настоящей работе проведена оценка возможности применения конфокальной лазерной микроскопии для определения параметров щелевой и питтинговой коррозии АХН стали AISI 316L после коррозионных испытаний длительностью до ~4200 часов при 25 и 70 °C в агрессивной водной среде, имитирующей морскую, с содержанием хлор-ионов ~100, ~10000 и ~29000 ppm при отсутствии и наличии смешанного ионизирующего  $\beta,\gamma$ -излучения с мощностью поглощенной дозы  $4.9 \cdot 10^{-2}$  Гр/с.

В работе приведено описание методики проведения исследований по определению параметров щелевой и питтинговой коррозии с использованием конфокального лазерного измерительного микроскопа LEXT OLS5000, представлены экспериментальные данные о глубине и размерах очагов щелевой коррозии в виде графических зависимостей от времени испытаний и содержания хлор-ионов в воде.

*Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) № NSU 52-76 от 18.11.2020 по реализации проекта «Выход из эксплуатации и обращение с загрязненной водой (НИОКР в области переработки и захоронения твердых РАО (исследования*



технологии оценки целостности контейнеров во время хранения высокоактивных твердых РАО)).

## Список литературы

1. Доклад на АЭС «Фукусима-Дайити»: Доклад Генерального директора. – GC(59)/14. – Вена: МАГАТЭ, 2015. – 264 с.
2. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.
3. ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
4. ASTM G 78-01. Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments.



УДК 621.039.5

## АТОМНЫЕ МИКРОРЕАКТОРЫ

Н.И. Логинов\*, А.С. Михеев, Верещагина Т.Н.

АО «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия

\*e-mail: loginov@ippe.ru

В конце 80-х годов двадцатого века, в АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» началась разработка экспериментальной реакторной установки ЭРУ-75 с тепловой мощностью 1200 кВт на основе быстрого реактора с использованием тепловых труб [1]. В первом контуре использовался натрий, во втором – эвтектический сплав натрий-калий. Диапазон рабочих температур 650–750 °C. В качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую предполагалось использовать шесть Стирлинг-генераторов. Рассчитывали на коэффициент полезного действия 25 % и ожидалась электрическая мощность 300 кВт. Был разработан технический проект этой установки, кроме двигателей Стирлинга. Активная зона представляла собой 360 стержневых тепловыделяющих элементов с капиллярно-пористой структурой (кпс) на оболочке и хвостовиках.

Второй контур соединялся с первым межконтурным теплообменником, в котором происходила конденсация натриевого пара первого контура и испарение сплава натрий-калий второго контура. Второй контур отдавал тепло газообразному рабочему телу двигателя Стирлинга. Были отработаны экспериментально все основные элементы установки, но в 90-х годах работа была прекращена и забыта. Только в 2017 году на конференции МАГАТЭ в Екатеринбурге был сделан доклад об этой работе. Схематическое устройство ЭРУ-75 показано на рисунке 1.

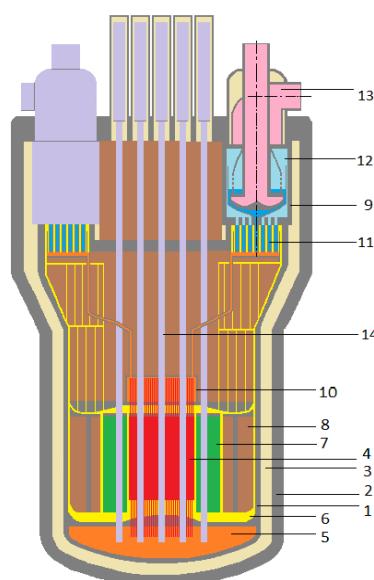


Рисунок 1. Схема ЭРУ-75

После 2000 года в мировой атомной энергетике стали разрабатываться атомные электростанции средней, малой и сверхмалой мощности. Реакторные установки с электрической мощностью менее одного мегаватта получили название микрореакторов.

Актуальность создания микрореакторов, в частности в России, объясняется тем, что в регионах Крайнего Севера существует более 100000 поселений, не имеющих централизованного энергоснабжения. Из них только 580 нуждаются в электрической мощности более 10 МВт, а остальным требуется мощность от 10 до 1000 кВт.

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» имеет опыт разработки создания и испытаний космических ядерных установок с термоэлектрическим и термоэмиссионным преобразованием энергии, с тепловой мощностью в этом диапазоне. Они полностью автономны, управляются дистанционно, но имеют слишком низкий кпд (7%), и короткий продемонстрированный срок службы (1 год).

В 2017-2019 гг. АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» разработал концептуальный проект реакторной установки с тепловой мощностью 100 - 1000 кВт – проект РИФМА (Реактор Испарительный Фотоэлектрический Малой мощности Автономный).

В проекте РИФМА тепловая энергия передаётся из активной зоны высокотемпературными литиевыми тепловыми трубами и преобразуется в электрическую с помощью термофотоэлектрических преобразователей. По литературным данным кпд этих преобразователей может достигать 25%, а в проекте РИФМА ожидается 12-17%.

РИФМА – реактор бассейнового типа с обычной водой атмосферного давления. Его схематическое устройство показано на рисунке 2.

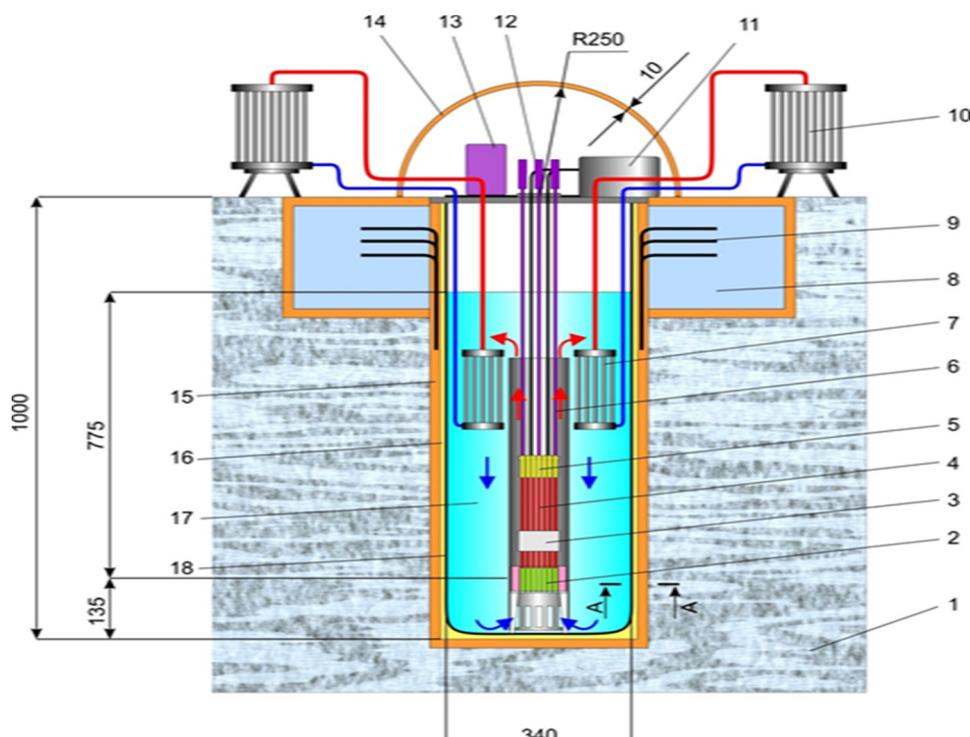
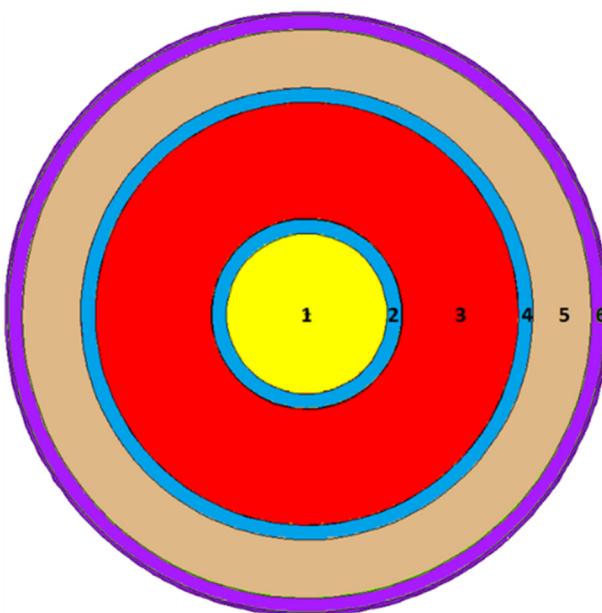


Рисунок 2. Реакторная установка РИФМА.



Реактор размещён в бетонной шахте диаметром около 3,5 метров и глубиной 10 метров, заполненной водой на 9 метров, выполняющей функцию радиационной защиты. Активная зона (2) выполнена в виде отдельных модулей (4), содержащих тепловыделяющие элементы, радиационную защиту (3) тепловые трубы (4) и термофотоэлектрические (ТФЭП) преобразователи (5). Охлаждение фотоэлементов осуществляется естественной конвекцией воды и теплообменниками (7) передающими тепло к воздушным радиаторам (10). Разработан также вариант отвода непреобразованного тепла непосредственно от ТФЭП с помощью низкотемпературных тепловых труб, например, с ацетоном, передающих тепло к воздушным радиаторам.

Разработано три варианта исполнения активной зоны, один из которых представлен на рисунке 3. В центре модуля расположена молибденовая тепловая труба (2), содержащая жидкий и парообразный литий (1). Вокруг тепловой трубы расположено ядерное топливо (3) в молибденовой оболочке (4) и экрано-вакуумная изоляция (5), предотвращающая утечки тепла через корпус модуля (6) в воду бассейна. Температура пара лития 1225 °C, топлива – 1250 °C.

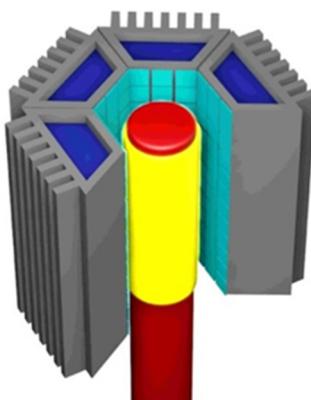


**Рисунок 3.** Поперечное сечение модуля активной зоны.

Длина тепловой трубы около 3 метров, диаметр 13 мм, наружный диаметр корпуса модуля 41 мм. Тепловая труба переносит в зону конденсации 2 кВт тепла при температуре 1200 °C и излучает его на ТФЭП, расположенные вокруг неё, как показано на рисунке 4. Рабочая температура ТФЭП должна быть не выше 60°C. Поскольку средняя температура воздуха в Арктике летом + 5°C, а зимой – минус 40°C, то обеспечить необходимую температуру вполне реально.



Термофотоэлектрические преобразователи предполагается выполнить в виде батареи элементов GaSb, которые в диапазоне длин волн излучения 0,4-1,8 мкм (1100-1300 °С) могут обеспечить кпд 12-17%. Технология производства таких элементов известна. Физико-технический институт им. А.М. Иоффе изготавливает их в единичных экземплярах. Зарубежные фирмы, в частности JX Crystals производят и продаёт их в массовом количестве.



**Рисунок 4.** Вариант конструкции ТФЭП.

В настоящее время в ГНЦ РФ-ФЭИ начато изготовление демонстрационного электрообогреваемого модуля. Изготавливается молибден-литиевая тепловая труба, создана установка, обеспечивающая технологию заполнения тепловых труб литием высокой чистоты, и установка для их испытаний.

Проект РИФМА защищён четырьмя российскими патентами, принадлежащими ГНЦ РФ-ФЭИ [2-4]. Кроме того, получено 14 зарубежных патентов. После опубликования первой российской патентной заявки (2018 г.) появились заявки на аналогичные изобретения в Китае и США. Следует ожидать в ближайшие годы появления в мире атомных микрореакторов с термофотоэлектрическим преобразованием энергии, которые будут представителями четвёртого поколения ядерных энергетических установок.

## Список литературы

1. Логинов Н.И., Михеев А.С., Верещагина Т.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы, 2021, вып. 3. С. 158–164.
2. Логинов Н.И., Пышко А.П., Михеев А.С., Денежкин И.А. Пат. 2650885 (Россия). 2018.
3. Логинов Н.И., Кротов А.Д., Михеев А.С. Пат. 2660942 (Россия). 2018.
4. Логинов Н.И., Литвинов В.В., Кротов А.Д., Пат. 2680250 (Россия). 2019.
5. Логинов Н.И., Кротов А.Д., Михеев А.С., Пат. 2687288 (Россия). 2019.



УДК 621.039.73

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА МОНОНИТРИДА УРАНА АРГОНОКИСЛОРОДНЫМИ СМЕСЯМИ**

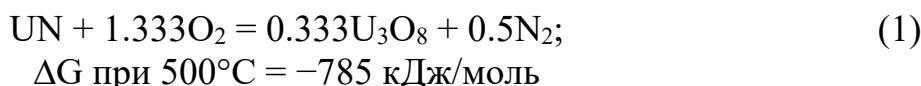
М.В. Мазанников\*, А.М. Потапов, И.В. Корзун, А.П. Тарутин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: mazannikov@ihte.ru

Головной операцией пирохимической схемы переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) может стать его высокотемпературная обработка (ВТО) окислительными газовыми смесями [1]. Основные задачи ВТО это – отделение топлива от фрагментов оболочки ТВЭЛа, удаление максимально возможного количества летучих продуктов деления (ПД) и перевод нитридов актинидов и ПД в оксиды.

Основным компонентом нитридного ОЯТ является мононитрид урана UN. Его окисление протекает по реакции (1) и сопровождается значительным тепловыделением ( $\Delta H = -891$  кДж/моль при 500°C [2]):



Также при окислении увеличивается масса топлива на 11.3% и изменяется кристаллическая решетка (с ГЦК на ОЦК), что сопровождается увеличением объема топлива на 90%.

Целью работы было экспериментальное изучение процесса окисления UN при различных концентрациях кислорода в составе газовой смеси и при различной крупности частиц мононитрида урана.

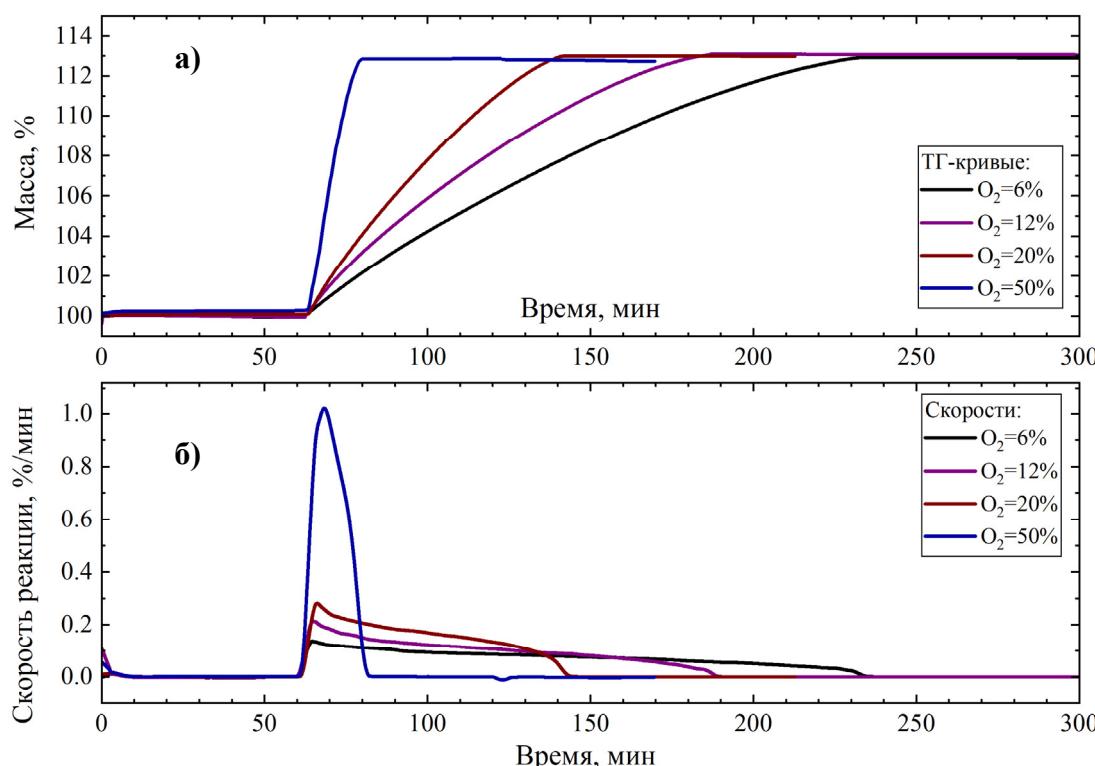
Для исследований использовали мононитрид урана полученный карбонатическим синтезом с плотностью ~70% от теоретической. В качестве газа окислителя использовали аргонокислородную смесь с объемной концентрацией кислорода от 6 до 50%. Процесс окисления исследовали при помощи термогравиметрического анализа и метода дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе фирмы Netzsch Jupiter F5.

Образцы UN массой 0.7–1.1 г размещали в алюндовом тигле в аппарате и нагревали в токе аргона до температуры 500°C. Затем в рабочее пространство аппарата подавали кислород, для получения смеси с необходимой концентрацией окислителя. Были изучены смеси аргона с объемным содержанием кислорода 6, 12, 20 и 50%. Зависимости изменения массы образцов от времени представлены на рисунке 1а. На рисунке 1б приведены ДТГ кривые, которые характеризуют скорость изменения массы образцов.

Как видно из рисунка 1б окисление UN кислородсодержащими смесями с содержанием кислорода меньше 50% протекает с кинетическими затруднениями. После подачи кислорода в первые 5–7 минут достигается максимальная скорость

реакции. Затем скорость реакции уменьшается и для завершения реакции требуется 2.88 часа при концентрации кислорода 6%, 2.13 часа при концентрации кислорода 12%, 1.38 часа при концентрации 20% и при концентрации кислорода 50% реакция заканчивается за 18 минут.

Вероятно, это связано с тем, что образующийся слой  $U_3O_8$  блокирует доступ кислорода к еще непрореагировавшему UN. При концентрации кислорода 50% реакция протекает быстро, практически без диффузационных затруднений.



**Рисунок 1.** ТГ (а) и ДТГ-кривые (б) процесса окисления UN в аргонокислородных смесях разного состава

Для изучения влияния крупности порошка UN на его окисление использовали порошки разной крупности: меньше 50, 50-100, 100-500 и больше 500 мкм. Исходный мононитрид урана перетирали в ступке и рассеивали через лабораторные сита. Порошки массой 15-25 мг загружали в платиновый тигель и в инертном боксе переносили к синхронному термоанализатору.

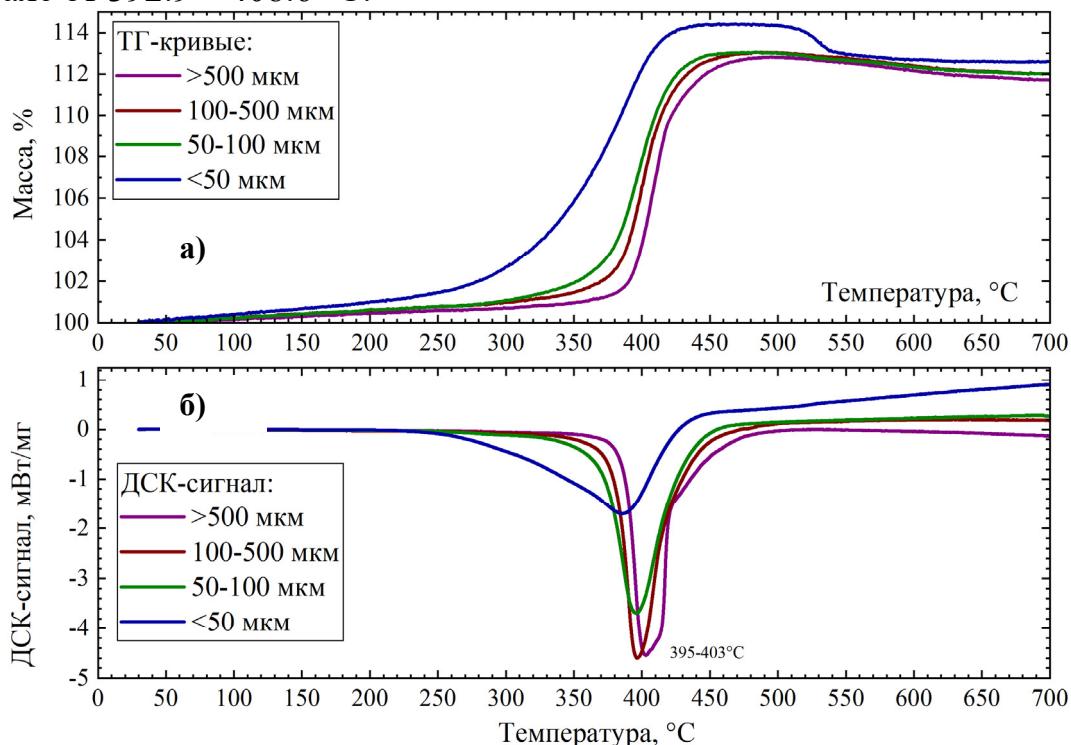
После загрузки тигля аппарат вакуумировали и заполняли газовой смесью Ar + (5%)  $O_2$ . Нагрев происходил от комнатной температуры до 700°C со скоростью 10 К/мин.

ТГ-кривые представлены на рисунке 2а. На рисунке 2б приведены ДСК-сигналы реакций.

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



Найдено, что температура, при которой достигается максимальная скорость реакции увеличивается с уменьшением крупности порошка UN и лежит в интервале от 392.9 – 408.6 °С.



**Рисунок 2.** ТГ-кривые (а) и ДСК-сигналы (б) процесса окисления порошков UN разной крупности аргонокислородной смесью 5% O<sub>2</sub>

За температуру начала реакции принимали точку пересечения двух линий: одна линия является результатом экстраполяции примыкающего к пику участка кривой ДСК в область аномалии; вторая линия является касательной к точке перегиба на соответствующем плече пика. Результаты измерений приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты термического анализа процесса окисления UN разной фракции

Размер частиц, мкм	Температура начала реакции, °C	Температура, при которой достигается макс. скорость реакции, °C	Изменение массы, %
>500	386.6	408.6	+11.69
100-500	380.1	396.9	+12.11
50-100	367.8	395.3	+11.97
<50	296.9	392.9	+12.22



### **Список литературы**

1. Потапов А.М., Мазанников М.В., Зайков Ю.П. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XIX Рос. Конф. Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. С.123-126.
2. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at [www.outotec.com/HSC](http://www.outotec.com/HSC)



УДК 621.039.73

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

В.В. Милютин<sup>1\*</sup>, П.Г. Зеленин<sup>1</sup>, В.М. Бахир<sup>2</sup>, И.В. Козлов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ЗАО «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира»,

Москва, Россия

\*e-mail: vmilyutin@mail.ru

В технологических процессах переработки отработавшего ядерного топлива и очистки жидких радиоактивных отходов используются различные физико-химические методы: сорбционные, экстракционные, осадительные, мембранные, электрохимические и др. Важным преимуществом электрохимических (ЭХ) методов является то, что при их проведении не требуется внесения дополнительных химических реагентов. Кроме того, ЭХ процессы, как правило, проводят при обычных температурах и давлениях, они легко контролируются и регулируются, что обеспечивает их низкую пожаро- и взрывобезопасность.

Важным фактором возможности использования ЭХ методов в радиохимических процессах явилось создание российским предприятием ЗАО «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира» серии проточных диафрагменных электрохимических элементов типа ПЭМ и МБ [1]. Конструкция электрохимических элементов позволяет использовать их в среде сильных кислот, щелочей, окислителей, восстановителей с гарантийным сроком эксплуатации не менее 5 лет. Установки, созданные на основе электрохимических элементов ПЭМ и МБ широко используются на практике для получения газообразного хлора, гипохлорита натрия, для дезинфекции медицинского оборудования, обработки сточных вод и в ряде других областей. Сведения о возможности использования данных электрохимических элементов в радиохимической практике крайне ограничены.

В настоящей работе приведены результаты использования ЭХ методов для решения ряда прикладных задач радиохимических производств: электрохимического окисления (ЭХО) различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, ЭХО гидразина и карбогидразида, электрохимического восстановления (ЭХВ) азотной кислоты.

Эксперименты проводили на лабораторной установке Акватрон-РХ, состоящей из проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06, источника постоянного тока, позволяющего регулировать и поддерживать силу постоянного тока в диапазоне 0–20 А, двух циркуляционных насосов для циркуляции анолита и католита, регулирующих клапанов и емкостей для сбора

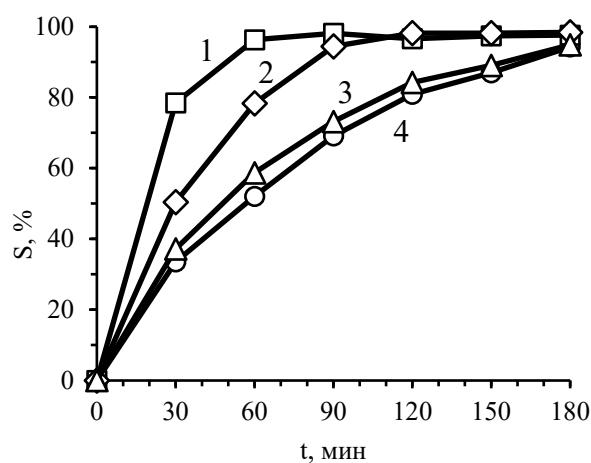


анолита и католита. Модульный элемент МБ-11Е-06 представляет собой две коаксиальные трубы: внешняя диаметром 18 мм является катодом и одновременно корпусом выполнена из полированного титана, внутренняя трубка выполнена из титана с нанесенным покрытием из оксида иридия и является анодом. Катодную и анодную камеру разделяет керамическая мембрана. Установка Акватрон-РХ изготовлена и передана для испытаний ЗАО «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира».

Процесс ЭХО проводили путем непрерывной циркуляции обрабатываемого раствора (анолита) и вспомогательного раствора (католита) через анодную и катодную камеру реактора соответственно. При ЭХВ обрабатываемый раствор пропускали через катодную, а вспомогательный раствор - через анодную камеру реактора. После подачи постоянного напряжения на клеммы катода и анода через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего обрабатываемого раствора и определяли в нем концентрацию соответствующего компонента. По результатам анализов рассчитывали степень деструкции удаляемого компонента ( $S$ ), %, удельное количество электричества ( $Q_{уд}$ ), затраченное на разложение 1 г вещества,  $A \times \mu/g$  и выход по току ( $\mu$ ). Ниже приведены результаты электрохимической деструкции в водных растворах различных органических и неорганических соединений.

## Электрохимическое окисление органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ.

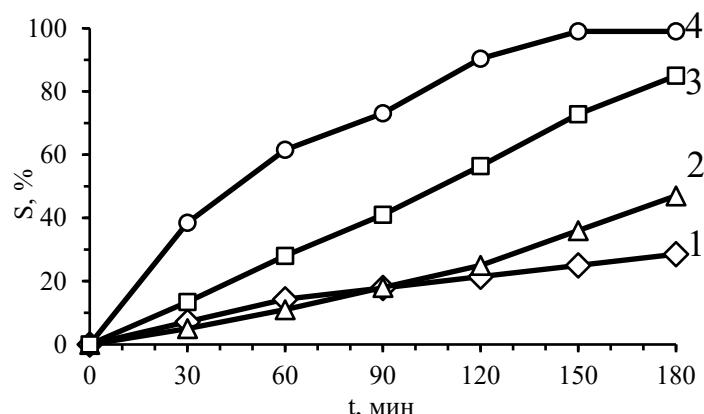
На рис. 1 и 2 приведены соответственно результаты ЭХО комплексообразующих веществ: этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) и поверхностно-активных веществ - анионогенного ПАВ (АПАВ)- додецилбензолсульфоната натрия и неионогенного ПАВ (НПАВ) – вспомогательного вещества ОП-10 в присутствии 1 г/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов и без них.





**Рисунок 1.** Зависимость степени разложения ( $S$ ) ЭДТА (кр.1 и 4) и ДТПА (кр.2 и 3) от времени ЭХО ( $t$ ) в отсутствие хлорид-ионов (кр.1 и 2) и в присутствии 1 г/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов (кр. 3 и 4).

Полученные результаты показали, что метод ЭХО позволяет проводить эффективное окисление различных комплексообразующих и поверхностноактивных веществ. Введение в исходные растворы хлорид-ионов в количестве до 1 г/дм<sup>3</sup> значительно увеличивает скорость ЭХО органических соединений.

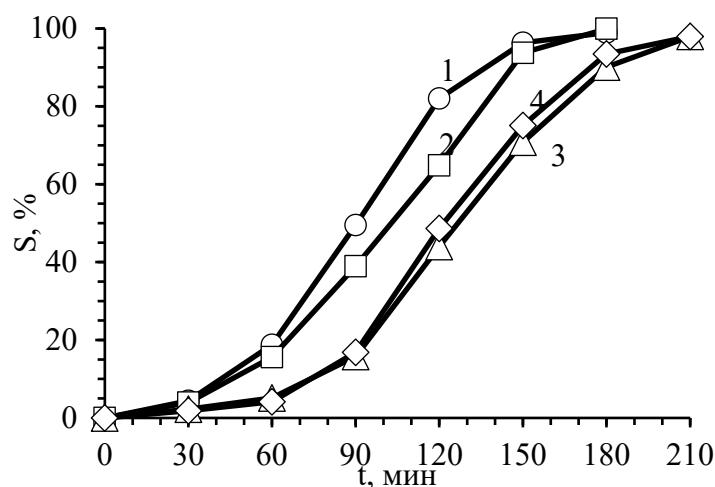


**Рисунок 2.** Зависимость степени разложения ( $S$ ) НПАВ (кр.1 и 4) и АПАВ (кр.2 и 3) от времени ЭХО ( $t$ ) в отсутствие хлорид-ионов (кр.1 и 2) и в присутствии 1 г/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов (кр.3 и 4).

Рассчитанный на основании полученных экспериментальных данных удельный расход электроэнергии для удаления 1 кг ЭДТА, АПАВ и НПАВ составляет 16; 39 и 26 кВт·ч соответственно [2].

#### Электрохимическое окисление гидразина и карбогидразида

На рис. 3 приведены результаты ЭХО гидразина и карбогидразида. Процесс проводили в растворе 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, содержащем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> гидразина или карбогидразида, с добавлением хлорид-ионов в количестве 1 г/дм<sup>3</sup> и без. Сила тока - 4 А, напряжение -2,6–3,3 В.



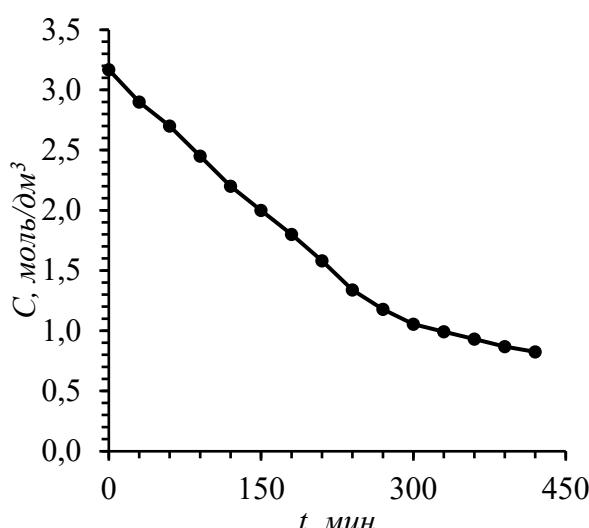


**Рисунок 3.** Зависимость степени окисления ( $S$ ) от времени проведения электрохимического процесса ( $t$ ) окисления: 1 – гидразина без добавления хлорид-ионов; 2 – гидразина с добавлением хлорид-ионов; 3 – карбогидразида без хлорид-ионов; 4 – карбогидразида с хлорид-ионами.

Полученные результаты показали возможность практически полного электрохимического окисления гидразина и карбогидразида в процессе ЭХО [3].

#### Электрохимическое восстановление азотной кислоты

На рис. 4 приведены результаты электрохимического восстановления (ЭХВ) азотной кислоты в модельном растворе рафината Пурекс-процесса.



**Рисунок 4.** Зависимость концентрации азотной кислоты ( $C$ ) в модельном растворе рафината Пурекс-процесса от времени проведения процесса ЭХВ ( $t$ )

Полученные результаты показывают, что в процессе ЭХВ концентрация  $\text{HNO}_3$  снижается с 3 до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> за 7 часов [3].

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что электрохимические методы могут быть успешно использованы для решения ряда важных практических задач радиохимической отрасли.

#### Список литературы

1. Бахир В.М. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология. М: ВИВА-СТАР, 2014.
2. Зеленин П.Г., Милютин В.В., А. Ф. Селиверстов, В.М. Бахир. // Радиохимия. 2022. Т.64, №4. С. 382–388.
3. Милютин В.В., Зеленин П.Г. // Атомная энергия. 2022. Т. 133. С. 41–46.



УДК 621.039.59

## **СЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ УРАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА FLiNaK**

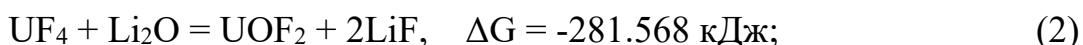
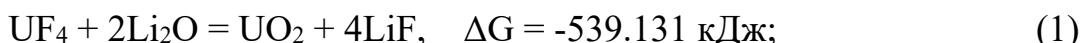
П.Н. Мушников\*, А.Е. Мушникова, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Жидкосолевой ядерный реактор (ЖСР) с топливной солью на основе расплавленной эвтектики LiF-NaF-KF является перспективной установкой для трансмутации минорных актинидов – высокоактивных долгоживущих отходов переработки облученного ядерного топлива. В процессе работы ЖСР в топливной соли накапливаются продукты деления, что обуславливает необходимость переработки расплава: очистки его от продуктов деления (ПД), извлечение и корректировка состава по делящимся материалам (ДМ). Одним из вариантов переработки топливной соли является селективное осаждение ПД и ДМ в виде труднорастворимых соединений, например оксидных [1]. При этом в настоящий момент в литературе присутствуют противоречивые сведения как об образующихся соединениях (оксидах или оксифторидах) при оксидном осаждении [1, 2], так и о селективности данного процесса [1, 3].

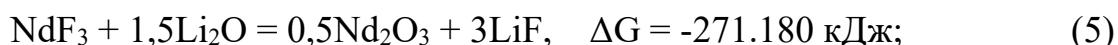
Расплав FLiNaK, содержащий UF<sub>4</sub>, взаимодействует с Li<sub>2</sub>O с образованием UO<sub>2</sub>. Процесс сопровождается изменением цвета расплава с зеленого на прозрачный и появлением мелкодисперсной взвеси коричневого цвета. Ниже представлены возможные реакции и изменения энергии Гиббса для них, рассчитанные для температуры 700 °C:



Образование UO<sub>2</sub> было подтверждено также экспериментально методом рентгенофазового анализа образующегося осадка. Введение 20 % избытка Li<sub>2</sub>O привело к снижению концентрации урана в жидкой фазе расплава до 0,010 мас.% в пересчете на UF<sub>4</sub>. Следует отметить, что достигнутая минимальная концентрация урана значительно ниже экспериментально определенной растворимости диоксида урана в расплаве FLiNaK (0,25 мас.% при 600 °C) [4].

Термодинамическое моделирование при 700 °C указывает на то, что наиболее вероятным продуктом взаимодействия NdF<sub>3</sub> с Li<sub>2</sub>O является NdOF. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может появляться в качестве промежуточного продукта:

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



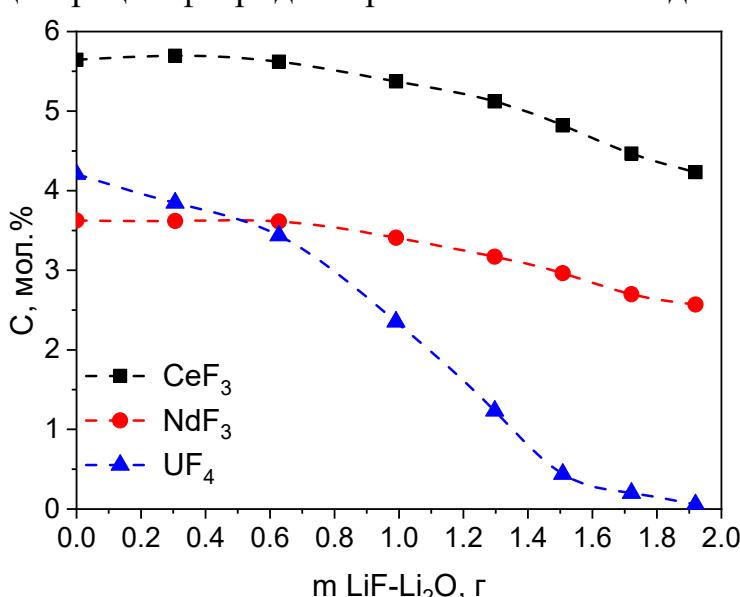
Экспериментально установлено, что в расплаве FLiNaK NdF<sub>3</sub> и CeF<sub>3</sub> взаимодействуют с Li<sub>2</sub>O с образованием крупнокристаллических осадков оксифторидов, фаз оксидов трехвалентных РЗМ не обнаружено. При этом введение избытка Li<sub>2</sub>O относительно стехиометрического приводит к снижению содержания РЗМ в расплаве до 0,020-0,030 мас.%.

В присутствии одновременно и UF<sub>4</sub>, и NdF<sub>3</sub> термодинамически возможно протекание обменной реакции ( $\Delta G = -225,120$  кДж при 700 °C):



Однако экспериментально установлено, что введение в расплав Li<sub>2</sub>O приводит к совместному осаждению как UO<sub>2</sub>, так и NdOF, при этом в течение 8 ч не происходит перераспределение урана и неодима между жидкой и твердой фазами, что свидетельствует о низкой скорости реакции (7). Таким образом, была показана возможность совместного количественного извлечения урана и РЗМ из расплава. Остаточное содержание урана в расплаве в пересчете на UF<sub>4</sub> составило 0,019 мас.%, а NdF<sub>3</sub> – 0,007 мас.%.

Введение в расплав FLiNaK, содержащий UF<sub>4</sub>, CeF<sub>3</sub> и NdF<sub>3</sub>, эквимольного плава LiF-Li<sub>2</sub>O приводит к селективному осаждению диоксида урана: фториды РЗМ начинают вступать в реакцию с Li<sub>2</sub>O только после того, как концентрация урана в расплаве снизится более, чем на 50 %. На рисунке 1 приведены зависимости концентрации фторидов в расплаве от массы добавки (LiF-Li<sub>2</sub>O).



**Рисунок 1.** Изменение концентраций неодима, церия и урана от добавки в расплав эквимольного плава LiF-Li<sub>2</sub>O.



В таблице 1 представлены результаты расчета коэффициентов разделения U/Ce и U/Nd в зависимости от степени извлечения урана. Видно, что с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения урана от церия и неодима.

**Таблица 1.** Расчетные коэффициенты разделения U/PЗМ от степени извлечения урана.

Степень извлечения урана, %	Коэффициент разделения	
	U/Ce	U/Nd
71	3.10	2.99
90	8.18	7.83
95	16.60	15.63
99	56.93	53.83

Таким образом, в отличие от осаждения чистым оксидом лития при использовании эвтектического плава LiF-Li<sub>2</sub>O происходит селективное осаждение урана из расплава в виде диоксида, причем с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения.

## Список литературы

1. Пономарев Л.И., Федоров Ю.С., Мирославов А.Е., Дегтярев А.М. // Ат. энергия. 2016. Т. 121. № 1. С. 51-54
2. Yonezawa S., Jae-Ho K., Takashima M. // Solid State Sci. 2002. V. 4, № 11–12. P. 1481–1485.
3. Мирославов А. Е., Степанова Е. С., Федоров Ю. С., Легин Е. К., Хохлов М. Л, Кольцов В. В., Тютина М. Ю. Пат. 2637256 (Россия). 2017.
4. Peng, H., Shen, M., Zuo, Y., Fu, H., Xie, L. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 51. P. 256-264.



УДК 539.21

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Д.Д. Сеитов<sup>1</sup>, К.А. Некрасов<sup>2\*</sup>, С.С. Пицхелаури<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Республика Казахстан

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

Екатеринбург, Россия

\*e-mail: k.a.nekrasov@urfu.ru

Температуры плавления наноразмерных кристаллов могут существенно понижаться относительно макроскопического предела. Этот эффект экспериментально зарегистрирован, в том числе, и для диоксида урана [1]. При эксплуатации оксидного ядерного топлива понижение температуры плавления может иметь место, например, в структуре глубокого выгорания, характеризующейся размерами зерна 100 – 300 нм [2]. В предыдущих работах эффект понижения температуры плавления наноразмерных кристаллов  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  был получен в рамках молекулярно-динамического (МД) моделирования [3-4].

В работе [5] методом молекулярной динамики была изучена кристаллизация расплавленных капель  $\text{PuO}_2$ , содержащих от 105 до 174 частиц. Температура кристаллизации в работе [5] была равной 1700 К, что на 1300 К ниже по сравнению с экспериментальной оценкой температуры плавления макроскопического  $\text{PuO}_2$ . В настоящей работе существенно увеличены размеры модельных систем. Методом молекулярной динамики изучена кристаллизация изолированных систем  $\text{PuO}_2$ , состоявши[ из 5460, 15960 и 27600 частиц. Взаимодействие ионов описывали набором парных потенциалов MOX-07 [6]. Эффективные заряды ионов плутония и кислорода имели значения  $q_+ = 2.745e$  и  $q_- = -1.3725e$ , соответственно. Сами потенциалы были представлены в форме

$$U_{ij}(R) = K_E \cdot \frac{q_i q_j}{R} + A_{ij} e^{-B_{ij} R} - \frac{C_{ij}}{R^6}, \quad (1)$$

где  $K_E$  – константа закона Кулона. Значения параметров потенциалов (1) приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Параметры потенциалов взаимодействия MOX-07 для  $\text{PuO}_2$  [6].**

Пара частиц	$A_{ij}$ , эВ	$B_{ij}$ , $\text{\AA}^{-1}$	$C_{ij}$ , эВ· $\text{\AA}^6$
O-O	50212	5.5200	74.796
O-Pu	871.79	2.8079	0
Pu-Pu	0	–	0

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



В начале каждого из вычислительных экспериментов модельные системы представляли собой расплав сферической формы. Кристаллизации соответствовали резкие изменения удельных энергии и объёма, приходившихся на молекулу  $\text{PuO}_2$ . Длительности вычислительных экспериментов достигали 1 мкс. При таких временах, максимальная температура кристаллизации расплава из 5460 частиц составила 2528 К, тогда как для систем из 15960 и 27600 частиц это значение увеличилось до 2550 К.

Теоретическое описание кристаллизации  $\text{PuO}_2$  проведено с использованием модели образования и роста расплавленного слоя (the liquid skin nucleation and growth model, LNG [7]), предложенной Р. Р. Ванфлитом и Дж. М. Мочелом (R.R. Vanfleet and J.M. Mochel) в 1995 году. Модель LNG остается актуальной благодаря сравнительной простоте, а также тому, что позволяет с количественной точностью прогнозировать температуры плавления и кристаллизации наноразмерных частиц. В рамках этой модели, изменение свободной энергии Гиббса, связанное с образованием поверхностного расплава, даётся формулой

$$\Delta G = L \cdot N_L \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_{mb}} \right) + \gamma_{SL} A_C + \gamma_{LM} A_L - \gamma_{SM} A_S, \quad (2)$$

где  $L$  – скрытая теплота плавления (на молекулу);  $N_L$  – число молекул в расплавленном (жидком) слое;  $A_C$ ,  $A_L$ ,  $A_S$  – площади поверхности кристаллического ядра, расплавленного слоя и твердого кристалла при  $N_L = 0$ , соответственно;  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LM}$ ,  $\gamma_{SM}$  – удельные энергии Гельмгольца на границах между твердым ( $S$ ), жидким ( $L$ ) слоями и матрицей среды « $M$ »;  $T$  – температура;  $T_{mb}$  – температура плавления объема бесконечного кристалла.

Особенностью модели LNG является то, что поверхностные энергии  $\gamma_{SL}$  и  $\gamma_{LM}$  учитывают эффект частичного упорядочения расплавленного слоя под влиянием границ. Глубина проникновения эффекта упорядочения в расплав регулируется параметром  $\xi_L$ , который в настоящей работе принимали равным постоянной решетки модельных кристаллитов  $\text{PuO}_2$  вблизи плавления ( $\xi_L = 0.556$  нм).

С учётом упорядочения расплава, уравнение (2) принимает вид [7]:

$$\begin{aligned} \Delta G = & L \cdot n_L \cdot V_L \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_\infty} \right) + \alpha \Delta \gamma \cdot \left( A_L - \frac{1}{2\pi\xi_L^2} \int_{(V_L)} \int_{(A_L)} \frac{\exp\{-r/\xi_L\}}{r} dA_L dV_L \right) + \\ & + (1-\alpha) \Delta \gamma \cdot \left( A_C - \frac{1}{2\pi\xi_L^2} \int_{(V_L)} \int_{(A_C)} \frac{\exp\{-r/\xi_L\}}{r} dA_C dV_L \right) + \gamma_{SL} A_C + \gamma_{LM} A_L - \gamma_{SM} A_S. \end{aligned} \quad (3)$$

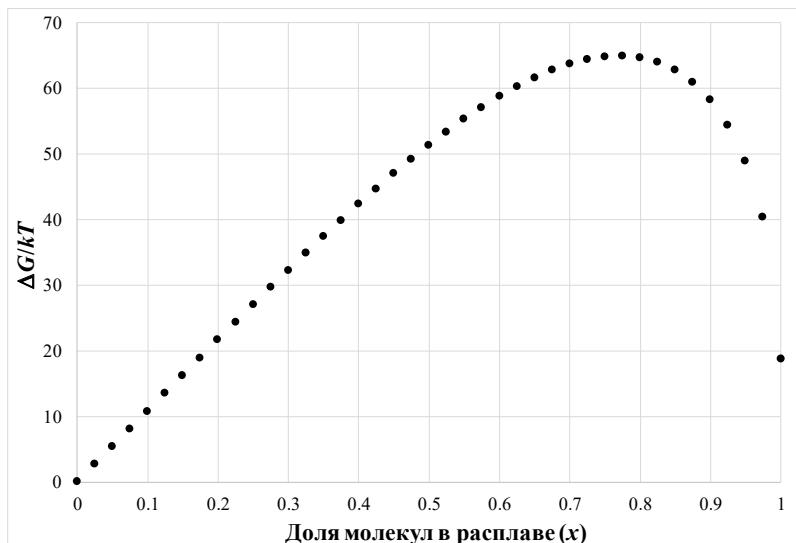


Здесь  $\Delta\gamma = \gamma_{SM} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LM})$ ;  $n_L$  и  $V_L$  — числовая плотность и объем поверхностного расплава; скрытая теплота плавления. Параметр  $\alpha \in [0, 1]$  определяет вклад внешней и внутренней поверхностей расплавленного слоя в его свободную энергию. По аналогии с работой [7], в настоящей работе приняли  $\alpha = 0.3$ . Значения  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LM}$  и  $\gamma_{SM}$  в формуле (3) соответствуют плоским границам сред маcроскопической толщины, с учетом частичного упорядочения расплава на таких границах. Интегрирование ведется по объему расплавленного слоя ( $V_L$ ) и поверхностям раздела фаз ( $A_L$ ,  $A_C$ ), так что результат зависит от формы нанокристалла. В настоящей работе ограничились исследованием устойчивости сферических границ, поскольку поверхности расплав на гранях (111) и ребрах между ними принимал сферическую форму. Использовали аналитическое решение, полученное для сферического случая в работе [7]:

$$\begin{aligned} \Delta G = & L \cdot N_L \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_\infty} \right) + \gamma_{SL} A_C + \gamma_{LM} A_L - \gamma_{SM} A_S + \\ & + 4\pi R_L \cdot \alpha \Delta\gamma \cdot \left( \xi_L + (R_C - \xi_L) \cdot \exp\{-\delta/\xi_L\} + \right. \\ & \left. + (R_C + \xi_L) \cdot \exp\{-(R_L + R_C)/\xi_L\} - (R_L + \xi_L) \cdot \exp\{-2R_L/\xi_L\} \right) + \quad (4) \\ & + 4\pi R_C \cdot (1 - \alpha) \Delta\gamma \cdot \left( -\xi_L + (R_L + \xi_L) \cdot \exp\{-\delta/\xi_L\} - \right. \\ & \left. - (R_L + \xi_L) \cdot \exp\{-(R_L + R_C)/\xi_L\} + (R_C + \xi_L) \cdot \exp\{-2R_C/\xi_L\} \right), \end{aligned}$$

где  $R_C$  и  $R_L$  — радиусы кристаллического ядра и внешней границы поверхностного расплава.

На рисунке 1 показан характерный вид зависимости свободной энергии Гиббса сферического кристаллита от доли молекул в поверхностном расплаве ( $x$ ). Значения  $x = 0$ ,  $x = 1$  описывают твердый кристалл без поверхностного расплава и расплавленную каплю, соответственно. Наличие локального максимума энергии Гиббса между кристаллическим и жидким состояниями на Рисунке 2 означает существование переохлажденного расплава при  $x = 1$ . Кристаллизация требует преодоления потенциального барьера, разделяющего локальные минимумы энергии Гиббса. Критерием начала кристаллизации в настоящей работе считали исчезновение локального минимума в области расплава. Локальный максимум энергии Гиббса при этом смешался к значению  $x = 1$ . Таким образом, требовали нулевой производной  $\Delta G$  по  $x$  при  $x = 1$ .



**Рисунок 1.** Характерная зависимость  $\Delta G$  от доли вещества в расплаве.

В таблице 2 приведены значения параметров модели LNG, позволившие количественно повторить результаты МД-моделирования. При этом, прогнозируемые в рамках LNG температуры кристаллизации оказались крайне чувствительными к высоте потенциальных барьеров, разделяющих расплав и кристаллическую фазу. Для уточнения параметров LNG в дальнейшем актуален молекулярно-динамический расчет энергий активации процесса кристаллизации.

**Таблица 2.** Параметры модели LNG для  $\text{PuO}_2$ , полученные из МД-моделирования в настоящей работе

$L$ , кДж/моль	$L \text{ UO}_2$ , эксп. [8]	$\xi_L$ , Å	$\gamma_{SM}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{LM}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{SL}$ , Дж/м <sup>2</sup>
73.8	$75 \pm 2$	5.56	4.37	3.89	0.369

Авторы благодарят за поддержку Комитет науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, проект AP19174919.

#### Список литературы

1. Cappia F., Jovani-Abril R., Spino J., Luzzi L., Janßen A., Manara D. // Progress in Nuclear Energy. 2014. V. 72. P. 11–16.
2. Rondinella V.V., Wiss T. // Materials Today. 2010. V. 13(12). P. 24–32.
3. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. // Journal of Nuclear Materials. 2012. V. 427(1-3). P. 311–322.
4. Seitov D.D. Pitskhelaury S.S., Nekrasov K.A., Boyarchenkov A.S., Kupryazhkin A.Ya. // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2466. Article 030040.

## Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



5. Nekrasov K.A., Seitov D.D., Boyarchenkova A.S., Gupta S.K., Kupryazhkin A.Ya. // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2220. Article 130002.
6. Potashnikov S.I., Boyarchenkova A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. // Journal of Nuclear Materials. 2011. V. 419. P. 217–225.
7. Vanfleet R.R., Mochel J.M. // Surf. Sci. 1995. V. 341. P. 40–50.
8. Аристова Н.М., Белов Г.В., Морозов И.В., Синева М.А. // ТВТ. 2018. Т. 56(5). С. 677–686.



УДК 620.143

## ИЗМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ КАК СПОСОБ СНИЖЕНИЯ АГРЕССИВНОСТИ СРЕДЫ

Э.А. Карфидов, К.Е. Селиверстов, Е.В. Никитина, И.Д. Филиппов,

Д.О. Романова, А.В. Кузнецова, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Расплавленные фторидные и хлоридные солевые электролиты обладают рядом свойств, которые делают их перспективными для использования в различных технологиях, в качестве рабочей среды для жидкосолевых реакторов (ЖСР), для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), в установках для хранения тепловой энергии. Конструкционные материалы склонны к разрушению в агрессивных галогенидах щелочных металлов. Критически важным для успешной реализации технологий с расплавленными солевыми средами является поиск, разработка и внедрение способов защиты от коррозии в солевых электролитах. Снижение коррозионной активности солевого электролита путем регулирования ОВП расплава посредством введения окислительно-восстановительной пары в расплав с последующим непрерывным поддержанием определенного соотношения окисленной и восстановленной форм в расплаве является одним из возможных методов защиты конструкционных материалов от коррозии.

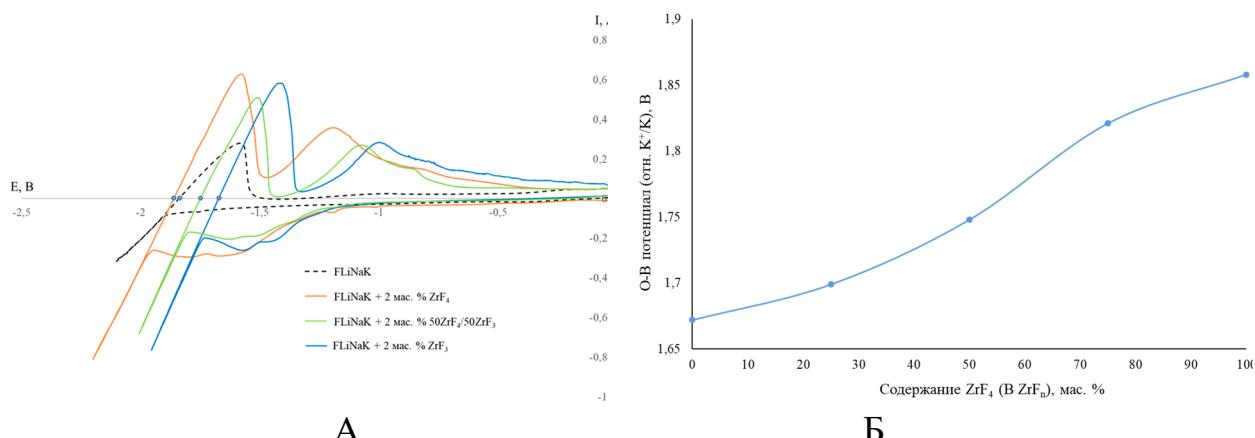
В качестве модельных окислительно – восстановительных пар, вводимых в расплавы  $\text{FLiNaK}$  и  $\text{LiCl-KCl}$ , использовали  $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ , соответственно. Для проведения электрохимических испытаний приготавливали солевой электролит, содержащий 2 мас. %  $\text{ZrF}_n/\text{CrCl}_n$  при соотношении  $\text{ZrF}_4/\text{ZrF}_3$  ( $\text{CrCl}_3/\text{CrCl}_2$ ): 100:1, 4:1, 1:1, 1:4 и 1:100.

Получение  $\text{ZrF}_3$  и  $\text{CrCl}_2$  осуществлено с помощью следующих процессов:

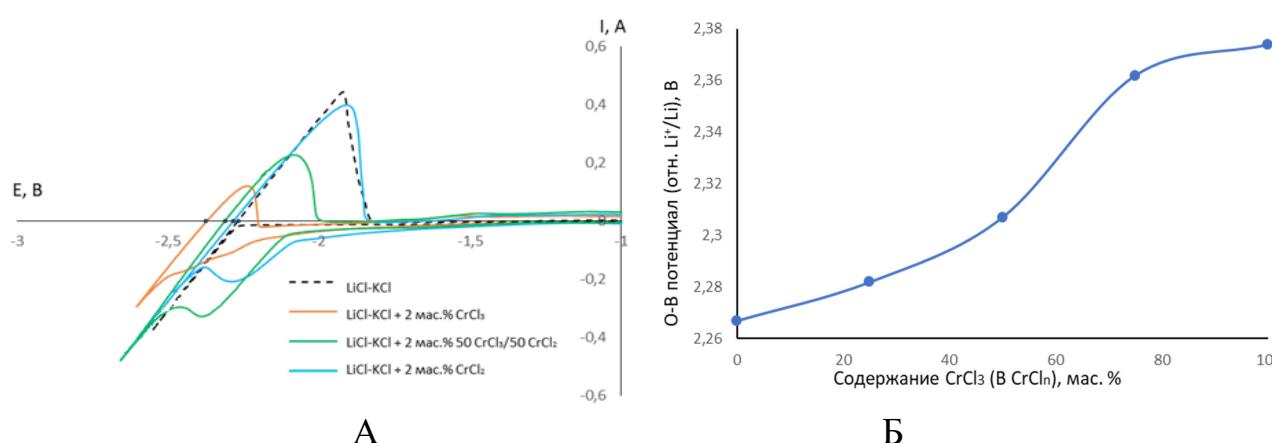


Электрохимическая диагностика осуществлялась с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 302N снятием циклической вольтамперной развертки (ЦВА) в катодную область до потенциала восстановления калия для расплава  $\text{FLiNaK}$  и лития для расплава  $\text{LiCl-KCl}$  со скоростью 0,5 В/с.

На рисунке 1 и 2 представлены ЦВА зависимости, полученные в расплаве на основе  $\text{FLiNaK-ZrF}_n$  (1А) и  $\text{LiCl-KCl-CrCl}_n$  (2Б) и зависимости О-В потенциала от состава  $\text{FLiNaK-ZnF}_n$  (1Б) и  $\text{LiCl-KCl-CrCl}_n$  (2Б).



**Рисунок 1.** ЦВА измерения О-В потенциала относительно K<sup>+</sup>/K (А); зависимость О-В потенциала от состава FLiNaK-ZrF<sub>n</sub> (Б).



**Рисунок 2.** ЦВА измерения О-В потенциала относительно Li<sup>+</sup>/Li (А); зависимость О-В потенциала от состава LiCl-KCl-CrCl<sub>n</sub> (Б).

Таким образом, при увеличении концентрации ионов Zr и Cr в низшей степени окисления (+3 и +2 соответственно), ОВ-потенциал уменьшается, что свидетельствует о снижении коррозионной активности среды и подтверждается снижением количественных характеристик коррозионного процесса.

### Список литературы

1. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karel E.J., Raraz A.G. // Oxid. Met. 2001. V. 55. P. 1–16.
2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. // Progress in Materials Science. 2018. V. 97. – P. 448–487. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.05.003.



УДК 544.31

## **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ FLiNaK – CeF<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O**

Е.В. Николаева\*, А.Л. Бове, И.Д. Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: E.Nikolaeva@ihte.ru

Эвтектическая смесь 0.465LiF-0.115NaF-0.42KF (FLiNaK) в настоящее время рассматривается как соль-носитель для жидкокислородных реакторов. В последние годы активно ведутся работы по исследованию физико-химических свойств, коррозионных процессов и вопросов переработки топливной соли. Присутствие в расплаве кислородсодержащих примесей в значительной мере влияет на его коррозионную активность, а также может приводить к образованию твердых фаз оксидов и оксифторидов делящихся материалов и продуктов деления. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные изучение электропроводности расплава эвтектической смеси LiF-NaF-KF с добавками оксидных ионов и CeF<sub>3</sub>, который может рассматриваться, как имитатор PuF<sub>3</sub> [1].

Взаимодействию расплавов, содержащих хлориды РЗМ, с кислородом и влагой посвящено большое количество экспериментальных работ, в то время как для расплавов на основе LiF-NaF-KF подобные работы крайне ограничены [2, 3]. Связано это, вероятнее всего, со сложностью в подборе конструкционных материалов, которые с одной стороны были бы устойчивы к кислороду при высоких температурах, а с другой не взаимодействовали с фторидным расплавом. Поэтому, как правило, кислород задается во фторидные расплавы в виде оксидов щелочных или щелочноземельных металлов.

Эвтектическая смесь LiF-NaF-KF была приготовлена из индивидуальных солей: фторида лития LiF (ч.д.а., «АО РЕАХИМ», Екатеринбург, РФ), фторида натрия NaF (ч.д.а., ООО «Галоген», Пермь, РФ), кислого фторида калия KF-HF (ч.д.а., «АО РЕАХИМ», Екатеринбург, РФ).

Все операции по измельчению компонентов смеси и их сплавления проводились внутри перчаточного аргонового бокса с содержанием воды и кислорода соответственно 0.1 и 10 PPM.

Оксид лития предварительно тщательно перетирали в агатовой ступке с целью ускорения растворения Li<sub>2</sub>O и продуктов его взаимодействия с фторидом церия.

Расчётное количество FLiNaK, CeF<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>O помещали в стеклоуглеродный тигель, накрывали стеклоуглеродной крышкой и опускали в печь сопротивления. Печь нагревали до 750° С за два часа и выдерживали при этой температуре 10 часов. Периодически (два – три раза) расплав перемешивали стеклоуглеродным стержнем и осуществляли визуальный контроль. После выключения печи расплав охлаждался вместе с печкой естественным образом.



Готовый плав дробили и загружали в стеклоуглеродный тигель экспериментальной ячейки.

Сопротивление электролита определяли по годографам импеданса, которые снимали с помощью импедансметра Z-1500J. Использовали двухэлектродную ячейку с Pt электродами.

В расплав, находящийся в стеклоуглеродном тигле, погружали два параллельных платиновых электрода диаметром 1.2 мм. Глубина погружения электродов в расплав оставалась постоянной в течение всего опыта за счет того, что они на высоте примерно 1.5 см от концов были жестко закреплены в планке, изготовленной из нитрида бора.

С использованием пакета программ HSC Chemistry 8 проведено термодинамическое моделирование химической реакции взаимодействия трифторида церия и оксида лития с образованием продукта реакции – CeOF:

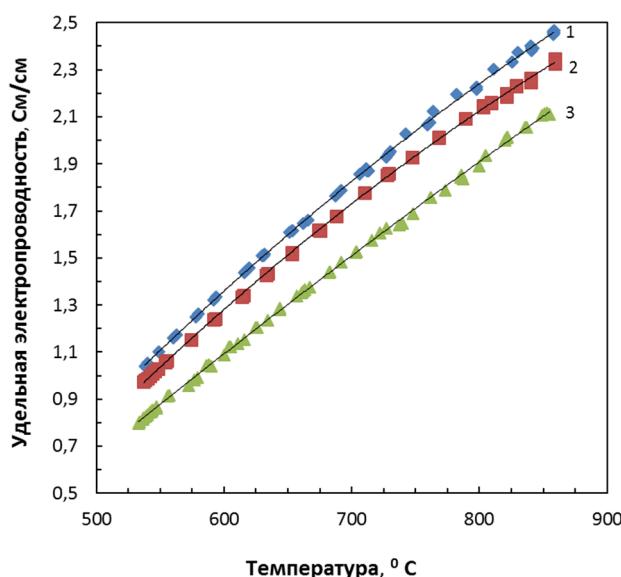


Расчеты показывают, что протекание такой реакции термодинамически возможно. В частности, при температуре 500 °C изменение энергии Гиббса меньше нуля и составляет  $\Delta G = -330.4 \text{ кДж/моль}$ .

На рисунке 1 приведены температурные зависимости удельной электропроводности систем FLiNaK – CeF<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O с добавкой от 0 до 2.3 мол. % оксида лития. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавленных систем были аппроксимированы полиномами второго порядка:

$$k = A + B_1 t + B_2 t^2. \quad (2)$$

Коэффициенты этих зависимостей представлены в таблице 1.



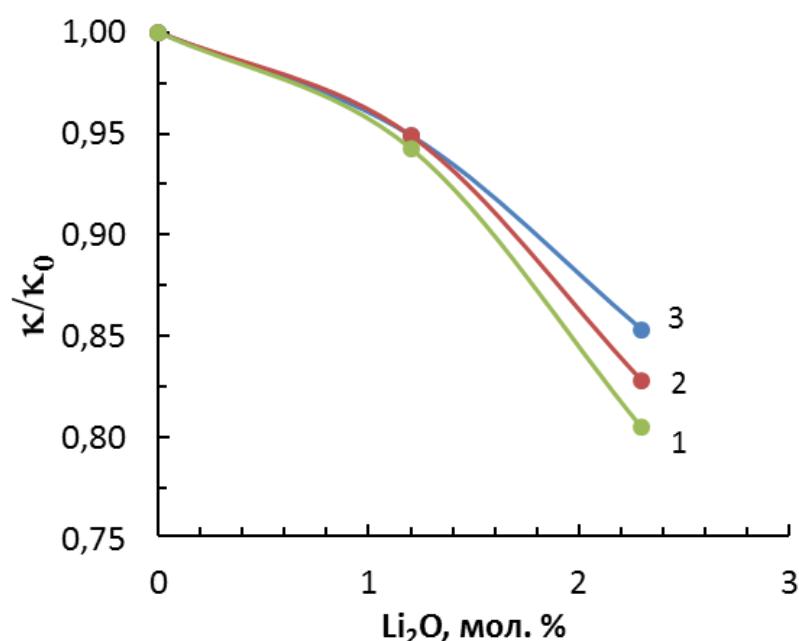
**Рисунок 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов (0.85 FLiNaK – 0.15 CeF<sub>3</sub>) – Li<sub>2</sub>O, содержащих 0 (1); 1.2 (2) и 2.3 (3) мол. % оксида лития.



**Таблица 1.** Коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной электропроводности расплавов ( $0.85 \text{ FLiNaK} - 0.15 \text{ CeF}_3$ ) –  $\text{Li}_2\text{O}$ .

$\text{Li}_2\text{O}$ , мол. %	Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$	$-A$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$B_1$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град.}^{-1} \cdot 10^3$	$-B_2$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град.}^{-2} \cdot 10^6$	$\Delta\kappa$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\kappa$ при $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\kappa/\kappa_0$ при $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$
0	537-856	2.51	7.97	2.55	0.01	1.82	1.00
1.2	534-859	2.61	8.19	2.84	0.01	1.73	0.95
2.3	532-853	1.77	5.29	0.86	0.01	1.51	0.83

На рисунке 2 приведены изотермы относительного изменения удельной электропроводности расплавов ( $0.85 \text{ FLiNaK} - 0.15 \text{ CeF}_3$ ) –  $\text{Li}_2\text{O}$ . Установлено, что относительная удельная электропроводность снижается при увеличении концентрации оксида лития. В частности, при  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  добавка 1 мол. % оксида лития уменьшает удельную электропроводность системы на 4 %, а добавка 2 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  – на 15 %. С увеличением температуры эффект уменьшения электропроводности несколько замедляется. При  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  добавка 2 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  уменьшает удельную электропроводность на 12 %.



**Рисунок 2.** Изотермы относительной удельной электропроводности расплавов ( $0.85 \text{ FLiNaK} - 0.15 \text{ CeF}_3$ ) –  $\text{Li}_2\text{O}$  при температурах:  $600$  (1),  $700$  (2),  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (3) ( $\kappa_0$  – удельная электропроводность расплава ( $0.85 \text{ FLiNaK} - 0.15 \text{ CeF}_3$ )).



Можно предположить, что уменьшение электропроводности системы  $\text{FLiNaK}-\text{CeF}_3$ (15 мол. %) при увеличении концентрации оксида лития, может быть связано с образованием сложных комплексных группировок при его растворении в жидкой фазе.

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу в застывшем плаве обнаружено наличие фторидных соединений  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KCeF}_4$ , а также оксифторида  $\text{CeOF}$  тетрагональной и ромбоэдрической модификаций. Наличие в системе двух модификаций оксифторида  $\text{CeOF}$  подтверждают результаты Раман-микроспектроскопии: для разных частиц плава независимо зафиксированы спектры, характерные для кристаллов  $\text{CeOF}$  с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ , и кристаллов  $\text{CeOF}$  симметрии  $R\bar{3}m$ .

## Список литературы

1. Ponomarev L.I., Seregin M.V., Mikhalichenko A.A. // At. Energ. 2012. V.112. P.341-345.
2. Ambrová M., Jurusova J. // Chemical Papers. 2008. V.62. P.154-159.
3. Yonezawa S., Jae-Ho K., Takashima M. // Solid state sciences. 2002. V.4. P.1481-1485.



УДК 544.3:536.7

## **РАСЧЕТНАЯ-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ МОНООКСИДА ЖЕЛЕЗА В ЖИДКОМ СВИНЦЕ**

А.А. Осипов, О.М. Абдулазизов

Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия  
e-mail: osipov177@yandex.ru

В настоящее время, термодинамические модели расплавов тяжелых металлов при не слишком высоких температурах (до 1000 К) базируются на представлениях о линейной взаимосвязи активностей и концентраций примесей  $a_i = \gamma_i C_i$  [1]. Что в некоторых частных случаях оправдано, однако в общем случае требует экспериментального обоснования. При этом актуальным является вопрос о численных значениях коэффициентов активностей металлических примесей  $\gamma_{Me_i}$  и их связанных форм с кислородом  $\gamma_{Me_iO}$ . Эти данные необходимы для практических расчетов массопереноса в линейно неравновесной системе [2] посредством учета локально равновесных соотношений вида

$$K_i = \frac{a_{Me_iO}}{a_{Me_i} a_O} \quad (1)$$

и оценки термодинамической устойчивости оксидов [3]

$$K_{Me_{in}O_m} a_{Me_i}^n a_O^m = 1. \quad (2)$$

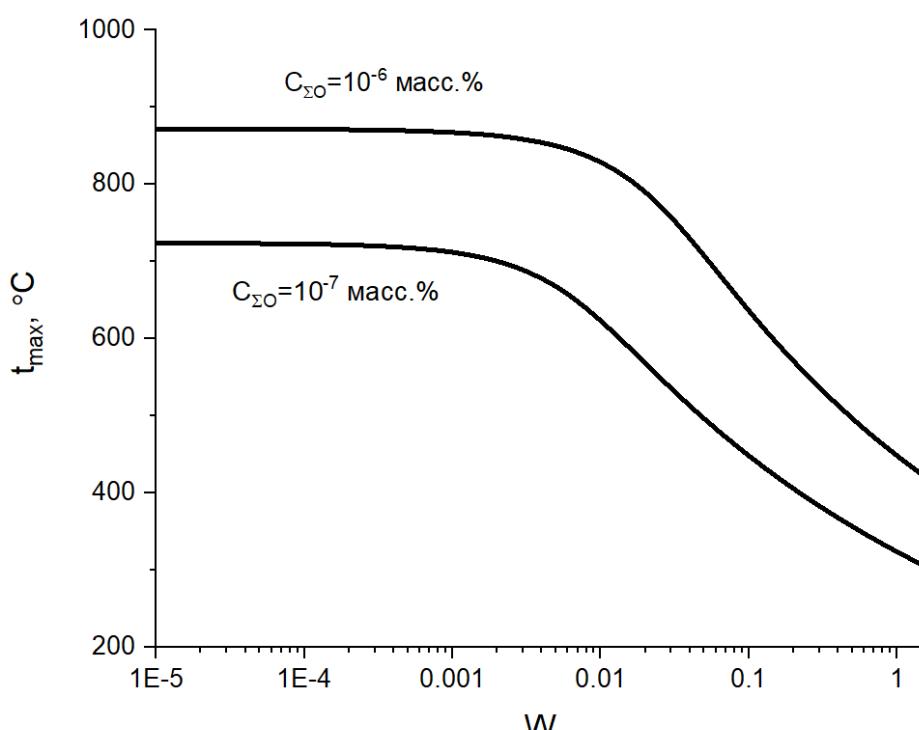
Поэтому получение численных значений коэффициентов активностей примесей, в частности железа и его связанной формы с кислородом, является принципиально важным вопросом в правильном описании термодинамического состояния теплоносителя и массопереноса в линейно неравновесной системе.

В статье рассматривается вопрос о растворимости монооксида железа в жидком свинце. В работе показано, что данная величина связана с термодинамической активностью кислорода и влияет на границы термодинамической устойчивости оксидов железа в жидком свинце (рисунок), что имеет отношение к проблеме коррозии конструкционных сталей в тяжелых жидкотвердых теплоносителях [4]. Выполненные расчеты дают две сильно различающиеся оценки параметра взаимодействия кислорода и железа в жидком свинце, а именно  $W < 0,01$  и  $W > 1$ . Первая оценка соответствуют случаю, когда растворимость монооксида железа, много меньше растворимости атомарного железа и его взаимодействием с кислородом с образованием



растворенной формы FeO в расплаве можно пренебречь, вторая же оценка, наоборот, не позволяет пренебречь формой FeO.

На основании сопоставления расчетных и экспериментальных температурных зависимостей термодинамической активности кислорода в жидким свинце при его раскислении железом сделан вывод о том, что параметр W является функцией температуры, что необходимо учитывать при оценке границ термодинамической устойчивости оксидов железа в жидким свинце.



**Рисунок.** Влияние содержания кислорода в свинце  $C_{\Sigma O}$  и параметра взаимодействия  $W = \gamma_{Fe} / \gamma_{FeO} = C_{FeO}^S / C_{Fe}^S$  на максимальную температуру, выше которой вюститная фаза FeO неустойчива в системе.

### Список литературы

1. Осипов А.А., Ниязов С.-А.С. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерно-реакторные константы. 2018. вып. 5. С.13-24.
2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Пер. с англ.- М.: Мир, 2002. — 461 с.
3. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986.
4. Осипов А.А. Дисс. канд. техн. наук: 05.14.03. – ГНЦ РФ -ФЭИ, Обнинск, 2020 - 132 с.



УДК 544.58

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

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

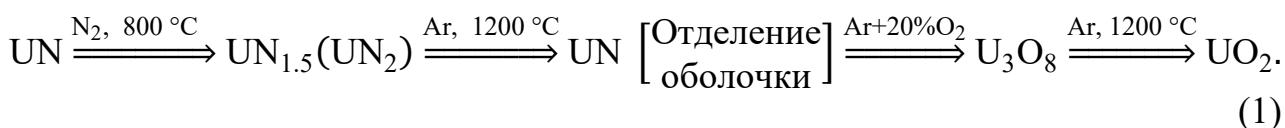
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: A.Potapov\_5@mail.ru

Высокотемпературная обработка (ВТО) нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) - это ряд головных технологических операций в пирохимической схеме переработки ОЯТ. Основными целями являются

1. извлечение топлива из оболочки ТВЭЛа,
2. отделение летучих продуктов деления (инертные газы, цезий, кадмий),
3. перевод нитридов в оксиды ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и др.), которые будут использованы на следующем этапе переработки.

Наиболее полная схема ВТО нитридного ОЯТ состоит из операций азотирования, деазотирования, отделения оболочки, окисления до  $\text{U}_3\text{O}_8$  и восстановления до  $\text{UO}_2$ . Ниже она представлена в виде последовательности (1):



### Замена газовых смесей ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) на смеси ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) для окисления нитридного ОЯТ

Окисление нитридного ОЯТ протекает согласно реакциям (2) - (5). Неодим взят как представитель имеющихся в ОЯТ лантанидов (все  $\Delta G$  для  $500^\circ\text{C}$ ):

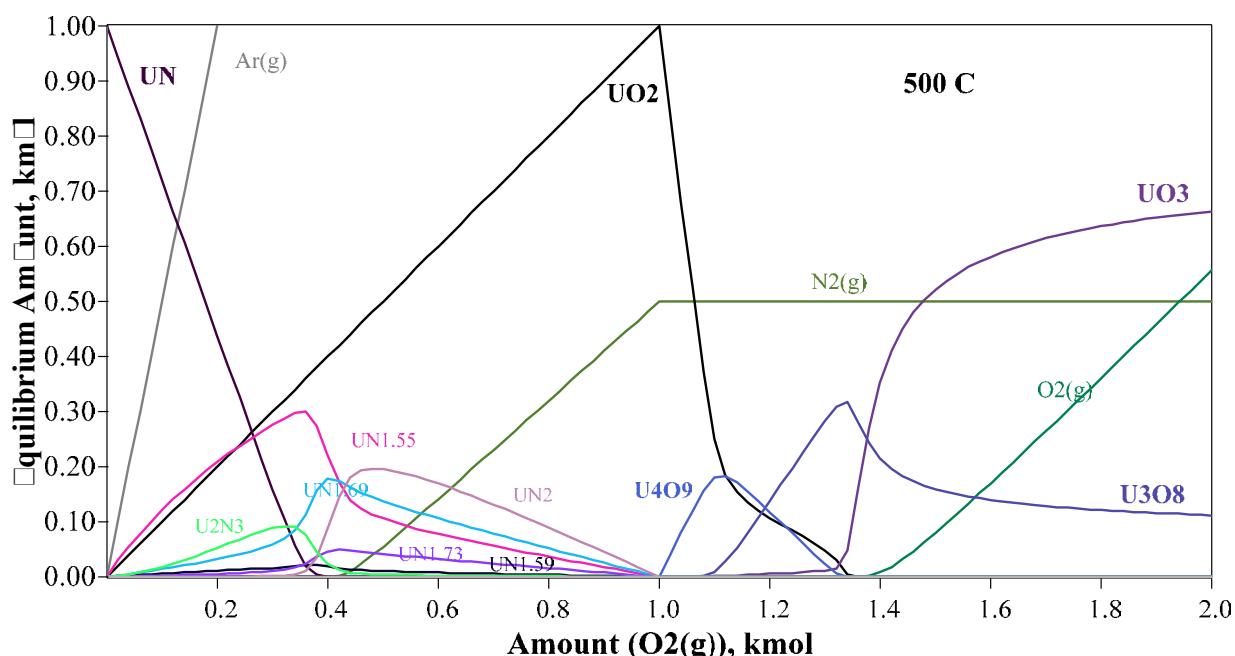


Все эти реакции идут с очень большим выделением тепла, тепловой эффект реакции указан в скобках, после  $\Delta G$ , кДж. Чтобы не допустить перегрева в зоне реакции используют разбавленные по кислороду газовые смеси, например ( $\text{Ar} + 10\%\text{O}_2$ ) [1] и медленную подачу газов, чтобы тепло успевало отводиться. Недостатки - высокая продолжительность процесса и большой расход аргона.

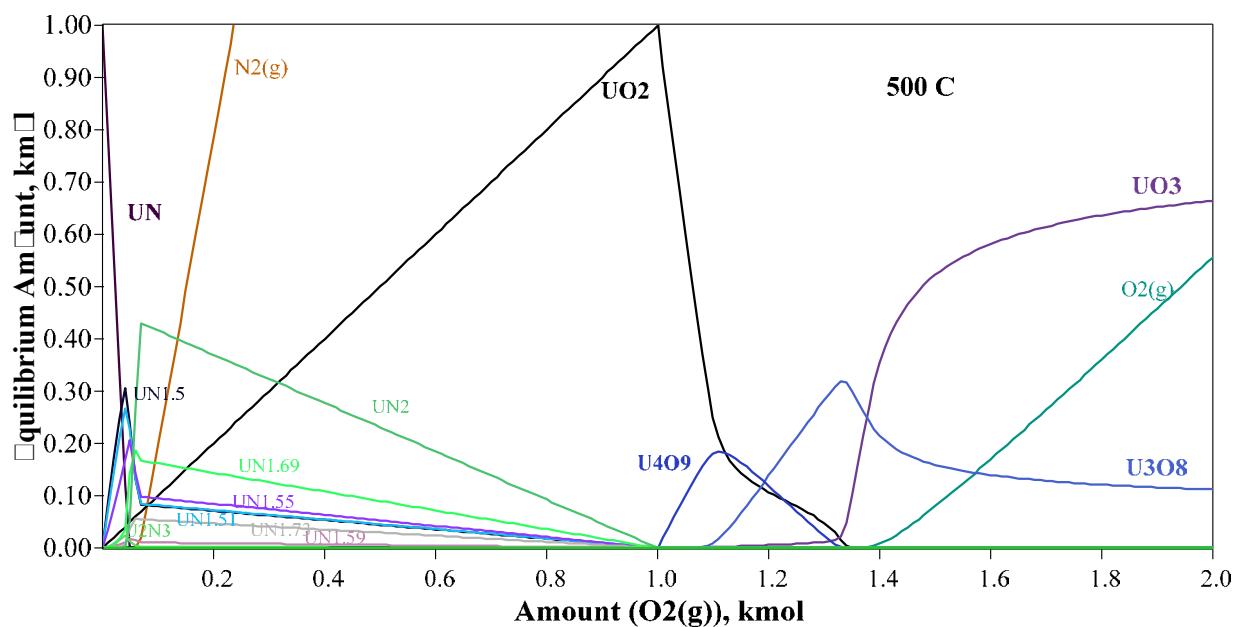
Первой целью настоящей работы является изучение возможности замены газовых смесей ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) на более дешёвые ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ).



Было выполнено термодинамическое моделирование процесса окисления UN обеими газовыми смесями при 500 °С. Результаты показаны на рисунках 1 и 2. На начальной стадии окисления есть отличия. При использовании смеси ( $N_2 + 20\%O_2$ ) высшие нестехиометрические нитриды ( $UN_{1.5}$ ,  $UN_{1.51}$ ,  $UN_{1.55}$ ,  $UN_{1.59}$ ,  $UN_{1.69}$ ) = a- $U_3N_3$  образуются быстрее. Однако конечный результат одинаков.



**Рисунок 1.** Равновесный состав смеси при хлорировании UN газовой смесью ( $Ar + 20\%O_2$ ).



**Рисунок 2.** Равновесный состав смеси при хлорировании UN газовой смесью ( $N_2 + 20\%O_2$ ).

Независимо от используемой газовой смеси образуется смесь ( $U_3O_8 + UO_3$ ) с практически одинаковым соотношением этих оксидов.

С использованием синхронного термоанализатора STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH) были изучены реакции окисления UN газовыми смесями ( $Ar + 20\%O_2$ ) и ( $N_2 + 20\%O_2$ ) методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур от комнатной до 700 °C. Результаты показаны на рисунках 3 и 4.

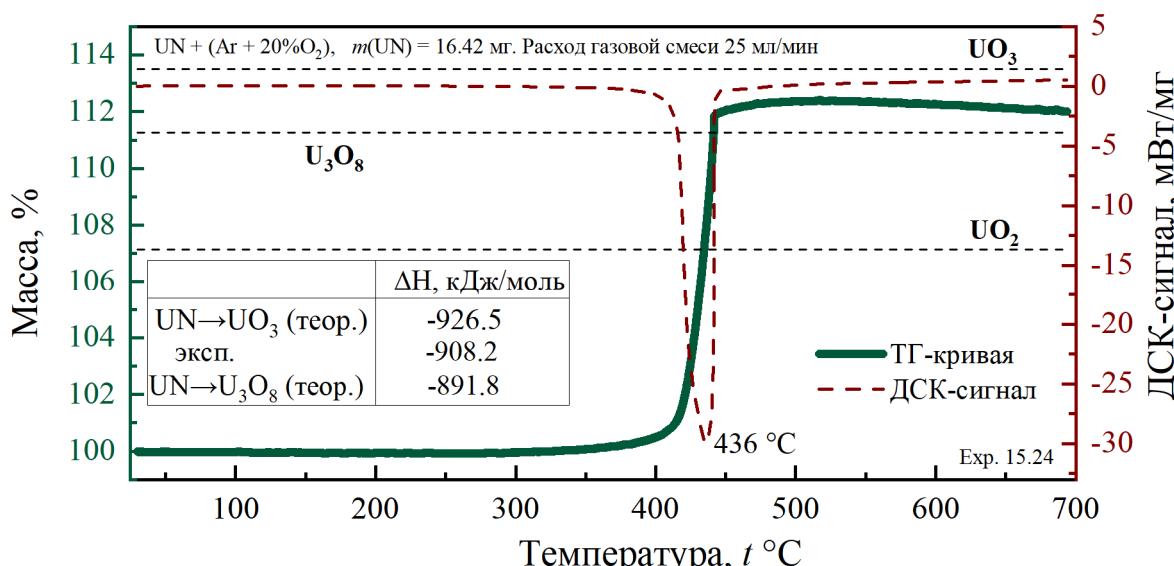


Рисунок 3. ТГ и ДСК окисления UN газовой смесью ( $Ar + 20\%O_2$ ).

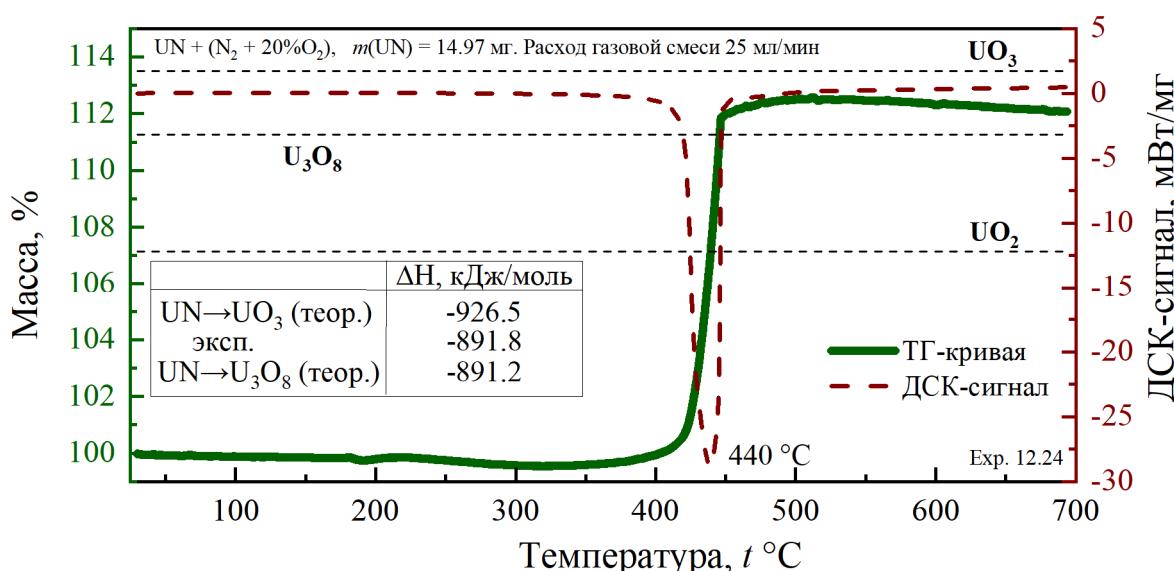


Рисунок 4. ТГ и ДСК окисления UN газовой смесью ( $N_2 + 20\%O_2$ ).

По данным ТГ и ДСК окисление UN газовыми смесями ( $Ar + 20\%O_2$ ) и ( $N_2 + 20\%O_2$ ) происходит при одной и той же температуре около  $438 \pm 3$  °C и с одинаковым, в пределах погрешности измерений, тепловым эффектом. В обоих

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



случаях продуктом окисления является смесь  $U_3O_8 + UO_3$ , как и было предсказано моделированием.

Исходя из полученных данных, можно сделать предварительный вывод о том, что вместо смеси ( $Ar + 20\%O_2$ ) вполне можно использовать более дешёвую смесь ( $N_2 + 20\%O_2$ ). Для окончательных выводов нужны более крупномасштабные эксперименты.

Второй целью работы является проверка имеющихся в литературе упоминаний о том, что при реакциях окисления (2) - (5) в отходящих газах может иметься примесь оксидов азота [2, 3].

Кроме реакций (2) - (5), термодинамически возможны реакции окисления с образованием оксидов азота ( $\Delta G$  указаны для 500 °C):



Изменение энергии Гиббса при протекании этих реакций несколько меньше, чем  $\Delta G$  реакций (1) и (2), но всё же оно достаточно велико, чтобы считать эти реакции вероятными. Оксиды  $N_2O$  и  $N_2O_5$  термически неустойчивы, поэтому будем рассматривать только реакции (7) и (8).

Измерения температур фазовых превращений, сопровождающих тепловых эффектов и масс-спектрометрический анализ выделяющихся газов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter, сопряжённом с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH, Германия).

Результаты одного из экспериментов показаны на рисунке 5.

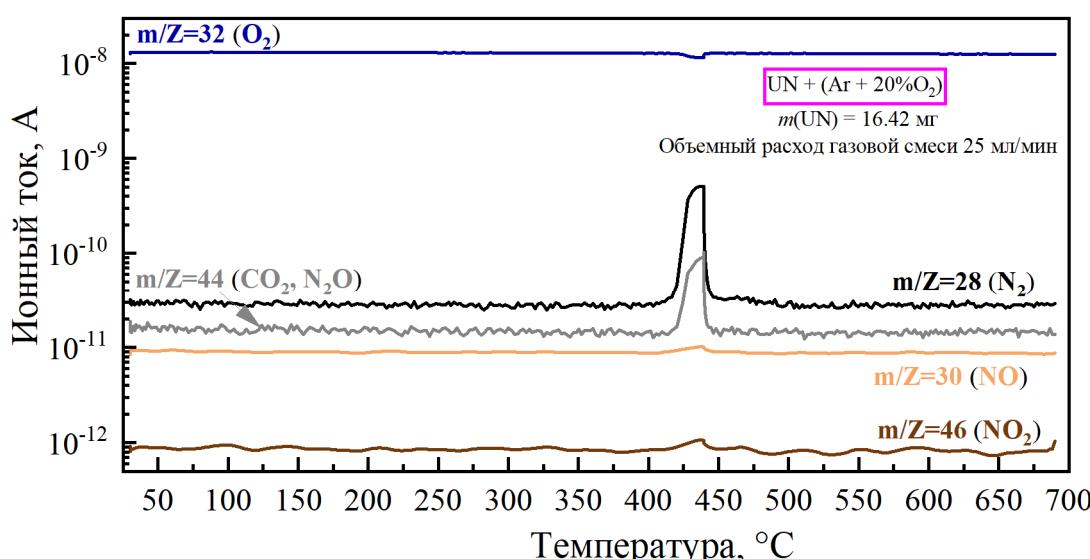


Рисунок 5. Ионные токи в масс-спектрометре при окислении фрагмента UN.



Как видно из рисунка, при температуре около 440 °С наблюдаются слабые, но воспроизводимые пики, соответствующие оксидам азота NO и NO<sub>2</sub>.

Таким образом, на основании наших данных и с учётом литературных сведений, можно сделать вывод, что при окислении UN отходящие газы содержат примесь оксидов азота (NO, NO<sub>2</sub>).

## Список литературы

1. Потапов А.М., Мазанников М.В., Зайков Ю.П. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XIX Рос. Конф. Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. С.123-126.
2. Кульюхин С.А., Неволин Ю. М., Гордеев А.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61. С. 7-12.
3. Goncharov V.G. et al. // J.Nucl.Mat. 2022. V. 569/ P.153904.



УДК [546.311'131:546.3'131]:544.623

## **ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ**

А.М. Потапов\*, А.Б. Салюлев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

В настоящее время в ряде стран (Россия, Корея, Япония, США) ведутся разработки пирохимического способа переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ). В процессе такой переработки при растворении реального ОЯТ в расплаве эвтектики LiCl-KCl образуются сложные многокомпонентные смеси, содержащие UCl<sub>3</sub>, PuCl<sub>3</sub> и большое число хлоридов осколочных элементов (CeCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CsCl, RbCl и др.).

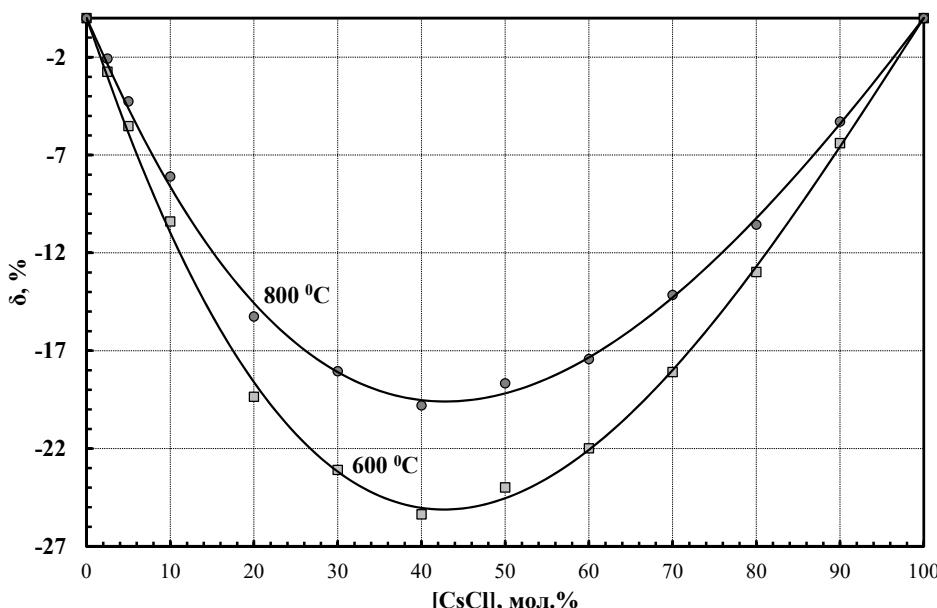
Для дальнейшей переработки этих расплавов необходимо знание их физико-химических свойств, которые пока изучены недостаточно. В частности, в литературе отсутствуют какие-либо данные по электропроводности таких сложных смесей. Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, для отделения и разделения осколочных элементов и делящихся материалов электрохимическими методами.

Измерить электропроводность всевозможных многокомпонентных смесей практически нереальная задача. Кроме того, в ряде случаев ее бывает трудно непосредственно измерять в силу большой токсичности, коррозионной активности, высокой радиоактивности реальных многокомпонентных расплавов или иных причин. Поэтому имеется необходимость разработки методики оценки электропроводности многокомпонентных расплавов произвольного состава с проверкой ее надежности путем сопоставления расчетных и прямых экспериментальных данных.

Для разработки модели, которая позволила бы оценивать электропроводность подобных расплавов с хорошей точностью, необходима достаточно широкая база экспериментальных данных, для получения и расширения которой нами была измерена электропроводность большого количества бинарных, тройных и различных многокомпонентных, в том числе и урансодержащих расплавов. Часть результатов опубликована в работах [1-4].

Электропроводность расплавленных смесей может быть оценена расчетным путем. Однако имеющиеся расчетные методы для этих целей несовершенны, так как электропроводность сильно неаддитивное свойство. Аддитивное вычисление электропроводности многокомпонентных смесей расплавленных солей приводит к погрешностям в десятки процентов. Так, например, электропроводность расплавов (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - CsCl [4] существенно отклоняется

от аддитивных значений. Отклонения достигают 20-26%, в зависимости от температуры, с понижением которой они увеличиваются (рис. 1). Здесь и далее эвтектику LiCl-KCl мы будем принимать за один компонент.



**Рисунок 1.** Относительные отклонения молярной электропроводности системы  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт.}} - \text{CsCl}$  от аддитивных значений.

В известном методе Маркова [5] для определения электропроводности бинарных расплавов предлагается измерить электропроводность индивидуальных компонентов, а электропроводность смеси рассчитывать по уравнению:

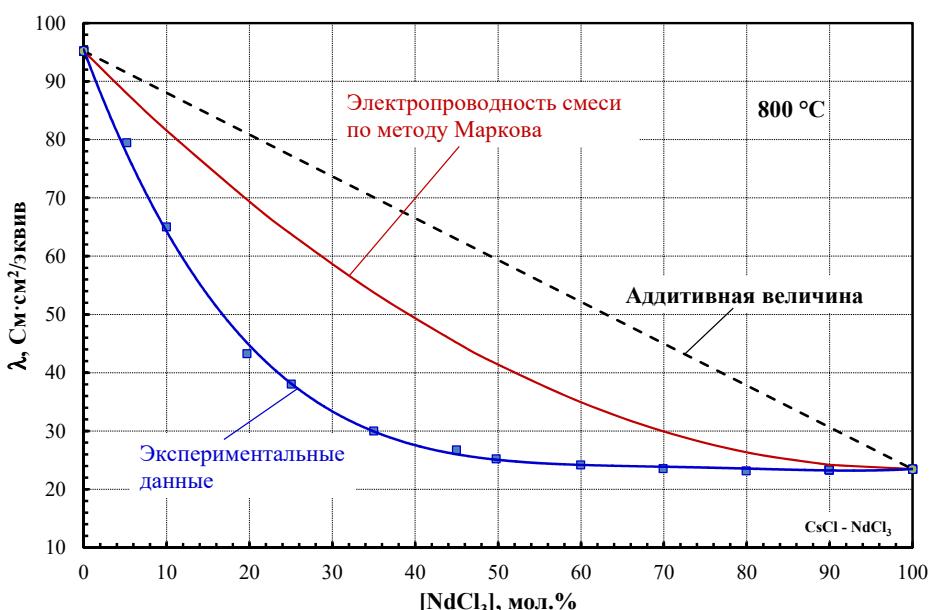
$$\lambda_{\text{смеси}} = x_1^2 \cdot \lambda_1 + x_2^2 \cdot \lambda_2 + 2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \lambda_1,$$

где  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{\text{смеси}}$  - эквивалентная электропроводность 1-го, 2-го компонентов и их смеси;  $x_1$  и  $x_2$  - мольные доли первого и второго компонентов. Должно выполняться соотношение  $\lambda_1 < \lambda_2$ .

Однако этот способ определения электропроводности смесей расплавленных солей достаточно точен только для смесей со слабым взаимодействием компонентов, т.е. практически идеальных. Иначе говоря, для смесей очень подобных друг другу солей. Так, например, свойства расплавленных хлоридов NaCl и KCl близки друг к другу. Ионный потенциал катиона  $\text{Na}^+$  равен  $1/0.102 = 9.8 \text{ нм}^{-1}$ , а иона  $\text{K}^+$  -  $1/0.138 = 7.2 \text{ нм}^{-1}$ . Их смеси образуют почти идеальные растворы. Тем не менее, электропроводность этих растворов отклоняется от аддитивных значений до 6.2 %. Метод Маркова даёт здесь вполне хорошую оценку электропроводности. Максимальная разница

между экспериментальными значениями и значениями, определёнными по методу Маркова, составляет 1.4%.

В случае смесей солей с сильным взаимодействием компонентов (комплексообразованием) метод Маркова даёт весьма неточную оценку электропроводности смесей. На рис. 2 показаны электропроводность расплавленной системы  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$ . Синяя линия с точками - это экспериментальные значения, чёрный пунктир – аддитивные значения и красная линия – это оценка по методу Маркова. Видно, что электропроводность, оценённая по методу Маркова, далеко отстоит от экспериментальных значений. Это вполне понятно, принимая во внимание большую разницу ионных потенциалов катионов цезия и неодима. Для  $\text{Cs}^+$  ионный потенциал равен  $1/0.167 = 6.0$ , а для  $\text{Nd}^{3+} - 3/0.098 = 31 \text{ нм}^{-1}$ .



**Рисунок 2.** Эквивалентная электропроводность расплавленной смеси  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$ .

Способ Маркова может быть применён и к тройным и более сложным расплавам. Однако в нём остаётся неустранимый недостаток – оценка электропроводности смесей производится исходя из электропроводности индивидуальных солей и, следовательно, она более-менее справедлива только для смесей близких к идеальным, т.е. со слабым взаимодействием компонентов.

Нами разработан более точный способ определения электропроводности сложных многокомпонентных смесей расплавленных солей, с сильным взаимодействием компонентов, не близких к идеальным.

Предлагаемый способ заключается в последовательном выполнении трёх операций:



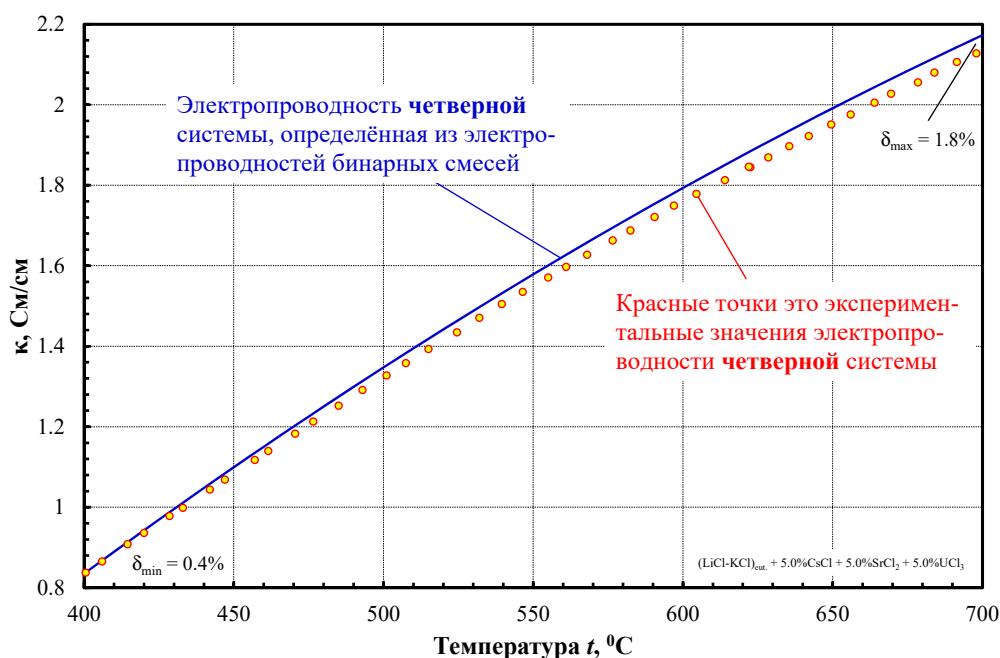
1. Разбивка многокомпонентной системы на более простые, например, на бинарные или тройные смеси. Можно использовать и четверные и более смеси, но обычно бинарные смеси наиболее удобны.

2. Экспериментальное измерение электропроводности составленных бинарных смесей, в том числе с имитаторами сильно ядовитых или радиоактивных компонентов.

3. Комбинируя бинарные смеси, вычисляем электропроводность исходной многокомпонентной смеси аддитивным сложением.

Высокая точность предлагаемого метода (погрешность результата обычно не превышает 1-2 %) обеспечивается тем фактом, что в бинарных смесях, которые мы используем как слагаемые, уже почти полностью учтены отклонения от аддитивности. Другими словами, мы приближаем многокомпонентную расплавленную смесь к идеальной, изменив выбор подсистем (компонентов смеси). В результате электропроводности таких смесей можно просто аддитивно складывать.

Один из примеров сопоставления результатов прямых экспериментальных и расчетных данных, выполненных по новой методике, дан на рис. 3.



**Рисунок 3.** Удельная электропроводность ( $\kappa$ ) квазичетырёхкомпонентной расплавленной системы  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}} + 5.0 \text{ мол. \% CsCl} + 5.0 \text{ мол. \% SrCl}_2 + 5.0 \text{ мол. \% UCl}_3$ .

Синяя линия – это электропроводность системы, составленной следующим образом из электропроводностей исследованных экспериментально смесей:



$\kappa_{\text{четверной смеси}} = 0.167 \cdot (\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{эвт.}} + 0.25 \cdot ((\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{эвт.}} + 20 \text{ мол. \% CsCl} + 20 \text{ мол. \% SrCl}_2) + 0.333 \cdot ((\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{эвт.}} + 15 \text{ мол. \% UCl}_3)$ .

Для этой квазичетырёхкомпонентной системы расхождение экспериментальных данных и данных, определённых предлагаемым способом при максимальной температуре достигает 1.8 %, что вполне сравнимо с экспериментальными погрешностями определения электропроводности.

## Список литературы

1. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. // Electrochim. Acta. 2017. V. 257. P. 510–515.
3. Salyulev A., Potapov A. // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 4563–4571.
4. Salyulev A., Potapov A. // J. Chem. Eng. Data. 2023. V. 68. P. 1334–1342.
5. Марков Б.Ф., Шумина Л.А. // Доклады АН. 1956. Т. 110 С. 411–413.



УДК 620.193, 621.039.74

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛЕЙ В РАСПЛАВАХ СВИНЦА, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

Ю.С. Романченко\*, О.А. Голосов, В.Ю., С.С. Хвостов, Ю.В. Лапин

АО «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия

\*e-mail: romanchenko\_ys@irmatom.ru

В настоящее время в рамках программы GEN-4 разрабатываются проекты реакторов на быстрых нейтронах с тяжелыми жидкокометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) [1]. В качестве кандидатных конструкционных материалов (КМ) оболочек твэлов в этих реакторах рассматриваются радиационно-стойкие ферритно-мартенситные стали, а материалов контура циркуляции ТЖМТ - аустенитные хромоникелевые стали [2].

Традиционно для качественной оценки коррозионной устойчивости сталей в ТЖМТ, содержащем кислород, за счет образования защитных оксидов легирующих элементов сталей, используются диаграммы Эллингхема-Ричардсона. Однако эти диаграммы являются механистическим наложением двух диаграмм (температурной зависимости  $\Delta G$  реакций типа  $Me+O \rightarrow Me_xO_y$  и зависимости  $\Delta G = RT \ln(P_{O_2})$ ) от температуры. Поэтому диаграммы Эллингхема-Ричардсона не дают полного представления о границах областей устойчивости оксидов металлов в зависимости от температуры и содержания кислорода, так как часть экспериментальных данных, соответствующих образованию только однослойных оксидных пленок из шпинели типа  $Cr_2FeO_4$ , попадает в область одновременного существования магнетита и шпинели. В работе проведена оценка термодинамического равновесия в системах  $Me-Pb-O$ , где  $Me=Fe, Cr, Si, Ni$ , являющихся основными элементами стали.

### Экспериментальная часть

Равновесие в системе  $Fe-Pb-O$ , в которой протекает реакция окисления железа, растворенного в свинце, с образованием  $Fe_3O_4$  и восстановлением металлического  $Pb$  из оксида свинца, а также реакция в обратном направлении, задается уравнением:

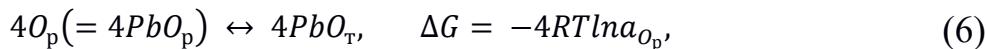
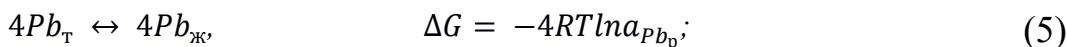
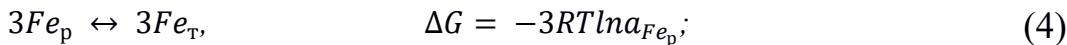
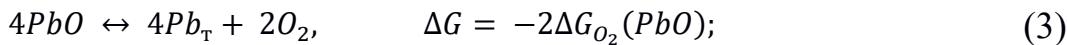


где нижние индексы  $p$  и  $ж$  соответственно обозначают, что элементы находятся в растворенном и жидком состоянии.

Свободная энергия этой реакции определяется парциальными уравнениями равновесия:



# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



где индекс т - обозначают твердое состояние,  $\Delta G_{O_2}$ - определяет парциальную молярную свободную энергию кислорода, табулированную диаграммой Эллингхэма.

Свободные энергии формирования чистых веществ в твердых состояниях, таких как Fe и Pb принятые равными нулю, и поэтому их активности принимаются равными 1.

Таким образом, равновесие в системе Fe-Pb-O, содержащей расплав Pb с растворенным в нем кислородом и Fe, окисляющимся до магнетита, характеризуется суммарным изменением свободной энергии Гиббса, равным нулю:

$$2\Delta G_{O_2}(Fe_3O_4) - 2\Delta G_{O_2}(PbO) - 3RTlna_{Fe_{\text{п}}} - 4RTlna_{O_{\text{п}}}= 0. \quad (7)$$

Для активностей железа и кислорода справедливы соотношения, вытекающие из Законов Генри и Сиверта:

$$a_{Fe} = C_{Fe}/C_{Fe}^* \text{ и } lna_{Fe} = lnC_{Fe} - lnC_{Fe}^*; \quad (8)$$

$$a_O = C_O/C_O^* \text{ и } lna_O = lnC_O - lnC_O^*, \quad (9)$$

где  $C_{Fe}^*$  и  $C_O^*$  - обозначают предельные растворимости железа и кислорода в свинце, при превышении которых будет наблюдаться осаждение Fe и PbO.

Отметим, что указанные соотношения, как и закон Генри, достаточно хорошо выполнимы при низких концентрациях компонентов, и, следовательно, более адекватно характеризуют нижние границы областей диаграмм равновесия.

Учтем, что при растворении магнетита  $Fe_3O_4$  в Pb атомарные концентрации Fe и кислорода в растворе связаны соотношением, вытекающим из стехиометрии магнетита:

$$C_{Fe_{\text{п}}}^a = \frac{4}{3} C_{O_{\text{п}}}^a. \quad (10)$$

Несколько полезных соотношений для взаимных преобразований атомарных и массовых концентраций:

$$C_{Fe}^m = C_{Fe}^a A_{Fe}/A_{Pb} \quad \text{и } C_{Fe}^a = C_{Fe}^m A_{\text{п}}/A_{Fe}; \quad (11)$$

$$C_O^m = C_O^a A_O/A_{Pb} \quad \text{и } C_O^a = C_O^m A_{Pb}/A_O; \quad (12)$$

$$C_{Fe}^a = \frac{4}{3} C_O^a = \frac{4}{3} C_O^m A_{Pb}/A_O = C_{Fe}^m A_{Pb}/A_{Fe} \quad \text{и } C_{Fe}^m = \frac{4}{3} C_O^m A_{Fe}/A_O. \quad (13)$$

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



Следовательно, из полного изменения свободной энергии Гиббса (7) вытекает выражение для активности растворенного кислорода в Pb:

$$\ln a_{O_p}^m = 2\Delta G_{O_2}(Fe_3O_4)/4RT - 2\Delta G_{O_2}(PbO)/4RT - \frac{4}{3} \ln a_{Fe_p}^m. \quad (14)$$

Выполнив несложные последовательные преобразования с учетом выражений (11)-(13) получаем конечное уравнение, позволяющее рассчитать равновесную концентрацию растворенного кислорода в свинце, соответствующую равновесию магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

$$\ln C_O^m(Fe_3O_4) = \left[ \frac{\frac{2\Delta G_{O_2}(Fe_3O_4)}{4RT} - \frac{2\Delta G_{O_2}(PbO)}{4RT} - \frac{4}{3} \ln \left( \frac{A_{Fe}}{A_O} \right) + \ln C_O^{*m} + \frac{4}{3} \ln C_{Fe}^{*m}}{2,25} \right] / 2,25, \quad (15)$$

где  $\Delta G_{O_2}(Fe_3O_4)$  и  $\Delta G_{O_2}(PbO)$  являются табличными значениями энергии Гиббса образования соединений Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и PbO.

Выполняя аналогичные вычисления для системы Fe-Cr-Pb-O получаем выражение для равновесной концентрации кислорода, соответствующей равновесию железо-хромистой шпинели FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

$$C_O^m(FeCr_2O_4) = \left[ \frac{\frac{\Delta G_{O_2}(FeCr_2O_4)}{2RT} - \frac{\Delta G_{O_2}(PbO)}{2RT} - \ln \left( \frac{A_{Fe}}{A_O} \right) + \ln C_{Fe}^{*m} - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3A_{Cr}}{2A_O} \right) + \frac{3}{2} \ln C_{Cr}^{*m} + \ln C_O^{*m}}{2,25} \right] / 2,25. \quad (16)$$

Аналогичного типа выражения можно получить для шпинелей типа Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Для расчета равновесных концентраций кислорода, соответствующих равновесному состоянию магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и железо-хромистой шпинели FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, использованы выражения для предельных концентраций растворимости кислорода, железа и хрома в свинце, рекомендованные [3]:

$$\lg C_{Fe}^* = 0,34 - 3450/T; \quad (17)$$

$$\lg C_{Ni}^* = 2,78 - 1000/T; \quad (18)$$

$$\lg C_{Cr}^* = 3,74 - 6750/T; \quad (19)$$

$$\lg C_O^* = 3,2 - 5000/T, \quad (20)$$

где Т – температура в градусах Кельвина.

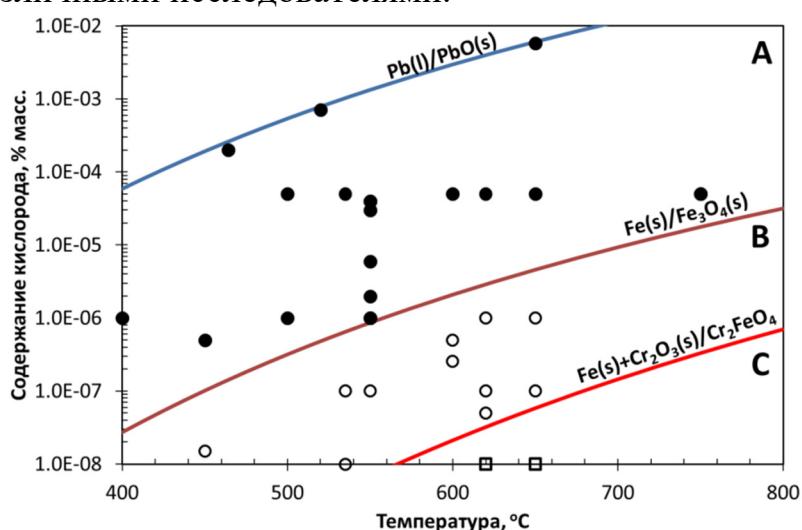
Используя эти выражения и подставляя численные значения параметров, входящих в выражения (18) и (19), получаем выражения для концентраций кислорода, соответствующих равновесному состоянию магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и хромистой шпинели FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в расплавах свинца для диапазона температур 400-700 °C:

$$\lg C_O^*(Fe_3O_4) = 1,05 - 5950/T; \quad (21)$$

$$\lg C_O^*(FeCr_2O_4) = 1,28 - 7640/T. \quad (22)$$

На рисунке представлена диаграмма, на которой приведены линии равновесных концентраций кислорода, соответствующих равновесному состоянию оксида свинца  $PbO$ , магнетита  $Fe_3O_4$  и шпинели  $FeCr_2O_4$ . На рисунке также нанесены точки, соответствующие экспериментальным параметрам проведения коррозионных испытаний сталей в температурном интервале от 400 до 750 °C и длительности от 13 до 52140 часов в свинце, содержащем кислород в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $1,9 \cdot 10^{-2}$  масс. %. Точки с заливкой соответствуют области образования на поверхности сталей двухслойных оксидных пленок из магнетита  $Fe_3O_4$  и шпинели  $Fe_xCr_yO_4$  (область А на рисунке). Точки без заливки относятся к области В, в которой было выявлено образование только однослойных оксидных пленок из шпинели типа  $Fe_xCr_yO_4$ . В области С, расположенной ниже линии равновесия  $Fe(s)+Cr_2O_3(s)/Cr_2FeO_4$ , после испытаний не было выявлено наличие сплошного оксидного слоя из шпинели  $Fe_xCr_yO_4$ , однако наблюдалось образование островков из оксида  $Cr_2O_3$  по границам зерен.

Таким образом, приведенная на рисунке диаграмма позволяет проводить градацию и группировку экспериментальных данных по механизмам протекания коррозионных процессов, проводить планирование проведения коррозионных испытаний при параметрах, соответствующих одному коррозионно-кинетическим процессам, избегать ошибочных трактовок получаемых результатов коррозионных испытаний, корректно сравнивать результаты, полученные различными исследователями.



**Рисунок.** Диаграмма, характеризующая устойчивость оксидных фаз основных легирующих элементов сталей в свинце, содержащем кислород, с нанесенными точками, соответствующими параметрам коррозионных испытаний: черные круги - экспериментальным данным с 2-хслойной оксидной



пленкой, незалитые круги - соответствуют экспериментальным данным с однослойной оксидной пленкой

## Заключение

Разработана модель проведения оценки термодинамической устойчивости элементов сталей в свинце, содержащем кислород.

Получены выражения для концентраций растворенного кислорода в Pb, соответствующих равновесию  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и шпинели  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Построена диаграмма, позволяющая проводить градацию и группировку экспериментальных данных по механизмам протекания коррозионных процессов.

## Список литературы

1. *Smith C.F., Cinotti L.* // Handbook of Generation IV Nuclear Reactors. V. Hydromine Nuclear Energy S.a.r.l. 2016. P. 119-155.
2. *K.L. Murty, I. Charit* // J. of Nucl. Mater. V. 383. Issues 1-2. P. 189-195.
3. *OECD/NEA Nuclear Science Committee. Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle. Working Group on Lead-bismuth Eutectic*// Nuclear Science ISBN 978-92-64-99002-9. © OECD NEA №. 6195. 2007 Edition. P. 692.



УДК 536.2.023: 536.2.08:536.22: 661.482

## ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ FLiNaK С ДОБАВКАМИ NdF<sub>3</sub>

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

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.rudenko@ihte.ru

Расплавленные соли, благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам, являются перспективными средами для использования в качестве теплоносителей при проектировании жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР). В настоящее время все большее внимание привлекает концепция ЖСР, в соответствии с которой топливо растворяется непосредственно в солевом расплаве. Такие реакторы могут быть использованы как для производства электроэнергии, так и для сжигания (трансмутации) минорных актинидов, оставшихся после переработки отработавшего ядерного топлива, и имеют ряд преимуществ по сравнению с широко используемыми традиционными водными реакторами [1-3]. Одним из наиболее перспективных солевых составов для этих целей является эвтектическая смесь FLiNaK (46,5 мол.% LiF - 11,5 мол.% NaF - 42,0 мол.% KF), поэтому сведения о теплофизических свойствах расплава FLiNaK, содержащего добавки соединений лантанидов и актинидов, являются востребованными и необходимыми для создания ядерных реакторов.

Целью настоящей работы явилось исследование теплофизических свойств (температуропроводности) расплавленной эвтектики FLiNaK с добавками 15 и 25 мол.% NdF<sub>3</sub> в широком температурном интервале (на ~ 120 градусов выше температуры ликвидуса).

Температуропроводность (скорость распространения температуры) расплавов исследовали методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 467 HT (Германия). Принцип метода основан на измерении времени прохождения импульса вспышки через образец [4]. Методика измерения теплопроводности расплавленных сред предложена в работах [5-7]. Во время измерений при высоких температурах для предотвращения улетучивания солей образцы помещали в специальные плотно заваренные тигли, изготовленные из никелевого сплава NP2. Конструкция тигля обеспечивает постоянный объем образца при фиксированной высоте расплава. Тигель с образцом помещали в держатель в высокотемпературной электропечи. Излучение генерировалось галогенной лампой LFA 467 Flash Lamp во всем видимом диапазоне длин волн. Диаметр освещаемого пятна составлял 20 мм, длительность импульса - 1 мс. В связи со значительными различиями в тепловых свойствах материала измерительной ячейки и образца соли, ячейку калибровали по дистиллированной воде. Данные по теплопроводности воды взяты из NIST [8]. Применимость калибровки для более высоких температур была проверена на расплавленной

смеси  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ . Основным источником неопределенности при измерениях тепловой диффузии являются неконтролируемые тепловые потери.

Температуропроводность расплава  $\text{FLiNaK}$  без добавок и с добавками 15 и 25 мол.%  $\text{NdF}_3$  представлена на рисунке 1.

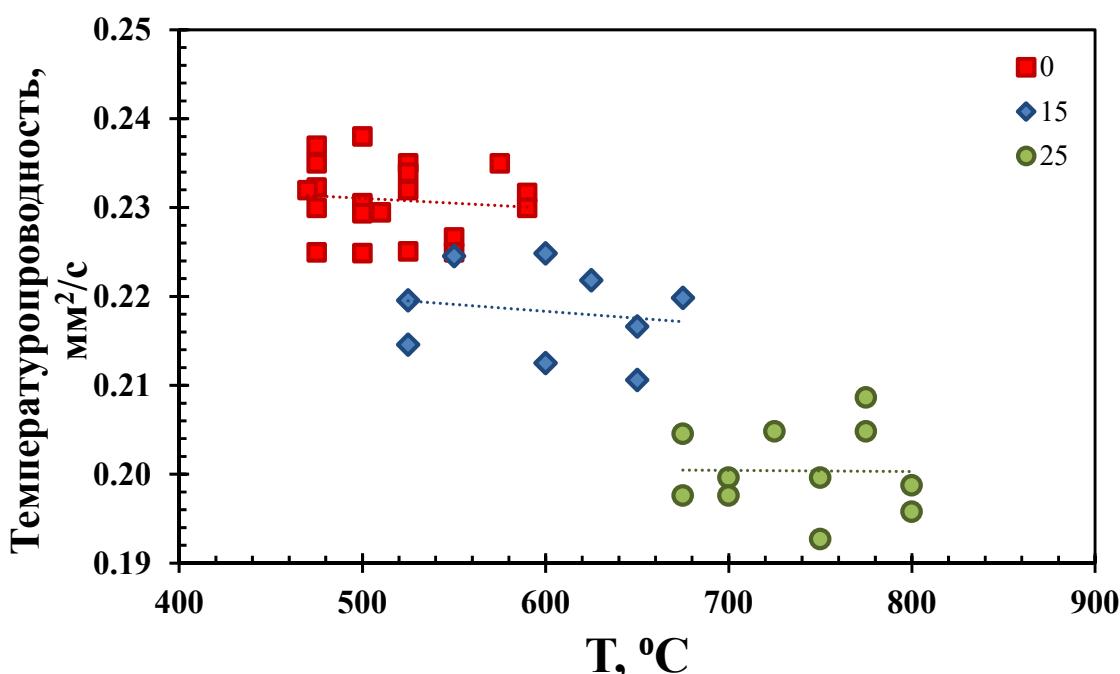


Рисунок 1. Температуропроводность солевой композиции  $\text{FLiNaK}$  с добавками 15 и 25 мол.%  $\text{NdF}_3$

Температуропроводность составляет  $0.225 - 0.238 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  для чистого расплава  $\text{FLiNaK}$ ,  $0.210 - 0.225 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  для расплава с добавкой 15 мол.%  $\text{NdF}_3$  и  $0.193 - 0.209 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  с добавкой 25 мол.%  $\text{NdF}_3$  в температурном интервале измерений. Данные по температуропроводности расплавленных смесей  $\text{FLiNaK-NdF}_3$  могут быть использованы для расчета теплопроводности.

1. Ignatiev V., Feynberg O., Zagnitko A., Merzlyakov A., Surenkov A., Panov A., Subbotin V., Afonichkin V., Khokhlov V., Kormilitsyn M. // Atom. Energy 2012. V. 112. P. 157-165.
2. Advanced Reactor Technology Options for Utilization and Transmutation of Actinides in Spent Nuclear Fuel. TECDOC-1626. Vienna: IAEA. 2009
3. Serp J. et al. // Progress in Nuclear Energy. 2014. V. 77. P. 308-319.
4. Rudenko A., Redkin A., Il'ina E., Pershina S., Mushnikov P., Zaikov Y., Kumkov S., Liu Y., Shi W. // Materials. 2022. V. 15. N. 16. P. 5603.
5. Stankus S. V., Savchenko I. V. // Thermophys. Aeromech. 2009. V. 16. N. 4. P. 585–592.

## Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



6. Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V. // Thermophysical Aeromech. 2020. V. 27. N.4. P. 623–626.
7. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2021. V. 95. N. 7. P. 1291–1294.
8. Sengers J., Watson J., Basu R., Kamgar-Parsi B., Hendrics R. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V.13



УДК 541.13

## РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧЕННЫХ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Н. Рыбин\*, О. Чалых, А. Шапеев

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

\*e-mail: N.Rybin@skoltech.ru

Высокоточные вычислительные методы первопринципной (*ab initio*) молекулярной динамики являются стандартом при моделировании жидких электролитов. Однако такая методология часто оказывается слишком дорогой, чтобы рассчитывать некоторые ключевые свойства жидких электролитов, такие как вязкость, теплопроводность и электропроводность. Ключом к преодолению этого разрыва являются подходы машинного обучения, а именно построение межатомных потенциалов, параметризованных на первопринципных (чаще всего в рамках теории функционала электронной плотности) расчетах. Такие потенциалы достигают точности моделирования *ab initio* и в то же время достаточно доступны малозатратны по вычислительным ресурсам. В этой работе мы представляем надежные и точные потенциалы машинного обучения (moment tensor potential [1]) для расплава LiF-NaF-KF (FLiNaK) и жидкого электролита, состоящего из смеси EC:EMC (этиленкарбонат/этилметилкарбонат).

FLiNaK — это система, которая имеет значительный потенциал для применения в ядерных реакторах следующего поколения (жидкостно-солевые реакторы), что требует всестороннего понимания ее теплофизических свойств. Экспериментальное измерение свойств FLiNaK (и других расплавов солей) сопряжено с трудностями из-за таких факторов, как контроль примесей и коррозия. Мы выполнили молекулярно-динамическое моделирование расплава FLiNaK и рассчитали температурные зависимости таких свойств как: плотность, коэффициенты самодиффузии, вязкость и теплопроводность [2]. Наши результаты по расчетам теплофизических свойств демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными.

Смесь EC:EMC является ключевым компонентом жидких электролитов в литий-ионных аккумуляторах. Моделирование данной системы требует учета дальнодействующих взаимодействий, чем обычно пренебрегают при построении машинно-обученных потенциалов. В данной работе, мы решаем проблему, связанную с разделением масштабов внутри- и межмолекулярных взаимодействий, что является общей проблемой для всех молекулярных систем. Важным аспектом нашей методологии является включение схемы активного обучения, которая позволяет создать надежный и точный потенциал, сохраняя при этом небольшой размер обучающей выборки.

Небольшая часть полученных результатов, а именно сравнение температурной зависимости полученной в наших расчетах с экспериментальными данными, представлена на рисунке 1 (а) для EC:EMC и на рисунке 1 (б) для FLiNaK.

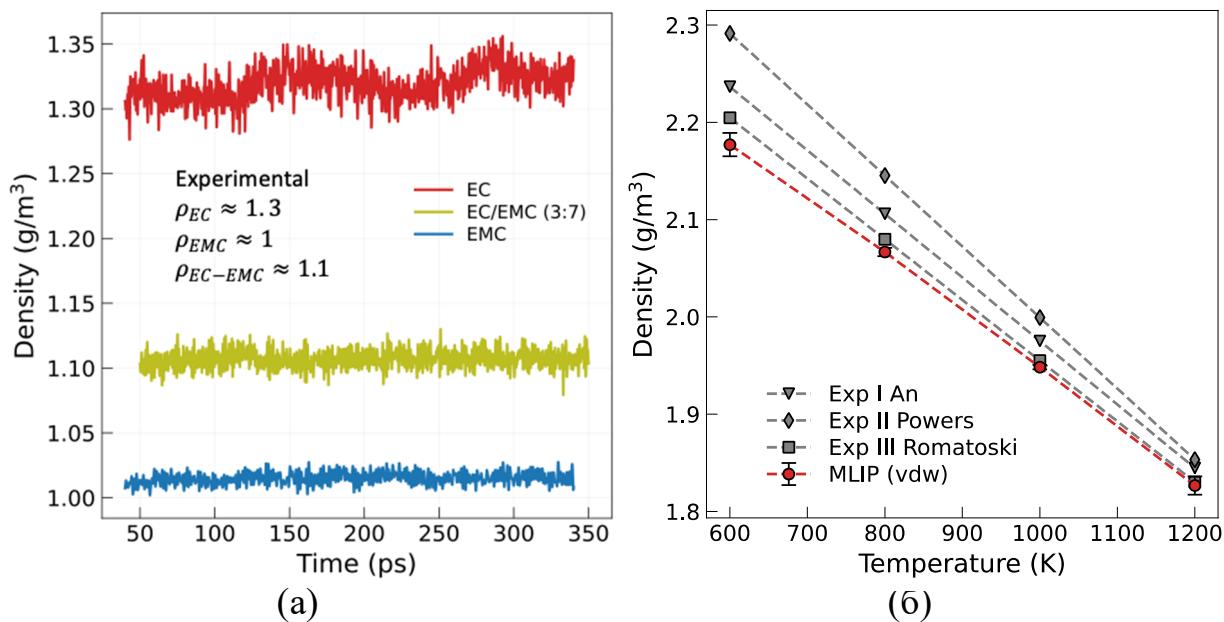


Рисунок 1. Температурная зависимость плотности для (а) EC:EMC и (б) FLiNaK.

### Список литературы

1. Shapeev A. // Multiscale Modeling & Simulation. 2016. 14.3. P. 1153-1173.
2. Rybin N., Maksimov D., Zaikov Y., Shapeev A. // arXiv preprint arXiv:2402.18220. 2024.



УДК 546.666:(535.34+544.653)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭРБИЯ ВО ФТОРИДНЫХ СРЕДАХ**

В.В. Смирнова\*, М.Ю. Степанова, Ю.А. Якушев,  
В.А. Волкович, К.А. Наливайко

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [zakharova.viktoria@urfu.ru](mailto:zakharova.viktoria@urfu.ru)

Интерес к поведению редкоземельных металлов (РЗМ) во фторидных расплавах обусловлен возможностью использования данных сред в качестве электролитов для получения РЗМ и рабочих расплавов в жидкосолевых ядерных реакторах (ЖСР). РЗМ также часто используют в качестве имитаторов при моделировании процессов с участием 5f-элементов. Поведение РЗМ во фторидных расплавленных электролитах изучено существенно меньше, чем в хлоридных. Для практического использования в технологиях ЖСР наибольший интерес представляют смеси фторидов лития и бериллия (FLiBe), или фторидов лития натрия и калия (FLiNaK). Для создания такого реактора и определения условий его эксплуатации необходимо понимание поведения и ионно-координационного состояния продуктов деления и продуктов коррозии конструкционных материалов во фторидных расплавах. Эрбий не относится к продуктам деления; в данном исследовании он был выбран в качестве модельного элемента, для более полного понимания поведения РЗМ во фторидных расплавах. Также представляет интерес и вопрос о возможности образования ионов эрбия низшей степени окисления в расплаве фторидов.

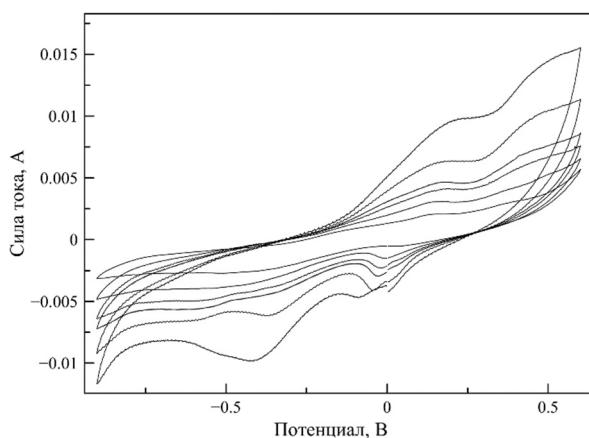
В настоящей работе поведение эрбия было исследовано в расплавах на основе эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия.

Ионно-координационное состояние эрбия в расплавленных электролитах и замороженных солевых плавах изучали методом отражательно-абсорбционной спектроскопии. В качестве контейнеров для расплавов использовали платиновые тигли. Солевые смеси, содержащие ионы эрбия, готовили предварительным сплавлением навесок солей при 700 °C. В качестве солей-растворителей использовали смеси FLiNaK и FLiBe. Регистрацию электронных спектров поглощения (ЭСП) проводили в интервале 300–1100 нм при температурах 500–800 °C, концентрация фторида эрбия в образцах составляла до 20 мас. %. Анализ показал, что эрбий в расплавах находится в виде шестикоординированных комплексных ионов.

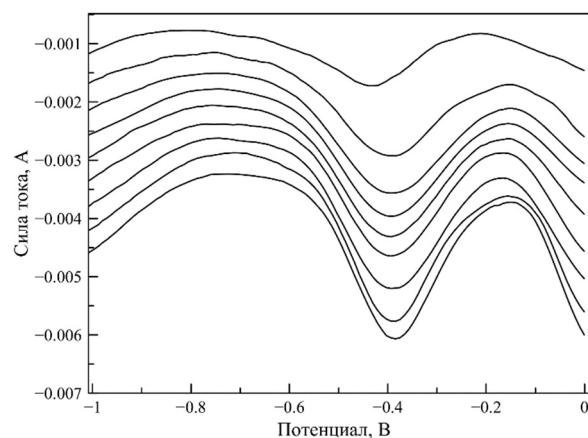
Для электрохимических измерений использовали методы циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Ионы эрбия вводили в электролит в виде трифторида. Эксперименты проводили в атмосфере аргона при температурах 540–590 °C и содержании ErF<sub>3</sub> в электролите 1, 3 и 5 мас.%. В

качестве рабочего электрода и квазиэлектрода сравнения использовали вольфрамовые стержни, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

На циклических вольтамперограммах присутствовали два катодных пика около 0 и  $-0.4$  В и один анодный пик около 0.2 В, рис. 1(а). На квадратно-волновых вольтамперограммах, рис. 1(б), отчётливо виден один катодный пик около  $-0.4$  В, который хорошо согласуется с катодным максимумом на ЦВА. На основании анализа экспериментальных данных сделаны выводы об обратимости процесса, контролируемого диффузией. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов эрбия в расплаве. Рассчитано число электронов, участвующих в реакции.



(а)



(б)

**Рисунок 1.** (а) – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве  $\text{FLiNaK}-\text{ErF}_3$  (5 мас.%  $\text{ErF}_3$ ). Скорость поляризации рабочего электрода (начиная изнутри) 0.01–0.1 В/с с шагом 0.02 В/с. (б) – Квадратно-волновые вольтамперограммы, зарегистрированные в расплаве  $\text{FLiNaK}-\text{ErF}_3$  (5 мас.%  $\text{ErF}_3$ ), при частотах сканирования (снизу вверх) 10–100 Гц, с шагом 10 Гц.



УДК 541.135

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ U-Ga И U-Cd СПЛАВОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl**

**В.В. Смоленский\*, А.В. Новоселова, А.Л. Бове, К.Р. Каримов**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.smolenski@ihte.ru

В условиях совокупного воздействия энергетического кризиса и климатических аномалий все более остро стоит вопрос о возможном развитии декарбонизированной энергетики. В связи с этим ядерная энергетика как экологически чистая и относительно безвредная для окружающей среды привлекает все более широкое внимание. Однако при работе атомных электростанций происходит образование большого количества радиоактивных отходов, утилизация и хранение которых стали общемировой проблемой.

Ядерный топливный цикл включает в себя множество стадий – от добычи урановой руды до переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). При этом обычным сценарием является открытый топливный цикл, в котором ОЯТ рассматривается как форма отходов, предназначенных для окончательной утилизации. В настоящее время ведутся работы по созданию замкнутого ядерного топливного цикла с использованием пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях с электрохимическим отделением продуктов деления (ПД) от делящихся материалов (ДМ).

Электролиз солевых расплавов, содержащих ПД и ДМ, может быть проведен с использованием как инертных, так и активных электродов. Изучение кинетики электродных реакций и термодинамических свойств соединений урана в солевых расплавах необходимо для создания физико-химических основ замкнутого ядерного топливного цикла.

Известно [1], что в ряду низкоплавких металлов  $\text{Al} > \text{Ga} > \text{Sn} > \text{Bi} > \text{In} > \text{Zn} > \text{Cd}$  коэффициенты разделения актинидов от лантаноидов уменьшаются от Al к Cd. С другой стороны, летучесть жидких металлов в последовательности  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Al} > \text{Ga} > \text{Sn}$  снижается от кадмия к олову [2], что затрудняет разделение ПД и ДМ дистилляцией.

Работа посвящена изучению экстракции урана (III) на активных электродах в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. В качестве рабочего электрода были выбраны W, Ga и Cd.

Электрохимическое исследование проводили на инертном (W) и активных (Ga, Cd) электродах в широком интервале температур в атмосфере очищенного аргона. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) расплава LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub>, полученная на W электроде, приведена на рисунке 1 (а). В исследуемом "электрохимическом окне" был зарегистрирован только один пик тока, связанный с реакциями осаждения и растворения металлического урана,

соответственно. Следовательно, можно сделать вывод о том, что электрохимическое восстановление ионов U(III) до металла на инертном W электроде представляет собой одностадийный процесс:  $\text{U(III)} + 3\bar{e} \rightarrow \text{U}$ .

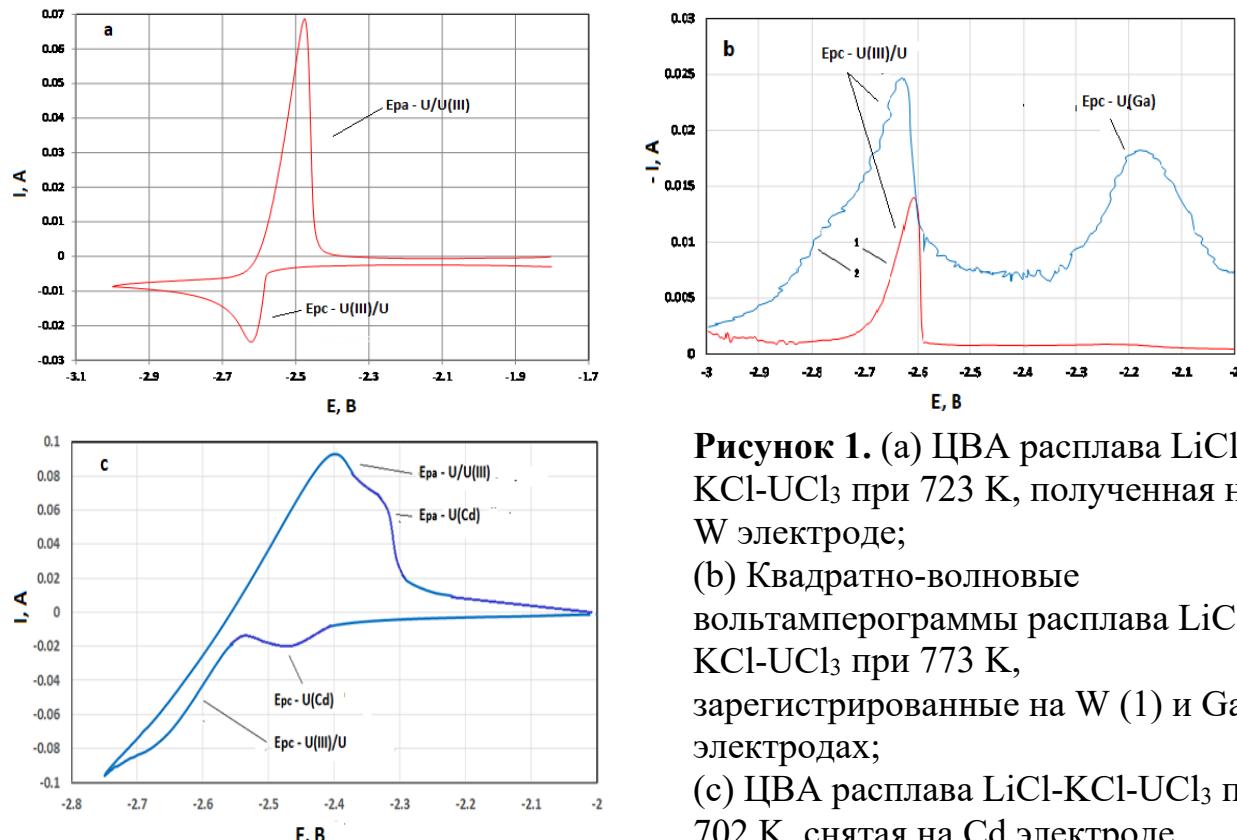


Рисунок 1. (а) ЦВА расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  при 723 К, полученная на W электроде;  
 (б) Квадратно-волновые вольтамперограммы расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  при 773 К, зарегистрированные на W (1) и Ga (2) электродах;  
 (с) ЦВА расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  при 702 К, снятая на Cd электроде.

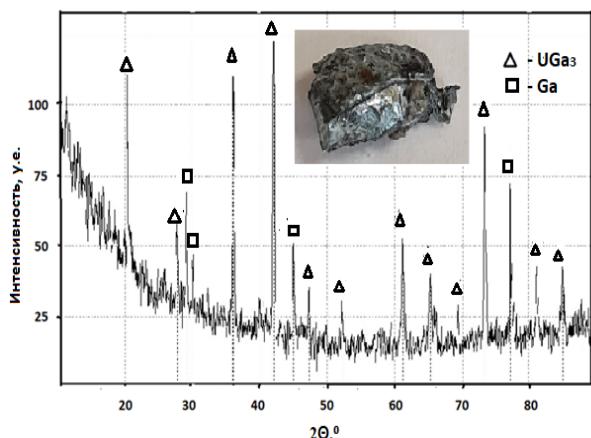
Процессы электрохимического восстановления ионов U(III) на активных Ga и Cd электродах, протекающие с образованием интерметаллических соединений U-Ga и U-Cd, были исследованы методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. На рисунке 1 (б) представлены квадратно-волновые вольтамперограммы, снятые на W и Ga электродах. Установлено, что при поляризации Ga электрода происходило появление нового пика тока при более электроположительном потенциале, что может быть связано с образованием сплавов или интерметаллических соединений урана с материалом активного электрода. При поляризации Cd электрода на циклической вольтамперограмме (рисунок 1 (с)) наблюдалась аналогичная картина. Для идентификации состава интерметаллических соединений был проведен потенциостатический электролиз при потенциалах пиков тока, зафиксированных на активных электродах (рисунок 1 (б, с)).

Известно, что на фазовой диаграмме U-Ga [3] в исследуемом диапазоне температур присутствуют три интерметаллических соединения ( $\text{UGa}_3$ ,  $\text{UGa}_2$  и  $\text{U}_2\text{Ga}_3$ ). Потенциостатический электролиз расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  проводили в течение 1 ч при потенциале  $-2.18$  В относительно хлорного электрода сравнения,

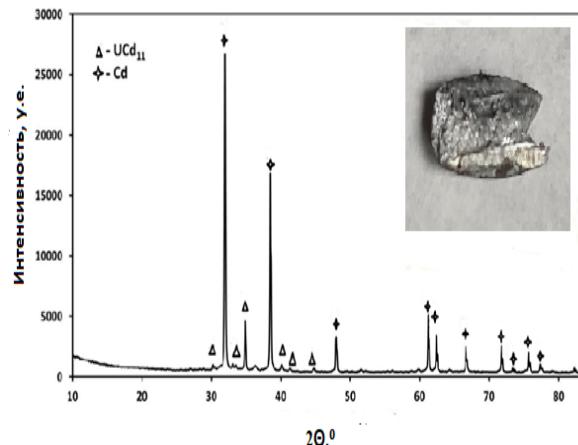
# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



используя в качестве катода жидкий галлий. Рентгенофазовый анализ (рисунок 2) катодного продукта показал, что полученный осадок представлял собой смесь интерметаллического соединения  $\text{UGa}_3$  и металлического галлия. Увеличение времени электролиза приводило к образованию смеси интерметаллических соединений  $\text{UGa}_3$  и  $\text{UGa}_2$ .



**Рисунок 2.** Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  с использованием жидкого галлиевого катода при 736 К. Потенциал осаждения:  $-2.18$  В,  $\tau = 1$  ч.



**Рисунок 3.** Рентгенограмма осадка, полученного после потенциостатического электролиза расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  с использованием жидкого кадмииевого катода при 702 К. Потенциал осаждения:  $-2.44$  В,  $\tau = 1$  ч.

Потенциостатический электролиз на жидком активном кадмииевом электроде в расплавленном растворе  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  проводили в течение 1 ч при потенциале  $-2.44$  В относительно хлорного электрода сравнения при температуре 702 К. Особо следует отметить, что согласно фазовой диаграмме  $\text{U}-\text{Cd}$ , существование единственного интерметаллического соединения  $\text{UCd}_{11}$  возможно только при температуре ниже 746 К. Полученный продукт был сформирован в виде компактного слитка. Рентгенофазовый анализ (рисунок 3) показал, что осадок состоял из смеси кадмия и интерметаллического соединения  $\text{UCd}_{11}$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что электролиз расплавленных растворов  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$  на активных электродах приводит к образованию интерметаллических соединений согласно реакциям:





Значения условных стандартных потенциалов сплавов определяли методом потенциометрии при нулевом токе. После приготовления сплава заданного состава регистрировали зависимость потенциал – время при разных температурах. Величина горизонтального плато при заданной температуре соответствовала квазивновесному потенциалу сплава. В солевых расплавах коэффициенты активности ионов U(III) при концентрации менее  $(3-5) \cdot 10^{-2}$  мол. дол. постоянны [4]. Эта же закономерность соблюдается и для коэффициентов активности урана в жидких металлах [1]. Температурную зависимость условных стандартных потенциалов сплавов рассчитывали по уравнению Нернста с использованием ПО Origin Pro 7.5. Полученные зависимости аппроксимируются следующими уравнениями:

$$E_{U(Ga)}^{**} = -(2.637 \pm 0.006) + (5.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}T \pm 0.007 \text{ В} \quad (3)$$

$$E_{U(Cd)}^{**} = -(2.802 \pm 0.006) + (4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}T \pm 0.004 \text{ В} \quad (4)$$

Результаты проведенных исследований показали, что осаждение урана на жидких активных электродах происходит со значительной деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава. Найдены условия электрохимического получения сплавов U-Ga и U-Cd заданного состава и рассчитаны их условные стандартные потенциалы. Установлено, что извлечение урана на жидких электродах достигает 97%. Полученные результаты могут быть использованы при разработке пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива.

## Список литературы

1. Лебедев В.А. Избирательность жидкокометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
2. Li Z., Zhu L., Tang D., Dai Y., He F., Gao Z., Liu C., Liu H., Zhou L., Liu Z., Ouyang J. // Crystals. 2022. 12. P. 1453–1463.
3. ASM Binary Phase Diagrams, Software, ASM International, Copyright USA, 1996. ISBN 0-87170-562-1.
4. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.



УДК 544.654.2

## **СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ FLiNaK НА ВОЛЬФРАМОВОМ И ГАЛЛИЕВОМ КАТОДАХ**

А.С. Сокольских\*, В.А. Иванов, В.И. Маркелов, И.Б. Половов,  
В.А. Волкович

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

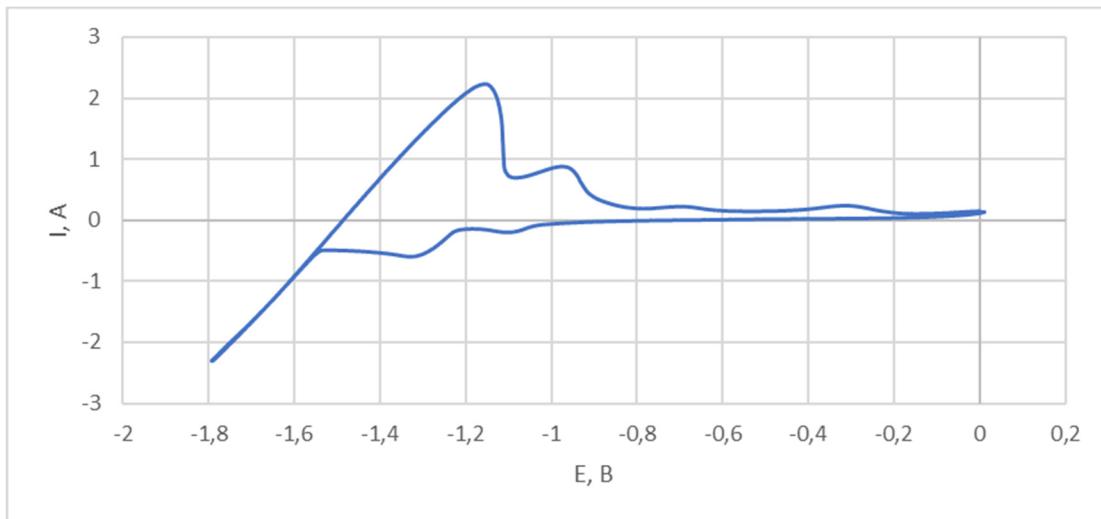
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [zzxcsda@gmail.com](mailto:zzxcsda@gmail.com).

В ходе работы жидкокислого реактора (ЖСР) будут образовываться относительно короткоживущие изотопы (с периодом полураспада 30–50 лет), в том числе цирконий, которые осложняют штатную эксплуатацию ядерно-энергетической установки. Для эффективной работы ЖСР необходимо глубокая очистка от продуктов деления. Электрохимические подходы особенно привлекательны для этой цели, поскольку они позволяют сравнительно легко разделять продукты деления и делящиеся материалы. Твердые и жидкокометаллические электроды весьма привлекательны для селективного извлечения продуктов деления или их отделения от делящихся материалов при пирохимической переработке ОЯТ.

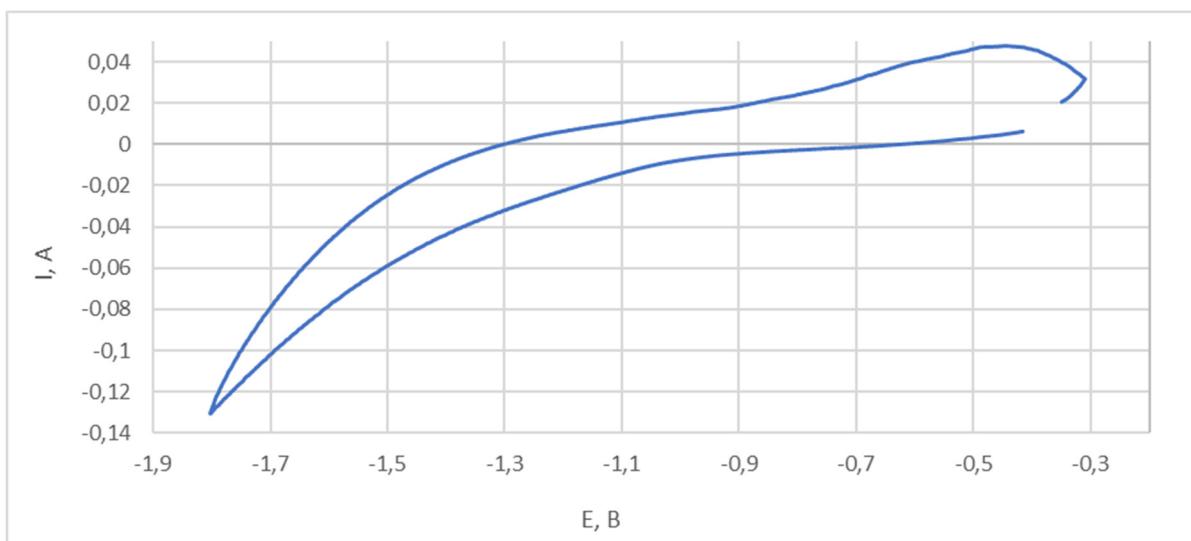
Целью настоящего исследования являлось изучение электрохимического поведения циркония в эвтектической смеси на основе LiF–NaF–KF электролизе на вольфрамовом и галлиевом катодах.

Для реализации поставленной цели выбраны следующие электрохимические методы исследования. На основе хронопотенциометрических измерений и применения гальваностатического коммутаторного метода были получены поляризационные кривые, позволившие сделать вывод, что процессы электрохимического выделения циркония протекают в две стадии. Выделению циркония на твердом вольфрамовом катоде предшествует стадия перезаряда  $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{2+}$ . На вольтамперных зависимостях, полученных методом циклической вольтамперометрии, установлены значения характеристических потенциалов. При концентрации циркония 0.58 мас. % перезаряд наблюдается при -1.1 В, а выделение металла – при -1.3 В, рис.1. Определено число электронов, участвующих в реакциях. По уравнению Рендлса–Шевчика рассчитаны коэффициенты диффузии для ионов  $Zr^{4+}$  и  $Zr^{2+}$ , они равны  $1.68 \cdot 10^{-5}$  и  $3.92 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Показано, что процесс перезаряда и выделения циркония являются обратимыми, а лимитирующей стадией – диффузия ионов к поверхности электрода. Полученные результаты хорошо согласуются литературными данными [1].



**Рисунок 1.** Циклическая вольтамперограмма поляризации вольфрамового электрода в солевой смеси  $(\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF})-\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Скорость поляризации  $0.1 \text{ В/с}$ . Температура –  $550^\circ\text{C}$ . Содержание циркония –  $0.58 \text{ мас. \%}$ . Площадь рабочего электрода –  $0.07 \text{ см}^2$ .

В ходе поляризации галлиевого электрода на циклических вольтамперограммах найдена только одна характерная точка перегиба в интервале потенциалов  $-1.1 \div -1.2 \text{ В}$ , рис.2. Вместе с тем на поляризационных кривых и хронопотенциограммах зафиксирована дополнительная полуволна в интервале потенциалов  $-0.8 \div -0.9 \text{ В}$ .



**Рисунок 2.** Циклическая вольтамперная кривая поляризации галлиевого электрода в солевой смеси  $(\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF})-\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Скорость поляризации  $0.5 \text{ В/с}$ . Температура –  $550^\circ\text{C}$ . Содержание циркония –  $1.01 \text{ мас. \%}$ . Площадь рабочего электрода –  $0.08 \text{ см}^2$ .



Как и в случае вольфрамового электрода восстановление циркония на галлии, по-видимому, протекает в две стадии, но волны катодных электрохимических реакций вследствие деполяризации находятся в области более положительных потенциалов.

## Список литературы

1. Quaranta D., Massot L., Gibilaro M., Mendes E., Serp J., Chamelot P. // Electrochimica Acta. 2018. V. 265. P. 586–593.



УДК 546.681:544.634

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  
ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$  В ПРИСУТСТВИИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА В СИСТЕМЕ**

О.В. Токарев\*, В.А. Волкович

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

\*e-mail: olegtokarev1999@gmail.com

На сегодняшний день утилизация радиоактивных отходов является одной из основных проблем атомной энергетики [1]. Переход к короткому замкнутому ядерному топливному циклу является одним из перспективных решений вышеописанной проблемы. Данный метод предполагает выделение неизрасходованного урана и вновь образовавшихся делящихся материалов, включая плутоний, в процессе переработки маловыдержанного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Выделение компонентов ядерного топлива с последующей рефабрикацией позволит снизить потребность в свежедобытаемом уране и в то же время сократить количество радиоактивных веществ, направленных на захоронение [2].

Переход к короткому замкнутому ядерному топливному циклу выдвигает требование к снижению времени выдержки до 6 месяцев, что делает невозможным использование широко распространенных на сегодняшний день жидкостно-экстракционных методов промышленной переработки ОЯТ. Одним из альтернативных подходов к переработке ОЯТ является использование неводных процессов, в том числе процессов, в которых в качестве рабочих сред выступают расплавы солей или металлов. Данные среды обладают очень высокой радиационной стойкостью и не содержат замедлителей нейтронов, что позволяет работать с концентрированными по делящимся материалам системами.

Перспективным вариантом неводной переработки ОЯТ является селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав – жидкий металл (сплав)». Подобный подход позволяет не только перерабатывать ОЯТ с малым временем выдержки, но и извлекать наряду с делящимися материалами другие ценные компоненты. Разделение компонентов осуществляется за счет обменных окислительно-восстановительных реакций или при наложении внешнего потенциала (электролизом). Рабочая среда (жидкий металл или сплав) является электродом. Одним из жидкокометаллических электродов, позволяющих проводить разделение делящихся материалов и близких к ним по электрохимическим свойствам продуктов деления, является металлический галлий или же сплавы на его основе [4]. Для создания оптимального процесса

# Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего топлива



необходима достоверная информация об электрохимических свойствах всех элементов, участвующих в процессе, в том числе и галлия, как основного компонента металлических сплавов.

Сложность изучения электрохимического поведения галлия в расплавленных хлоридных электролитах определяется тем, что в равновесии с металлом в расплаве одновременно присутствуют ионы галлия двух степеней окисления [5]. При этом в системе возможно протекание одновременно трех окислительно-восстановительных процессов:  $\text{Ga}/\text{Ga}^+$ ,  $\text{Ga}/\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^+/\text{Ga}^{3+}$  [6].

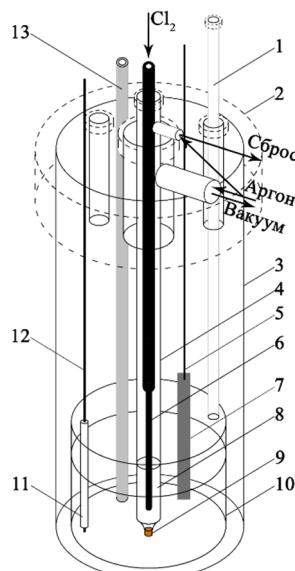
Целью данной работы являлось потенциометрическое исследование галлийсодержащих хлоридных расплавов, находящихся в контакте с металлическим галлием и молибденом (распространенным конструкционным материалом при работе с солевыми расплавами). В качестве расплавленных хлоридных электролитов была выбрана эвтектическая смесь  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ , представляющая интерес для практического использования в пирохимических технологиях переработки ОЯТ, в связи с меньшей гигроскопичностью по сравнению с более распространённой смесью  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  [4].

Исходные галлийсодержащие хлоридные расплавы готовили хлорированием галлия хлористым водородом в расплаве соли-растворителя в инертной атмосфере аргона. Соль-растворитель получали сплавлением предварительно просушенных индивидуальных солей, с последующим барботированием расплавов хлористым водородом или смесью хлора и хлористого водорода.

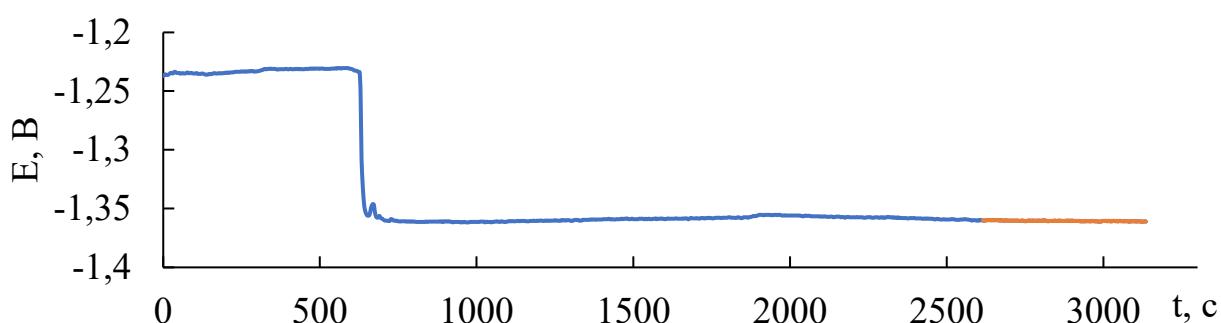
Хронопотенциометрические измерения проводили в интервале  $550-750^\circ\text{C}$ , для расплавов на основе  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$ , соответственно, в инертной атмосфере (аргон). В результате были определены температурные зависимости условных стандартных электродных и ОВ потенциалов галлия для окислительно-восстановительных пар  $\text{Ga}^+/\text{Ga}$ ,  $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}$  и  $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$ . После каждого эксперимента отбирали пробу электролита, в которой определяли содержание галлия при помощи атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Принципиальная конструкция использованных электрохимических ячеек схематически представлена на рисунке 1. В результате проведения серии экспериментов с применением метода хронопотенциометрии при нулевом токе были получены хронопотенциометрические кривые, пример одной из них представлен на рисунке 2.

В результате обработки экспериментальных значений потенциалов галлиевого электрода были получены значения равновесных потенциалов галлия в галлийсодержащих хлоридных расплавах на основе эвтектической смеси  $6\text{NaCl}-9\text{KCl}-5\text{CsCl}$  находящихся в контакте с металлическим Mo. На основе данных о концентрации галлия в электролите были рассчитаны значения условного стандартного электродного потенциала галлия, для электролита  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{GaCl}_3$ , находящегося в контакте с Mo, относительно хлорного электрода сравнения, рассчитанное для  $n=3$  и для  $n=1$ . Полученные данные

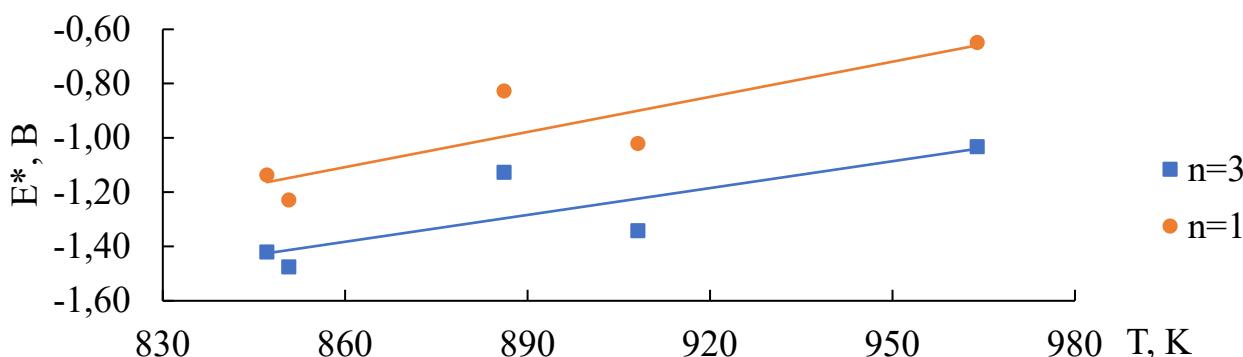
представлены на рисунке 3. По итогам исследования было выявлено что наличие контакта электролита с металлическим молибденом приводит к увеличению отношения ионных форм  $\text{Ga}^+/\text{Ga}^{3+}$ .



**Рисунок 1.** Экспериментальная ячейка для проведения хронопотенциометрических измерений: 1 – кварцевый капилляр для пробоотбора; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – кварцевая ячейка; 4 – чехол противоэлектрода; 5 – подвес (W); 6 – графитовый стержень; 7 – пластина (Mo); 8 – соль растворитель; 9 – диафрагма из асбеста; 10 – тигель из оксида алюминия с солью растворителем; 9 – тигель (BeO) с размещенным внутри Ga; 11 – чехол для рабочего электрода ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 12 – рабочий электрод (W); 13 – чехол для термопары ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



**Рисунок 2.** Пример хронопотенциометрической кривой для электролита  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{GaCl}_3$ , находящегося в контакте с Mo, температура  $570^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3.** Зависимости условного стандартного электродного потенциала галлия от температуры, для электролита  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{GaCl}_3$ , находящегося в контакте с Mo, относительно хлорного электрода сравнения, рассчитанное для  $n=3$  и для  $n=1$ .

### Список литературы

- Постановление Правительства РФ от 2 июня 2014 г. № 506-12. Об утверждении государственной программы Российской Федерации "Развитие атомного энергопромышленного комплекса".
- Васин Б.Д., Волкович В.А.* // Неводные методы переработки облученного ядерного топлива. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009.
- Бекман И.Н.* // Радиохимия. Т. 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность. Москва: Юрайт, 2020.
- Volkovich V.A., Maltsev D.S., Raguzina E.V., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Yamshchikov L.F., Chukin A.V..* // J. Alloys Comp. 2019. V. 787. P. 367–378.
- Усов П.М., Салтыкова Е.А.. // Расплавы. 1987. Том 1. Вып 3. С. 110–113.
- Tokarev O.V., Volkovich V.A., Ryzhov A.A., Maltsev D.S..* // ECS Transactions. 2022. V. 109. Iss. 14. P. 197–204.



УДК 620.19

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ВО ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ**

А.И. Трубченнова<sup>1\*</sup>, А.В. Абрамов<sup>1</sup>, Р.Р. Алимгулов<sup>1</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>,  
Д.А. Золотарев<sup>1</sup>, В.И. Маркелов<sup>1</sup>, С.П. Гаева<sup>1</sup>, О.И. Ребрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

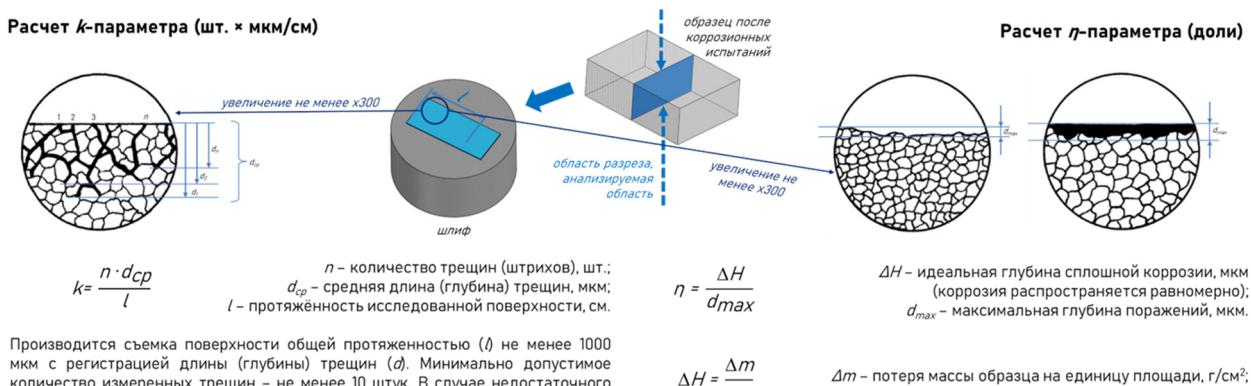
\*e-mail: atrubcheninova@gmail.com

Жидкосолевой реактор-сжигатель с циркулирующим топливом на основе расплавов фторидов металлов относится к одной из перспективных ядерно энергетических установок в рамках концепции реакторов IV поколения. Кроме таких преимуществ, как внутренняя безопасность реактора, отсутствие операций, связанных с изготовлением тепловыделяющих элементов, данная установка также подразумевает возможность дожигания минорных актинидов и переработку отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях для извлечения целевых компонентов, что существенно сокращает продолжительность топливного цикла, расширяет возможности сырьевой базы делящихся материалов и позволяет снизить количество высокоактивных отходов.

Для реализации технологий, связанных с эксплуатацией жидкосолевого реактора, требуется материалы, которые сохраняют свои коррозионные свойства в течение длительного времени под воздействием высоких температур, потоков нейтронного излучения и выдерживают контакт с расплавленными солями и продуктами деления. В качестве потенциальных конструкционных материалов для основных узлов ядерно-энергетической установки с использованием активной зоны в виде солевых расплавов традиционно рассматриваются сплавы и стали различных классов. Коррозионная стойкость металлических материалов является предметом изучения многих исследовательских групп в различных странах, а наиболее успешные примеры исследований по выбору конструкционных материалов для жидкосолевых реакторов представлены в работах [1-4].

В настоящей работе проведены коррозионные испытания хром-никель-молибденовых сплавов (VDM Alloy 59, XH62M, XH80MTЮ) и коррозионностойкой стали (SS 316L) в расплавах фторидов. В качестве коррозионных систем выбраны FLiBe-UF<sub>4</sub> (5 мас. %), FLiNaK-UF<sub>4</sub> (5 мас. %), FLiNaK-UF<sub>4</sub> (5 мас. %)-Te (5 мас. %). Температура испытаний составляла 650 °C. Целью исследования являлся сравнительный анализ коррозионных свойств выбранных материалов в различных системах, определение влияния добавок теллура на коррозионное поведение материалов. Сопутствующей задачей являлось внедрение методик по определению степени

межкристаллитной коррозии ( $k$ -параметр), а также степени равномерности сплошной коррозии ( $\eta$ -параметр). Данные параметры являются количественными характеристиками коррозионных процессов, а разработанные методики позволяют дать численную оценку степени коррозионных поражений (рисунок 1). В настоящем исследовании проведена процедура оценки  $k$ - и  $\eta$ -параметров по результатам реальных коррозионных испытаний.



Производится съемка поверхности общей протяженностью ( $l$ ) не менее 1000 мкм с регистрацией длины (глубины) трещин ( $d$ ). Минимально допустимое количество измеренных трещин – не менее 10 штук. В случае недостаточного количества трещин на протяженности поверхности в 1000 мкм, длина исследуемой поверхности должна быть увеличена. При отсутствии трещин на поверхности исследуемых образцов  $k$ -параметр принимается равным нулю. Далее производится расчет среднего арифметического ( $d_{cp}$ ) по всем установленным длинам трещин. Регистрация длин трещин производится при увеличении не менее 300.

$$\Delta H = \frac{\Delta m}{\rho}$$

$\Delta m$  – потеря массы образца на единицу площади, г/см<sup>2</sup>;  
 $\rho$  – плотность исследуемого сплава, г/см<sup>3</sup>.

Производится съемка всей поверхности образца с регистрацией глубины поражений не менее чем в 10 точках на одном участке при увеличении не менее 300-крат ( $d_{max}$ ).

**Рисунок 1.** Методология определения параметров степени межкристаллитной коррозии и равномерности сплошной коррозии

По завершении коррозионных тестов были определены следующие коррозионные характеристики: скорость коррозии гравиметрическим методом (расчет через потерю массы образцов), содержание продуктов коррозии в системе после выдержки материалов с последующим расчетом скорости коррозии (химический метод), проведен анализ микроструктуры материалов до и после коррозионных испытаний, определен тип/характер коррозионных разрушений, установлены глубины поражений, а также рассчитаны  $k$ - и  $\eta$ -параметры.

Показано, что расплавленная соль FLiBe-UF<sub>4</sub> (5 мас. %) оказывает меньшее воздействие на коррозионную стойкость материалов, нежели расплав FLiNaK-UF<sub>4</sub> (5 мас. %). Хром-никель-молибденовые сплавы в электролите FLiBe-UF<sub>4</sub> (5 мас. %) испытывают сплошную равномерную коррозию с незначительной степенью выраженности межкристаллитных разрушений, в то время как в системе FLiNaK-UF<sub>4</sub> (5 мас. %) данным материалам свойственны значительные коррозионные поражения по межкристаллитному механизму. Коррозионностойкая сталь SS 316L и в той, и другой системе склонна к межкристаллитной коррозии, однако в системе FLiBe-UF<sub>4</sub> (5 мас. %) разрушения менее выражены.

В системе FLiNaK-UF<sub>4</sub> (5 мас. %)-Te (5 мас. %) всем материалам свойственны критические межкристаллитные поражения, что указывает на



значимое влияние теллура. В некоторых случаях, отмеченных для сплавов хром-никель-молибденового класса, наблюдается образование поверхностных слоев, содержащих никель, молибден и теллур.

## Список литературы

3. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. V. 130. P. 67–73.
4. Ouyang F.-Y., Chang C.-H., Kai J.-J. // Journal of Nuclear Materials. 2014. V. 446. P. 81–89.
5. Polovov I.B., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Zolotarev D.A., Trubcheninova A.I., Gibadullina A.F., Volkovich V.A., Zhilyakov A.Y., Khotinov V.A., Belikov S.V. // ECS Trans. 2020. V. 98(10). P. 371-381.
6. Sun H., Ding X., Ai H., Lei G., Yang X., Wang J.Q. // Corrosion Science. 2020. V. 164.



УДК 620.193

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КАНДИДАТНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ПЕРЕРАБОТКИ СНУП ОЯТ**

С.С. Хвостов<sup>1\*</sup>, О.А. Голосов<sup>1</sup>, Е.В. Никитина<sup>2</sup>, А.В. Барыбин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия

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

\*e-mail: khvostov\_ss@irmatom.ru

В настоящее время в атомной энергетике провозглашен курс на создание замкнутого ядерного топливного цикла и осуществление проектов коммерческих реакторов на быстрых нейтронах, в том числе со свинцовым теплоносителем [1]. Сооружаемый в настоящее время реактор БРЕСТ-ОД-300 будет являться одним из первых для реализации данной концепции. В состав реакторной установки войдет пристанционный модуль переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) [2].

В процессе переработки, для отделения, облученного СНУП ОЯТ от отработавших тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) будут использоваться пирохимические процессы [3].

Для обеспечения работоспособности используемых при пирохимических операциях электролизеров и аппаратов рассматривается применение керамических материалов на основе MgO, стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающих высокой коррозионной и механической стойкостью в различных химических средах, но не имеющих обоснования их применимости в средах, предполагаемых при проведении пирохимической переработке СНУП ОЯТ.

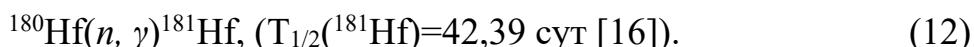
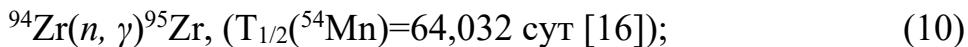
Использование гравиметрического метода для исследования коррозионного поведения керамики на основе MgO стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая обладает определенной пористостью затруднительно, так как при проведении коррозионных испытаний возможно проникновение внутрь образцов керамики, как основы коррозионных сред, так и добавок вводимых в них, также приводящих к нестабильным изменениям массы образцов.

В работе рассмотрены методические вопросы исследования коррозионного поведения образцов керамики MgO стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в облученном и необлученном состоянии в расплавах солей с использованием метода нейтронно-активационного анализа. Кроме этого представлены результаты исследования влияния температуры и состава солевых расплавов щелочных металлов на коррозионную и механическую стойкость образцов керамики на основе MgO стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для исследования влияния температуры и состава расплавов солей на коррозионное поведение керамических образцов из MgO, стабилизированного ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в последних активировали радиоактивные метки в виде



радионуклидов  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{175}\text{Hf}$  и  $^{181}\text{Hf}$  путем нейтронной активации [4] в активной зоне реактора ИВВ-2М стабилизирующих добавок примесей, содержащихся в образцах MgO, по следующим реакциям:



Значения коррозионных потерь и средних скоростей коррозии образцов MgO определяли в предположении, что вынос радионуклидов  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{175}\text{Hf}$  и  $^{181}\text{Hf}$  из образцов MgO пропорционален выносу всех элементов, входящих в состав образцов, по следующим выражениям:

$$K = \frac{m_{\text{обр}} \cdot \sum(A_{i,np} / A_{i,\text{обр}})}{n \cdot S \cdot t}, \quad (13)$$

$$\Pi = \frac{8,76 \cdot K}{\rho}, \quad (14)$$

где  $K$  – скорость коррозии образцов керамики MgO, г/(м<sup>2</sup>·ч);  $m_{\text{обр}}$  – масса образца керамики MgO, г;  $A_{i,np}$  – активность  $i$ -го радионуклида в плаве соли, Бк;  $A_{i,\text{обр}}$  – активность  $i$ -го радионуклида в образце MgO, Бк;  $n$  – количество суммируемых радионуклидов;  $S$  – площадь поверхности образца MgO, м<sup>2</sup>;  $t$  – время испытаний, ч;  $\Pi$  – скорость коррозии образцов керамики MgO в мкм/год;  $\rho$  – плотность керамики, г/см<sup>3</sup>.

### Список литературы

1. Generation-IV International Forum, A technology roadmap for Generation-IV nuclear energy systems. Generation-IV International Forum / US Department of Energy, Washington, DC. 2002. <http://www.gen-4.org/PDFs/GenIVRoadmap.pdf>.
2. Адамов Е.О., Алексахин Р.Н., Большов Л.А., и др. Проект «Прорыв» — технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики. Изв. РАН. Энергетика, 2015, № 1, с. 5—12.
3. А. М. Потапов, К. Р. Каримов, М. В. Мазанников [и др.] // Извлечение урана из сплавов уран - благородные металлы. Моделирование и экспериментальное подтверждение // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14, № 2. – С. 213-217.
4. В.И. Гума, А.М. Демидов, В.А. Иванов, В.В. Миллер // Нейтронно-активационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984, 64 с.



УДК 541.13

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО Sm-ЗАМЕЩЕННОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА НА ОСНОВЕ BaLaInO<sub>4</sub>

Е.В. Абакумова<sup>1,2\*</sup>, И.Е. Анимица<sup>1,2</sup>, Н.А. Тарасова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: e.v.abakumova@ihte.ru

Одной из главных проблем перед человечеством в 2024 году является получение электроэнергия без выделений вредных веществ в окружающую среду в производственных масштабах. В настоящее время основную часть электроэнергии получают из невозобновляемого ископаемого топлива. Такой способ получения энергии вызвал ряд экологических проблем, например, глобальное потепление и т.д. Кроме того, ежегодное увеличение населения в мире и рост урбанизации лишь усиливают потребность в электричестве год за годом.

Водород является одним из основных возобновляемых источников энергии, в связи с этим водородная энергетика привлекает все больше внимания. Центральная идея водородной энергетики заключается в получении электрической энергии путем ее преобразования из химической энергии. Химическая энергия генерируется при протекании окислительно-восстановительной реакции на топливном элементе (ТЭ). ТЭ классифицируются в зависимости от типа материала: топливный элемент с полимерным электролитом, топливный элемент с фосфорной кислотой, топливный элемент с расплавленным карбонатом, щелочной топливный элемент и топливный элемент с твердым оксидом (ТОТЭ). Среди перечисленных типов ТЭ наиболее многообещающим является ТОТЭ, потому что обладает высокой надежностью, гибкостью в отношении топлива, длительное использование и т.д.

Одним из важных элементов ТОТЭ является электролит. Именно к материалу электролита подбираются электроды, которые должны удовлетворять ряду физико-химических и физико-механических требований. Например, высокая химическая стабильность, близкие значения коэффициентов теплового расширения и прочее. Установки ТОТЭ на основе иттрий-стабилизированного оксида циркония (YSZ) являются перспективными на данный момент. По последним данным рабочую температуру ТОТЭ на основе YSZ-электролита удалось снизить до приблизительно 600 °C, однако, необходимы более низкие рабочие температуры для получения энергии в крупных масштабах. В связи с этим поиск материалов электролитов, работающих в среднетемпературной области < 600 °C, остается одной из важных задач, стоящих перед исследователями.

## Водородная энергетика: вопросы и решения



На сегодняшний день с точки зрения ионного переноса ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) самыми изученными материалами электролитов являются материалы со структурой перовскита или производной от нее. Структуру перовскита можно описать общей формулой  $ABO_3$ , где А – щелочноземельный элемент, например, кальций, В – четырехвалентный металл, например, титан, О – кислород. В последнее время привлекает внимание структура Раддлесдена-Поппера (РП). Структура РП это структура производная от структуры перовскита. Ее принципиальное отличие в том, что она имеет чередования блока перовскита  $A'BO_3$  и слоев каменной соли АО. В общем виде структуру РП можно представить  $AO(A'BO_3)_n$ , где А – щелочно-земельный метал, А' – редко-земельный метал, В – трехвалентный метал,  $n$  – число слоев октаэдров в блоке перовскита.

Электролиты на основе сложных оксидов могут обладать кислородно-ионной и/или протонной проводимостью. Однако, последние предпочтительнее так как протонный носитель обладает более низкой энергией активации ~0.5 эВ и высокой подвижностью. Среди представителей протонных проводников наиболее протон-проводящими являются сложные оксиды на основе цератов-цирконатов бария. Однако, соединения цератов-цирконатов бария термодинамически нестабильны в условиях воздуха ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Поскольку химическая стабильность электролитов на воздухе является ключевым фактором для ТОТЭ, то синтез новых материалов остается актуальным.

В настоящей работе впервые был получен новый сложный оксид путем изовалентного допирования  $Sm^{3+} \rightarrow La^{3+}$  исходного состава  $BaLaInO_4$ , исследована его структура, кислородно-ионная и протонная проводимости физико-химическими методами. Показано, что замещение ионов самария на ионы лантана приводит к увеличению значений проводимости на 2 порядка величины. Установлено, что в условиях влажного воздуха при температурах ниже 450 °C наблюдается преобладание протонной проводимости > 95 %.

*Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, проект №22-79-1003.*



УДК 544.653

## СОЗДАНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.А. Алексеенко<sup>1,2\*</sup>, К.О. Паперж<sup>1,2</sup>, Ю.А. Баян<sup>1,2</sup>, Д.В. Алексеенко<sup>1,2</sup>,  
Е.Л. Кожокарь<sup>1</sup>, Ю.А. Панкова<sup>1</sup>, Я.В. Астравух<sup>1</sup>, А.А. Соловьева<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

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

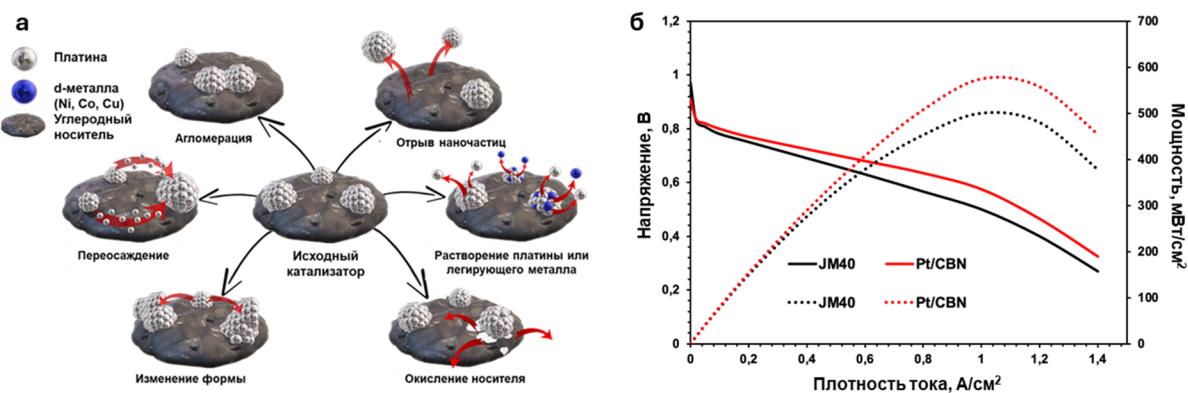
Платиносодержащие электрокатализаторы являются важнейшим компонентом топливных элементов с протонообменной мембранный (ТЭПОМ), обеспечивающим высокую эффективность работы энергоустановки и ее длительный срок службы [1]. Такие материалы представляют собой наночастицы платины или ее сплавов, равномерно распределённые по поверхности углеродного или композитного носителя. Как правило, активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность электрокатализаторов Pt/C и PtM/C антибатно зависят от их морфологических характеристик [2]. Это затрудняет выбор материалов, оптимальных по соотношению активности и стабильности.

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего ТЭПОМ в процессе работы. Такое явление принято называть деградацией материала. Установлено, что деградация электрокатализатора может быть связана с процессами, влияющими на нано/микроструктуру, и, как следствие, на электрохимическое поведение материала (Рис. 1а) [2]:

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

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

Добиться сочетания высоких значений катализитической активности и устойчивости к деградации является сложной задачей, поскольку эти параметры антибатно зависят от структурно-морфологических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов [3]. Среди различных путей решения проблемы долговечности Pt-содержащих катализаторов нами были предприняты следующие подходы: получение катализаторов на основе равноразмерных и равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя Pt и PtM наночастиц, где  $M = Co, Ni, Cu$ ; модифицирование углеродных и создание композитных носителей, менее подверженных процессам окисления [4-8]. Благодаря применению указанных подходов нам удалось получить ряды Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов, характеризующихся повышенной активностью и стабильностью. По результатам тестирования в мембранны-электродном блоке полученный катализатор на основе модифицированного углеродного носителя Pt/CBN демонстрирует более высокие мощностные характеристики по сравнению с коммерческим аналогом топового производителя JM40 (Johnson Matthey) (Рис. 1б).



**Рисунок 1.** Схематическое изображение механизмов деградации электрокатализаторов, содержащих наночастицы платины или ее сплавов на поверхности углеродного носителя (а). Разрядные и мощностные кривые Pt/C катализаторов, на катоде Pt/CBN и JM40 ( $\sim 0.3 \text{ mg(Pt)}/\text{cm}^2$  загрузка платины на катоде), мембрана Nafion 212, анодный катализатор - JM40 ( $0.4 \text{ mg(Pt)}/\text{cm}^2$ ). Условия измерений в мембранны-электродной сборке площадью  $5 \text{ cm}^2$ :  $80^\circ\text{C}$ , 100% влажность, давление 1.5 Бар, скорость потока газов  $0.220/0.680 \text{ л}/\text{мин}$  для  $H_2/\text{воздух}$  (б).

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



## Список литературы

1. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 627-643.
2. Paperzh K., Alekseenko A., Safronenko O., Volochaev V., Pankov I., Guterman V. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593–606.
3. Гутерман В.Е., Беленов С.В., Алексеенко А.А., Табачкова Н.Ю., Волочаев В.А. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 602–608.
4. Paperzh K.O., Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Pankov I.V., Guterman V.E. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024. V. 952. P. 117972.
5. Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 22885–22895.
6. Могучих Е.А., Паперж К.О., Алексеенко А.А., Грибов Е.Н., Гутерман В.Е. // Электрохимия. 2022. Т. 58. С. 295–306.
7. Alekseenko A., Pavlets A., Moguchikh, E., Belenov S., Guterman V. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 414–424.
8. Pavlets A., Alekseenko A., Tabachkova N., Safronenko O., Nikulin A., Alekseenko D., Guterman V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 27. P. 5355–5368.



УДК 544.6.076.2

## ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ НА ТВЕРДООКСИДНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА: ВЛИЯНИЕ ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Е.В. Горбова<sup>1,2\*</sup>, А.К. Демин<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

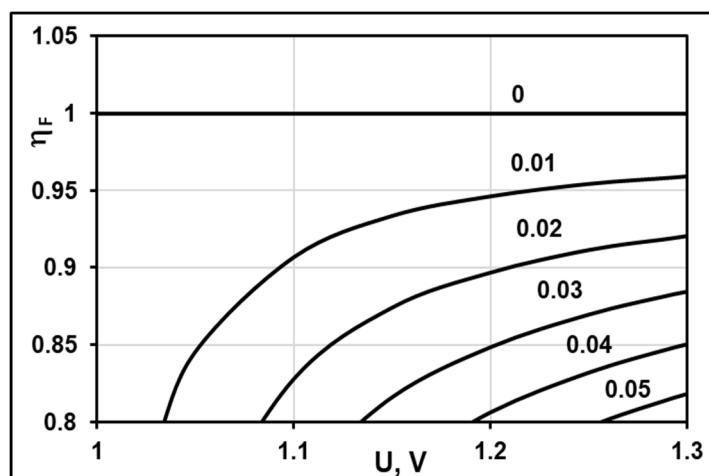
\*e-mail: e.gorbova@ihte.ru

Было проведено моделирование макрокинетических процессов в единичном элементе протонно-керамического электролизера (ПКЭ) с целью оценки влияния дырочной проводимости в протонных электролитах на эффективность ПКЭ. При проведении расчетов принято, что парциальное давление водяного пара на входе катодного канала  $pH_2(0) = 1$ , на выходе катодного канала  $pH_2(L) = 0.1$ , парциальное давление кислорода на входе анодного канала  $pO_2(0) \approx 0.01$ , на выходе анодного канала  $pO_2(L) = 0.9$ . При расчете плотности тока принято, что общая проводимость площадки электролита площадью 1 см<sup>2</sup> составляет 1 См, а поляризационные потери отсутствуют. Число переноса протонов,  $t_h$ , принято равным отношению измеренной ЭДС,  $E_H^{\text{изм}}$ , к термодинамической,  $E_H^0$ :

$$t_h = \frac{E_H^{\text{изм}}}{E_H^0}. \quad (1)$$

Число переноса дырок  $t_d = 1 - t_h$ . Температура 600 °C.

Был рассчитан выход по току (называемый также Фарадеевской эффективностью,  $\eta_F$ ), равный доле тока ионов в общем токе, в зависимости от числа переноса дырок и от напряжения на элементе. Расчеты показали, что выход по току быстро снижается с уменьшением напряжения, и он заметно меньше числа переноса протонов (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Зависимость выхода по току от напряжения на элементе ПКЭ. Числа над кривыми – числа переноса дырок в электролите.



КПД (эффективность) ПКЭ,  $\eta$ , определяется по формуле 2:

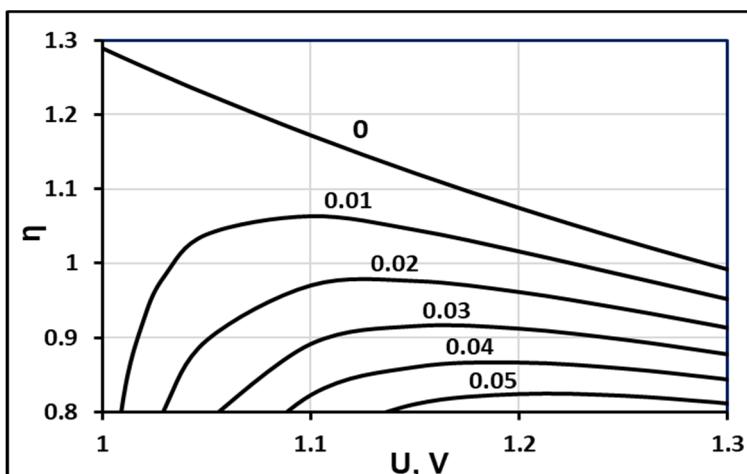
$$\eta = \eta_F \frac{U_{tn}}{U}, \quad (2)$$

где  $U_{tn}$  – термонейтральное напряжение, определяемое как

$$U_{tn} = \frac{-\Delta H}{2F}, \quad (3)$$

где в числителе энталпия реакции окисления водорода.

КПД был рассчитан в зависимости от напряжения на элементе для разных чисел переноса дырок (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Зависимость электрического КПД ПКЭ от напряжения на элементе ПКЭ. Числа над кривыми – числа переноса дырок в электролите.

Удельные затраты электроэнергии рассчитывали по формуле [1]:

$$W = k_V \frac{U}{\eta_F}, \quad (4)$$

где  $k_V = 2.39$  кВтч/н.м<sup>3</sup>Н<sub>2</sub>. В низкотемпературных электролизерах напряжение на элементах больше 1,8 В, что соответствует  $W > 4.2$  кВтч/н.м<sup>3</sup>Н<sub>2</sub> [2]. КПД ниже 0,8 не представляет интереса для использования ПКЭ, поскольку в этом случае удельные энергозатраты на получение водорода при работе ПКЭ в термонейтральном режиме, то есть при напряжении 1.28 В, сравнимы с энергозатратами низкотемпературных электролизеров. Поэтому на рисунках 1 и 2 нижней границей КПД и выхода по току выбрано значение 0.8. Ясно, что верхняя граница чисел переноса дырок, при которых использование протонпроводящих электролитов в ПКЭ экономически оправдано,  $t_h = 0.05$ .

Отметим, что электрический КПД больше 1 не противоречит закону сохранения энергии. В этом случае ПКЭ работает в эндотермическом режиме и



полные затраты энергии включают затраты тепловой энергии. Тепло к ПКЭ может поступать от более горячей окружающей среды и от перегретого пара.

## Список литературы

1. *Перфильев М.В. и др.* Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988.
2. *Chisholm, G., Cronin, L.* // In: Storing Energy. Elsevier Inc. P. 2016. 315-342.



УДК 544.65

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ПРАЗЕОДИМА-БАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО МЕДЬЮ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА И ВЛАЖНОГО ВОДОРОДА

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

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

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

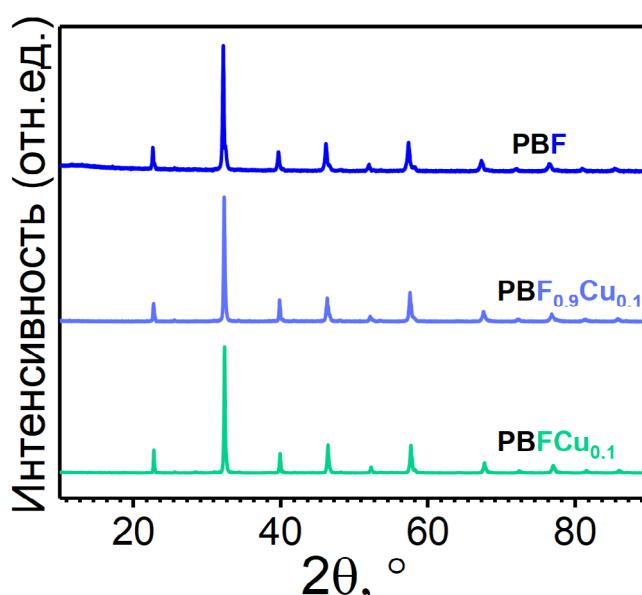
Одним из актуальных направлений в области твердооксидных топливных устройств является исследование материалов пригодных для использования в качестве как кислородных, так и топливных электродов одновременно (т. н. симметричные электроды). Подобная конфигурация предполагает меньшие затраты на материалы и уменьшение количества стадий термических обработок при формировании устройств, что делает данную стратегию привлекательной с точки зрения экономики. Для успешного применения материалов в качестве симметричных электродов необходимо, чтобы они демонстрировали высокие характеристики, такие как фазовая стабильность, электропроводность и электрохимическая активность как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Электродные материалы на основе ферритов являются перспективными материалами для применения в качестве симметричных электродов. Данное исследование посвящено получению и исследованию электрохимических свойств материалов на основе феррита празеодима-бария, допированного медью, состава  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeCu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (PBF<sub>0.1</sub>) и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (PBF<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>) как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах и сравнению их с базовым составом  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (PBF).

Порошки всех трех составов получали цитрат-нитратным методом сжигания. Обжиг проводили в две стадии при температурах 1050 в течение 5 ч и 1150 °C в течение 3 ч с промежуточным помолом. Порошки смешивали с этилцеллюзой и α-терpineолом в среде изопропилового спирта для изготовления электродных чернил. Чернила наносили на поверхность протонпроводящего электролита  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYb) с двух сторон методом напыления для формирования симметричных ячеек. Температура спекания электродов составила 1100 °C с выдержкой в течение 2 ч. Для оценки электрохимической активности электродов использовалась спектроскопия электрохимического импеданса. Измерения проводились в интервале температур от 500–800 °C во влажных атмосферах воздуха и водорода (3% H<sub>2</sub>O), в диапазоне частот от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-6</sup> Гц. Амплитудное напряжение



составляло 50 мВ. Для обработки спектров импеданса использовалось программное обеспечение ZView2.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы синтезированных электродных материалов. Все образцы порошков являются однофазными, обладая структурой кубического перовскита с пространственной группой Рm-3m.



**Рисунок 1.** Дифрактограммы порошков после синтеза при 1150 °С в течение 3 ч.

На рисунке 2 представлены графики зависимости полного поляризационного сопротивления электродов от температуры. Допиравание медью приводит к значительному снижению значений поляризационного сопротивления электродов как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере водорода. Например, при 750 °С при измерениях в атмосфере воздуха значения  $R_p$  составило 1.66, 0.9 и 0.2 Ом·см<sup>-2</sup> для составов PBF, PBFCu0.1 и PBFCu0.01 соответственно. Значения энергий активации для составов, допированных медью близки по значениям, что говорит о схожести протекающих электродных процессов.

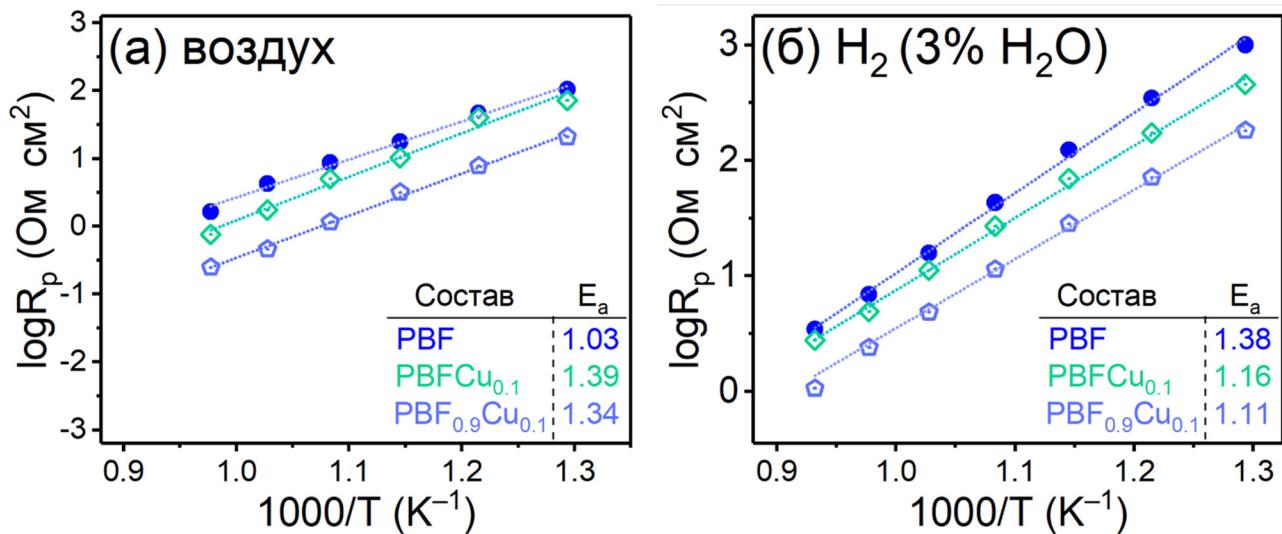


Рисунок 2. Поляризационное сопротивление электродов в зависимости от температуры в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б)



УДК 544.65

## ПЛОТНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ТОТЭ

А.И. Коврова<sup>1\*</sup>, В.П. Горелов<sup>1</sup>,

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

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

Многолетние исследования пористых электродных материалов для ТОТЭ, ведущиеся с 60-х годов прошлого столетия, опирались на модель трехфазной границы и ее расширение. Основой конструкции ТОТЭ служил толстый несущий электролит, обеспечивающий ее механическую прочность и надежную газоплотность. Однако современный тренд развития ТОТЭ – это пленочные конструкции с низкой материалоемкостью, с высокой эффективностью ( $1\text{-}2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ), работающие при пониженных температурах  $\leq 650^\circ\text{C}$  [1-3]. Ясно, что использование пористых электродов при наличии тонкопленочного электролита, не обеспечивает ни надежную газоплотность, ни механическую прочность пары «электрод/электролит» в такой конструкции.

Путь решения проблемы – использование плотных электродов с высокой проницаемостью по электроактивным компонентам. В этом случае пленочный электролит, нанесенный на плотный электрод, обеспечивает надежную газонепроницаемость всей конструкции. А так как в этом случае электродная реакция переносится на поверхность плотного электрода, исчезает проблема газовой диффузии по порам и упрощается проблема активации этой поверхности.

Когда поверхность электролита YSZ с пористым порошковым Pt-электродом покрыта плотной оксидной пленкой со смешанной электронно-кислородной проводимостью, эта пленка является оксидным электродом, который доставляет электронные носители и кислородные вакансии в зону электродной реакции, протекающей на поверхности пленки, куда доставляется и кислород из газовой фазы (рис. 1). В этой ситуации платина выполняет практически только функцию токосъема.



**Рисунок 1.** Модель микроучастка плотного оксидного электрода со смешанной ионно-электронной проводимостью в контакте с кислород- или протон-проводящими электролитами.



Выполненные нами исследования электрохимических свойств электродов ячейки Pt|YSZ|Pt, импрегнированных пленками различных оксидов ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$  и  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11-x}$ ), продемонстрировало перспективность разработки плотных пленочных электродов с электронно-ионной проводимостью и описываемых моделью плотного оксидного электрода [4]. Было показано, что поляризационные характеристики электродного процесса, протекающего на поверхности пленки, не зависят от ее толщины. Лимитирующей стадией электродного процесса является обмен кислорода с поверхностью, т.е. диффузионные процессы доставки по объему пленки лимитирующими не являются, что согласуется с выводами, полученными в работе [5] для катодов, изготовленных в виде плотных тонких пленок  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  методом лазерного напыления на электролит YSZ.

Исследователи из Японии опубликовали результаты испытания ячейки ТОТЭ с пленкой протонного электролита  $\text{BaCeO}_3$  толщиной 1 мкм на несущем аноде из газоплотной фольги Pd20Ag (толщиной 30 мкм) при 600°C [6]. В работе были получены высокие удельные характеристики исследуемой ячейки с плотностью тока около 2 А/см<sup>2</sup> при вырабатываемой мощности около 1.2 Вт/см<sup>2</sup>. ТОТЭ с палладиевым сплавом может быть востребован для военных, космических или других специальных целей.

## Список литературы

1. Yu M., Feng Q., Liu Zh. et al. // Crystals. 2024. V. 14. P. 225–258.
2. Zhang B. // Materials science and technology. 2017. V. 33. P. 1728–1736.
3. Baranov S, Filonova E, Ivanova A. et al. // J. Energy Chem. 2024. V. 94. P. 302–331.
4. Kovrova A.I., Gorelov V.P. // J. Electroanal Chem. 2022. V. 914. P. 116320.
5. Chen D., Bishop S.R., Tuller H.L. // J. Electroceram. 2012. V. 28. P. 62–69.
6. Aoki Y., Yamaguchi T., Kobayashi Sh. Et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. F577–F581.



УДК 620.92

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ ВНЕДРЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА В $\text{BaHfO}_3$

Т.С. Костюченко<sup>1,2\*</sup>, Н. Рыбин<sup>1</sup>, А.В. Шапеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

\*e-mail: Tatiana.Kostiuchenko@skoltech.ru

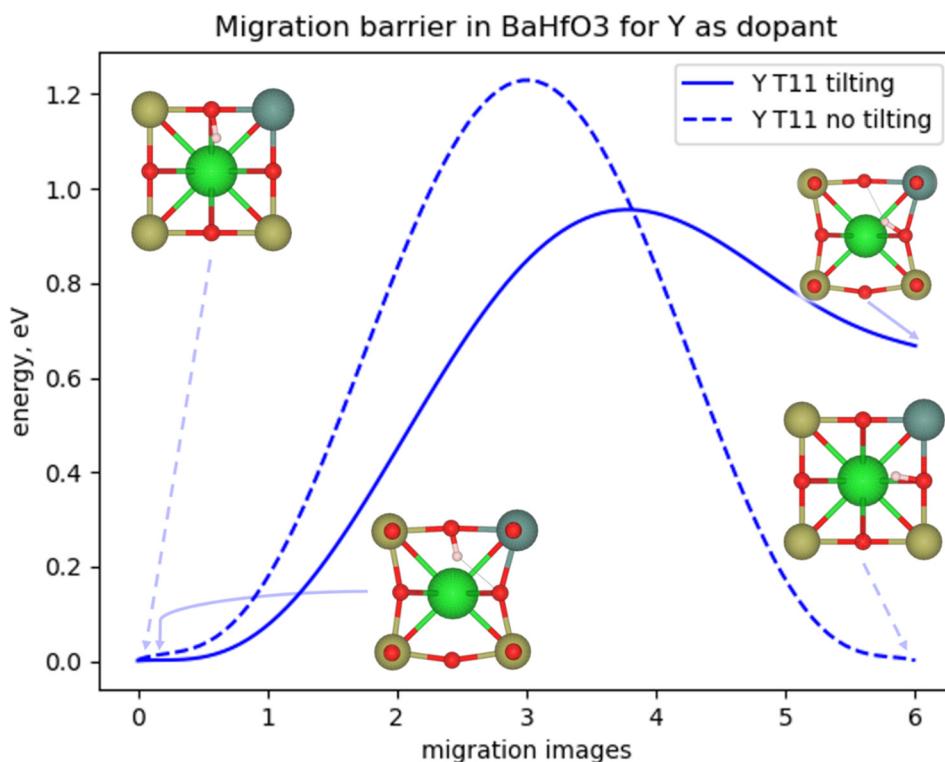
Задача исследования диффузии водорода в перовскитах актуальна в области производства чистого водорода при высокотемпературном электролизе [1], а также для разработки топливных элементов и сенсоров в водородной энергетике [2]. Уже сейчас мембранны на основе перовскитов позволяют значительно снизить себестоимость производства так называемого зеленого водорода, также на их основе разрабатываются электролиты и электроды.

В экспериментальных и теоретических работах отмечается, что присутствие допантов в перовскитах может, как способствовать водородному транспорту за счет образования диффузионных «коридоров», так и образовывать так называемые «ловушки» [3]. В перовскитах водород занимает вакантные позиции вблизи атомов кислорода, образуя водородную связь, а при небольших энергиях миграции с легкостью переходит между соседними атомами кислорода, за счет чего может образовываться непрерывный диффузионный «коридор». С другой стороны, вблизи допантов энергетические барьеры могут формироваться таким образом, что атомы водорода могут длительное время оставаться в их окрестности, таким образом, попадая в «ловушки».

В данной работе было проведено исследование барьеров миграции атомов водорода в  $\text{BaHfO}_3$  вблизи дефектов внедрения, замещающих атомы Hf. В качестве допантов в представленной работе рассматриваются атомы Y, In, Ga и Gd. Исследование барьеров миграции проводилось на основе квантовомеханических расчетов на основе теории функционала плотности. При исследовании барьеров отдельное внимание уделялось влиянию искажений кристаллической решетки (tilting) вблизи дефектов внедрения. В работе показано, что tilting значительно меняет профиль барьеров миграции, особенно в непосредственной близости допантов (см. Рис.1). Расчеты были выполнены при помощи программного пакета VASP [4-7] и метода эластичной ленты (Nudged Elastic Band) [8].

Рассчитанная энергия миграции водорода в  $\text{BaHfO}_3$  позволяет оценить скорость диффузии, а также построить простую диффузионную модель. На основе данной модели можно судить о механизме диффузии водорода. В дальнейшем планируется исследовать диффузионные свойства водорода в дипированном  $\text{BaHfO}_3$  посредством машинно-обучаемых потенциалов МТР (Moment Tensor Potential) [9] с целью исследования диффузии в более крупных

системах, а также исследования образования «ловушек» и диффузионных «коридоров».



**Рисунок 1.** Иллюстрация барьеров миграции атома водорода в  $\text{BaHfO}_3$  с учетом искажения кристаллической решетки и без при внедрении атома иттрия. Расчет произведен при помощи программного пакета VASP [4-7] и метода эластичной ленты (Nudged Elastic Band) [8].

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-13-00332.*

## Список литературы

1. Smart S., Liu S., Serra J. M., Basile A., da Costa J. D. // Membranes for Clean and Renewable Power Applications. 2014. P. 182–217.
2. Goel P., Sundriyal S., Shrivastav V., Mishra S., Dubal D.P., Kim K.H., Deep A. // Nano Energy. V. 80. P. 105552.
3. Draber F.M., Ader C., Arnold J.P., Eisele S., Grieshammer S., Yamaguchi S., Martin M. // Nature materials. 2020. V. 19(3). P. 338–346.
4. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
5. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mat. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
6. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
7. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. 1999. V. 59. P. 1758.
8. Jónsson H., Mills G., Jacobsen K.W. // World Scientific. 1998. P.385.
9. Shapeev A. V. // Multiscale Modeling & Simulation. 2016. V. 14(3). P. 1153-1173.



УДК 66.087.2

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТАТОВ НАТРИЯ С МЕДЬЮ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Э.М. Лебедева<sup>1,2\*</sup>, Г.Р. Низамеева<sup>1,2</sup>, И.Р. Низамеев<sup>1,2</sup>, М.К. Кадиров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

\*e-mail: elgina.lebed@mail.ru

Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются наиболее перспективными устройствами преобразования энергии. Одним из важных компонентов топливных элементов являются катализаторы, которые ускоряют окислительно-восстановительные реакции на электродах. На сегодняшний день в ПОМТЭ используются катализаторы на основе платины [1]. Высокая стоимость платинового катализатора является основным препятствием на пути к широкой коммерциализации топливных элементов. Реакция восстановления кислорода (РВК) и реакция окисления водорода (РОВ) являются основными процессами, протекающими на катоде и аноде, соответственно. Также РВК считается ключевым фактором, влияющим на производительность ПОМТЭ. Из-за трудности расщепления сильной связи O=O, РВК кинетически медленнее по сравнению с РОВ [2]. Следовательно, для возможности проведения РВК необходима большая энергия и большее количество используемого катодного катализатора [3]. В связи с этим, в последнее время все большее внимание уделяется разработке и изучению высокоэффективных и в то же время недорогих катализаторов [4] для улучшения кинетики реакции восстановления кислорода.

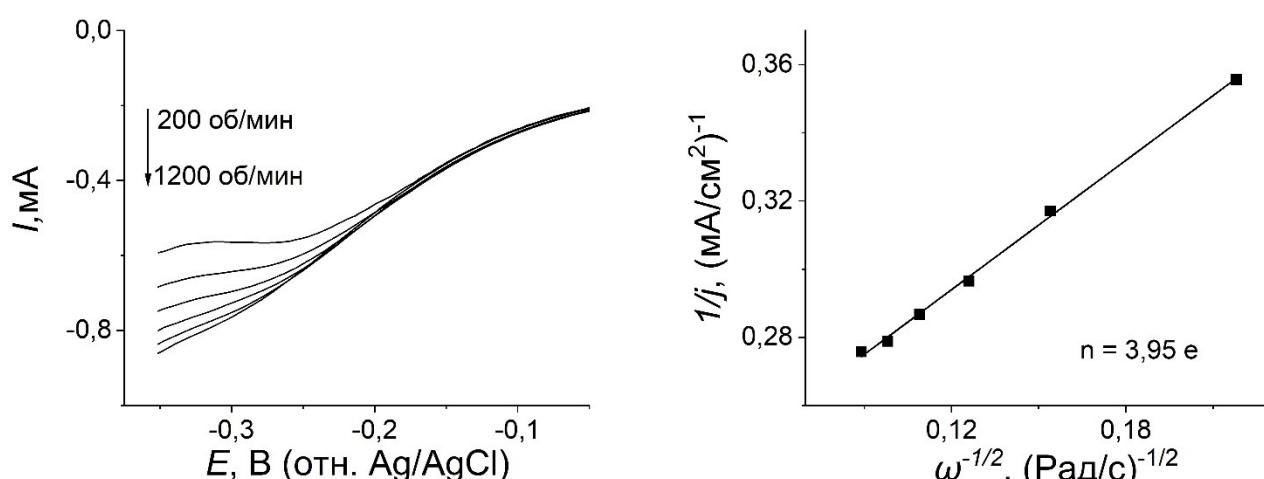
В данной работе в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода исследованы металлоорганические координационные пектиновые биополимеры, а именно медные комплексы пектата натрия с различным содержанием ионов меди (5, 10, 15, 20, 25%) Cu(n%)-NaPG.

Для изучения электрокатализических свойств данных соединений использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА-кривые записывались в стеклянной трехэлектродной ячейке в 0,5 М водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кислородной и безкислородной средах. Стеклоуглерод, модифицированный исследуемыми катализаторами, был использован в качестве рабочего электрода, платиновый и насыщенный хлоридсеребряный в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения, соответственно.

Для исследования электрохимической активности катализаторов в РВК был использован метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Кривые регистрировались с помощью метода вольтамперометрии с линейной разверткой при различных скоростях вращения электрода.



Как правило, РВК может протекать двумя разными способами: четырехэлектронный путь, представляющий из себя прямую реакцию с образованием воды и двухэлектронный путь – косвенная реакция с образованием перекиси водорода в качестве побочного продукта [5]. Среди этих реакций четырехэлектронный путь является наиболее благоприятной и предпочтительной реакцией. Для определения того, по какому именно механизму происходит восстановление молекул кислорода применяется метод Коутецкого-Левича. На рисунке 1 представлены полученные линейные вольтамперные (ЛВА) кривые и зависимость Коутецкого-Левича для катализатора Cu(20%)-NaPG. В результате было рассчитано среднее число переноса электронов  $n$  в реакции восстановления молекул кислорода для исследованных катализаторов: Cu(5%)-NaPG – 3.4e; Cu(10%)-NaPG – 3e; Cu(15%)-NaPG – 3e; Cu(20%)-NaPG – 3.95e; Cu(25%)-NaPG – 3.2e.



**Рисунок 1.** ЛВА-кривые, полученные при различных скоростях ВДЭ (слева) и зависимость Коутецкого-Левича (справа) для катализатора Cu(20%)-NaPG.

Таким образом, среди всех исследованных образцов наиболее эффективным в реакции восстановления кислорода является Cu(20%)-NaPG, так как число электронов, участвующих в реакции наиболее близко к 4.

## Список литературы

1. Huang L., Zaman S., Tian X., Wang Z., Fang W., Xia B.Y. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P. 311–322.
2. Zaman S., Huang L., Douka A.I., Yang H., You B., Xia B.Y. // Angewandte Chemie. 2021. V. 133. P. 17976–17996.
3. Stacy J., Regmi Y.N., Leonard B., Fan M. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 69. P. 401–414.
4. Kiani M., Tian X.Q., Zhang W. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. P. 213954.
5. Mohideen M.M., Liu Y., Ramakrishna S. // Applied Energy. 2020. V. 257. P. 114027.



УДК 541.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ A(II)HfO<sub>3</sub>: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Д.А. Максимов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: d.maksimov@ihte.ru

Протонпроводящие оксиды, такие как акцепторно-допированные перовскиты на основе BaZrO<sub>3</sub>, благодаря высокой протонной проводимости и химической стабильности могут быть использованы в качестве электролитных мембран для различных электрохимических устройств - сепараторов водорода, топливных элементов и электролизеров [1, 2].

Недавние исследования показали, что ионная проводимость акцепторно-допированных оксидов на основе AHfO<sub>3</sub> (A = Ca, Ba, Sr) сопоставима с проводимостью перовскитов на основе AZrO<sub>3</sub>, но при этом гафната обладают более высокой химической стабильностью. Вместе с тем, как показывает анализ литературы, протонпроводящие соединения на основе AHfO<sub>3</sub> недостаточно изучены как экспериментально, так и теоретически [3]. Расчеты из первых принципов для этих оксидов проводились в единичных работах.

Для разработки и оптимизации свойств протонпроводящих оксидов, в частности на основе акцепторно-допированных гафната, необходимо углубленное исследование процессов гидратации, дефектообразования и переноса заряда. Сделать выводы о механизмах влияния дефектов и примесей основываясь только на экспериментальных данных практически невозможно. Расчёты из первых принципов, в частности, основанные на теории функционала плотности (DFT), могут предоставить важную микроскопическую информацию, например об электронной структуре материала, энергиях образования точечных дефектов и стабильности различных фаз. Кроме того, результаты DFT расчетов необходимы для построения аналитических моделей, на основе которых можно предсказать макроскопические свойства оксидов и связать эффективность электрохимических устройств с микроскопическими характеристиками протонпроводящих материалов [5].

В данной работе для расчета электронных и геометрических структур недопированных оксидов на основе AHfO<sub>3</sub> (A = Ca, Ba, Sr) были протестированы функционалы плотности PBE, который является стандартным обобщенным градиентным функционалом (GGA) и гибридный HSE06, который комбинирует часть точного обмена из уравнения Хартри-Фока с обменно-корреляционной энергией GGA PBE. Все расчеты проводились с помощью кода FHI-aims [7] с использованием “light” базисного набора, основанного на численных атомно-центрированных орбиталах.



Изначальные структуры для расчетов были выбраны из известных данных о симметрии исследуемых перовскитов при комнатной температуре [6]. Постоянные решётки для  $\text{AHfO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) рассчитанные с помощью функционалов плотности PBE и HSE06 приведены в Таблице 1. Расчет показал, что максимальная погрешность воспроизведения геометрических параметров по сравнению с экспериментальными данными в случае PBE  $0.068 \text{ \AA}$  и  $0.014 \text{ \AA}$  в случае HSE06.

**Таблица 1.** Параметры решётки  $a$ ,  $b$ , и  $c$  для элементарных ячеек в  $\text{\AA}$ .

Материал	PBE	HSE06	Эксперимент [8]
$\text{BaHfO}_3$	4.213	4.184	4.180
$\text{CaHfO}_3$	5.614	5.574	5.570
	5.782	5.740	5.731
	8.049	7.994	7.981
$\text{SrHfO}_3$	5.815	5.771	5.785
	5.853	5.808	5.798
	8.235	8.178	8.179

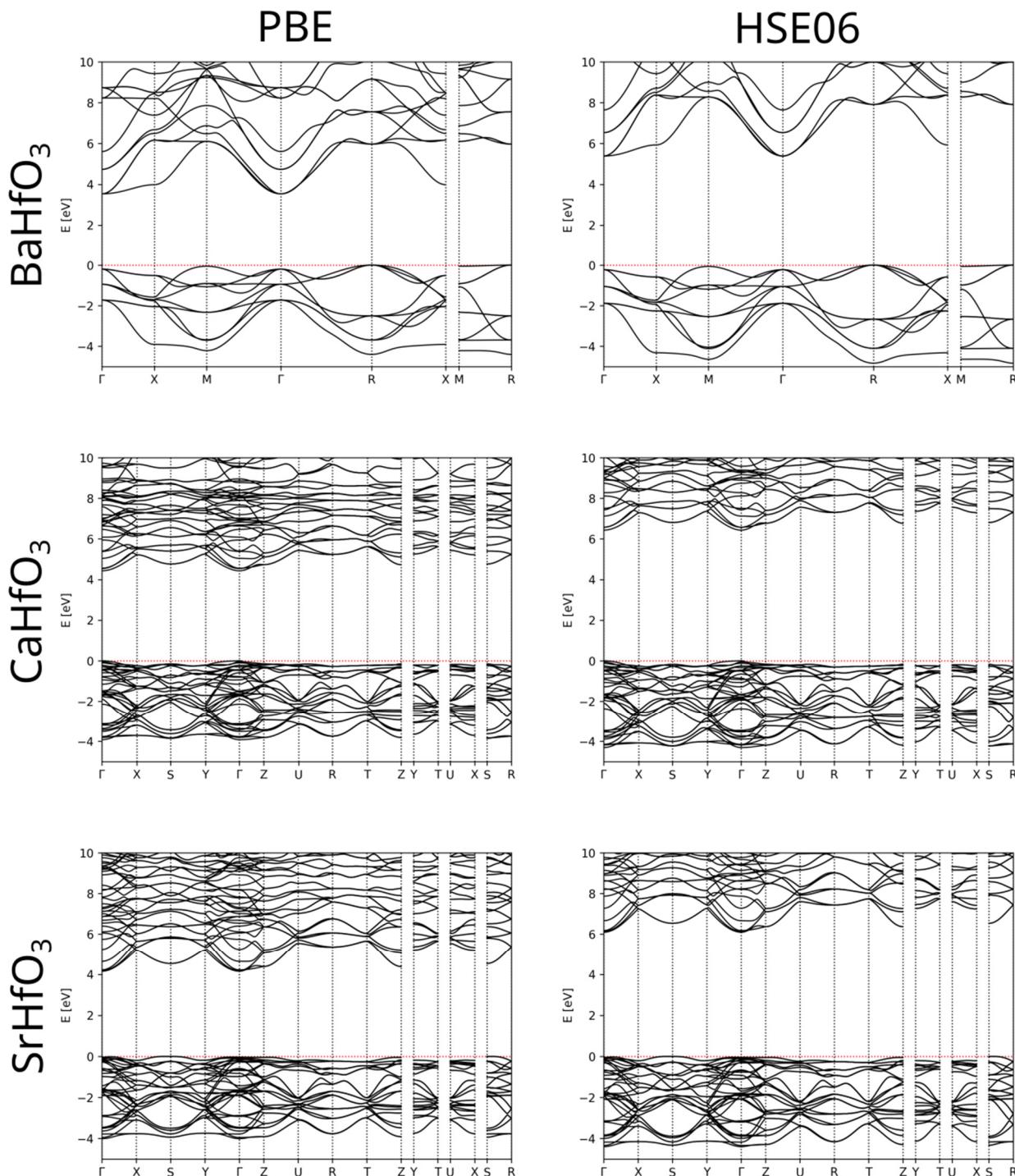
Присутствие дефектов может приводить к значительной релаксации их окружения в кристаллической решетке. Степень релаксации и связанная с ней энергия определяются электронной структурой и электронной плотностью вокруг дефектов, которые могут существовать в различных зарядовых состояниях вводя новые локализованные электронные состояния в запрещенной зоне или вблизи краев зон проводимости и валентной зоны. Правильный учет этих изменений важен для точного определения энергии образования дефектов. Как видно из Таблицы 2 расчет с помощью функционала плотности PBE занижает значения запрещённой зоны на более чем 2 eV по сравнению с экспериментальными значениями.

**Таблица 2.** Ширина запрещённой зоны в eV.

Материал	PBE	HSE06	Эксперимент
$\text{BaHfO}_3$	3.5	5.4	6.0 [9]
$\text{CaHfO}_3$	4.4	6.4	6.2 [10]
$\text{SrHfO}_3$	4.2	6.1	6.1 [11]

Таким образом, включение части точного обмена позволяет HSE06 лучше учитывать сильные корреляционные эффекты и неоднородности электронной плотности в системах с f- и d-электронами, что сказывается на более точном описании электронной и кристаллических структур оксидов на основе  $\text{AHfO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ). Высокая сложность вычислений с помощью функционала HSE06 может быть непрактична для исследования энергетики образования дефектов,

однако полученные данные о зонной структуре (Рисунок 1) могут быть использованы для параметризации поправки Хаббарда (DFT+U) [12], которая явно учитывает кулоновскую энергию электрон-электронного взаимодействия для локализованных орбиталей, с вычислительной сложностью, сравнимой с PBE.



**Рисунок 1.** Зонные структуры  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{CaHfO}_3$  и  $\text{SrHfO}_3$  рассчитанные функционалами РВЕ и HSE06.



## Список литературы

1. *Clarita Y Regalado Vera et al.* // J. Phys. Energy. 2021. V. 3. P. 032019.
2. *Kochetova N. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222.
3. *Murphy R. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2020, V.30. P. 2002265.
4. *Filatov N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2023. I 48, 59, P. 22649-22655.
5. *Putilov L., Tsidilkovski V.* // Energy Conv. and Man. Mat. 2022. V. 267. P. 115826.
6. *Dunyushkina L. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43(15), P. 6681-6698.
7. *Blum V. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2009. V. 180. P. 2175-2196.
8. *Feteria A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 893-901.
9. *Yangthaisong A.* // Phys. Lett. A. 2013 V. 377(12). P. 927-931.
10. *Rauwel E. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22(6). P. 1174-1179.
11. *Rossel C. et al.* // Microelectronic Engineering. 2007. V. 84(9-10). P. 1869-1873.
12. *Anisimov V., Zaanen L., Andersen O.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 943.



УДК 66.074.36

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОДОРОДНОГО НАСОСА НА ОСНОВЕ ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ В УСЛОВИЯХ ВАКУУМА

С.В. Нагорный<sup>1,2\*</sup>, Р.М. Меншарапов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

\*e-mail: nagornyy126@yandex.ru

Электрохимический водородный насос (ЭВН) на основе протонообменной мембранны (ПОМ) – это перспективная быстро развивающаяся технология, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1А. Данная технология позволяет выделять водород из газовых смесей и компримировать полученный водород в одну стадию [1]. Благодаря высокой селективности по водороду (чистота получаемого водорода до 99.9999 %) возможно использование водородного насоса в топливном цикле термоядерного реактора в качестве кандидатной технологии для очисткидейтерий-тритиевой смеси от гелия, образующегося в результате протекания термоядерной реакции [2, 3]. В результате протекания реакции синтеза в камере токамака топливная смесь выгорает с образованием порядка 4 % Не, который снижает характеристики плазмы и повышает температуру проведения термоядерной реакции. На сегодняшний день для выделения и очистки водорода используется технология на основе палладиевых мембран (рисунок 1 Б), которые также, как и ЭВН с ПОМ обладают высокой селективной способностью по водороду [4].

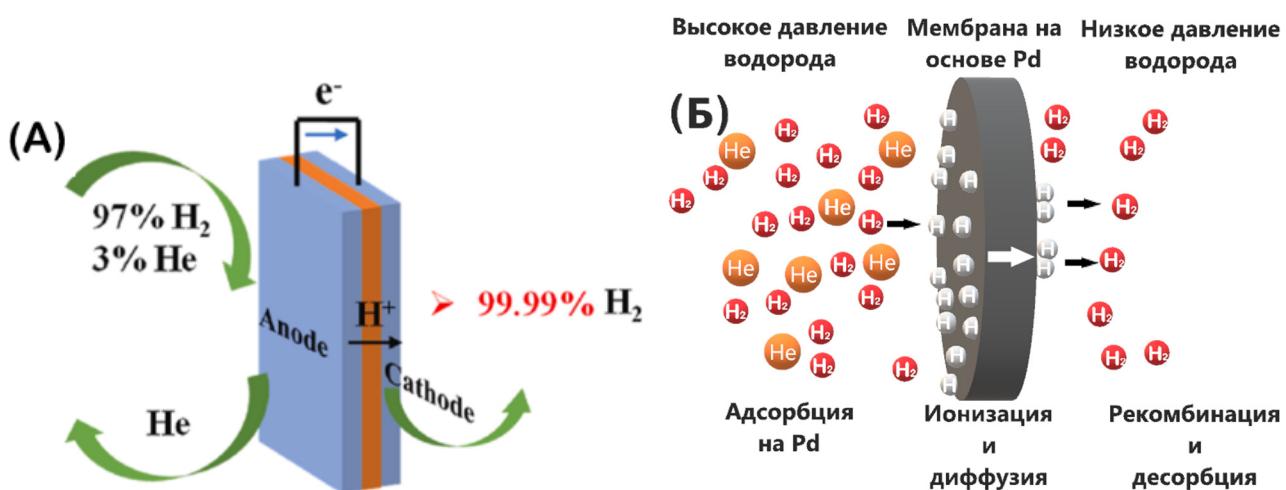


Рисунок 1. Принципиальная схема работы ЭВН (А) и Pd - мембранны (Б).

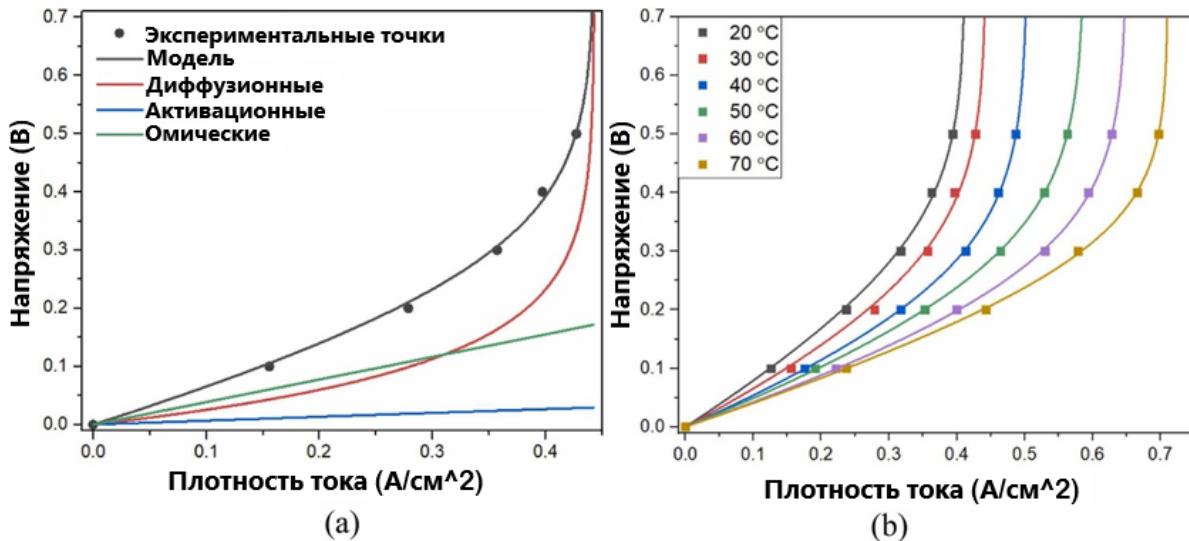
Термоядерные установки, а значит и их топливные циклы, значительно отличаются по масштабам, функциональным особенностям, количеству и



величинам потоков трития в системах, что делает практически невозможным использование одних и тех же технологий в разных установках. Топливной цикл термоядерного реактора несет в себе несколько наиболее важных задач: откачка камеры токамака до высокого вакуума, инжекция топлива в плазму, переработка топливной смеси после реакции синтеза, наработка трития в бланкетах с последующей очисткой продувочного газа [2]. Так, современные токамаки TFTR и JET работали в импульсном режиме, что позволяло перерабатывать относительно небольшое количество трития (20 – 60 г) в промежутках между импульсами. Строящийся токамак ITER будет работать в квазистационарном режиме (серия импульсов длительностью 4500 секунд), а общее количество трития в топливном цикле более 1000 г [2]. Увеличение количества трития, эксплуатируемого в топливном цикле, приводит к необходимости применять более эффективные и производительные технологии, чем палладиевые мембранны.

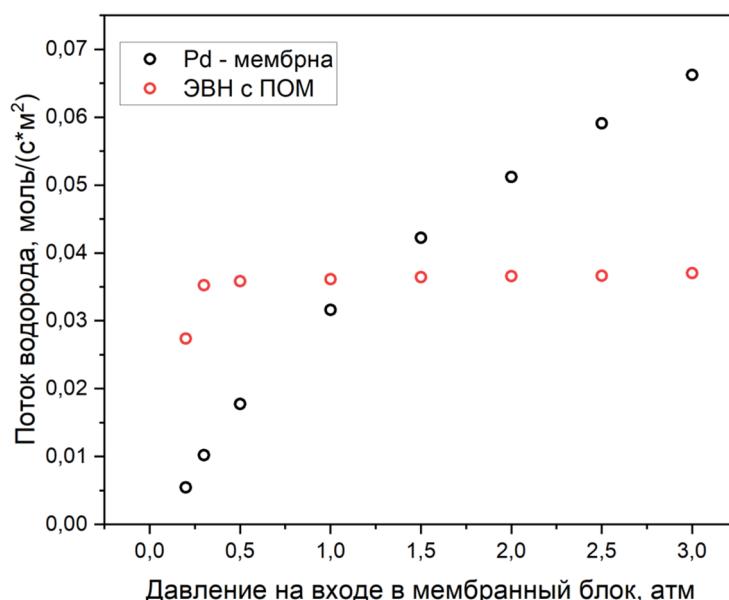
Важной отличительной особенностью топливного цикла является узкий диапазон рабочих давлений топливной смеси от высокого вакуума до нескольких атмосфер, также в трубопроводах для транспортировки давление топливной смеси не превышает значение атмосферного давления [2]. Для подбора оптимальной технологии очистки дейтерий-тритиевой смеси от примесей необходимо изучить параметры функционирования устройства в условиях приближенных к топливному циклу термоядерного реактора. Таким образом, для оценки возможности применения ЭВН в топливном цикле термоядерного реактора необходимо изучить параметры работы в диапазоне низких давлений (до 0.1 МПа) и оценить влияние низких давления на производительность водородного насоса.

В докладе представлены результаты испытания ячейки водородного насоса в диапазоне низких давлений (0.01 – 0.03 МПа) и при различных рабочих температурах ячейки (20 – 70 °C), что представлено на рисунке 2 (а) и (б) [5]. На основе экспериментальных данных и компьютерного моделирования работы ЭВН оценен вклад различных перенапряжений в вольтамперную характеристику (рисунок 2 а). Также получены полуэмпирические зависимости предельного тока и сопротивления от температуры для диапазона давлений 0.01 – 0.03 МПа. и эмпирическая зависимость производительности ЭВН по водороду от температуры и напряжения ячейки.



**Рисунок 2.** (а) Вольтамперная характеристика ЭВН с ПОМ и вклад различных перенапряжений; (б) вольтамперная характеристика при температуре 20 - 70 (точки - экспериментальные данные; линии - кривые, полученные с помощью компьютерного моделирования) [5].

По результатам проведенных испытаний определено, что зависимость плотности тока от температуры носит линейный характер, влияние анодного давления на плотность тока отсутствует, что позволяет эффективно использовать ЭВН с ПОМ для выделения водорода из газовых смесей в условиях вакуума. Также рассчитана производительность ЭВН с ПОМ в сравнении с применением палладиевых мембранных при различном рабочем давлении (рисунок 3).



**Рисунок 3.** Зависимость потока от давления для ЭВН с ПОМ и палладиевой мембранны.



Анализируя представленный график можно сделать вывод, что палладиевые мембранны при пониженном давлении оказываются малопроизводительными, что может стать ограничением для их использования в ТЦ ТЯР в условиях увеличения объёмов используемого трития. ЭВН с ПОМ может заменить мембранные технологии в ТЦ ТЯР, повысив производительность систем очистки дейтерий – тритиевой смеси от примесей.

*Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»*

## Список литературы

1. *Iwahara H. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. No. 1-4. P. 271-278.*
2. *Иванов Б. В. и др. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45 №. 4. С. 105.*
3. *Zeng Y. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. V. 63. P. 418-423*
4. *Rahimpour M. R. et al. // Chem. Engin. and Proces.: Proc. Intens. 2017. V. 121. P. 24-49.*
5. *Ivanov B. V. et al. // Process Safety and Environ. Prot. 2023. V. 180. P. 744-751.*



УДК 661.931

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИЗОТРОПНОЙ СЕТИ СУБМИКРОННЫХ ВОЛОКОН НИКЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Г.Р. Низамеева<sup>1,2\*</sup>, Э.М. Лебедева<sup>1,2</sup>, И.Р. Низамеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
\*e-mail: gulya.riv@gmail.com

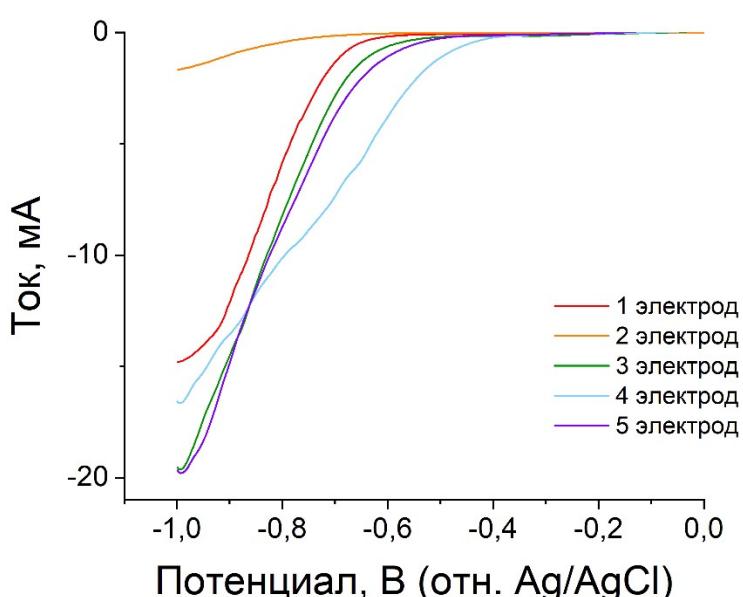
Водород является важным химическим сырьем в современной химической промышленности, который используется в нефтепереработке, производстве аммиака и металлообработке. К тому же, водород считается топливом будущего, который может стать альтернативой традиционным видам топлива. Производство водорода в настоящее время в основном осуществляется путем риформинга природного газа или газификации угля в синтез-газ [1]. Однако в ходе этого процесса в качестве побочного продукта выделяется большое количество углекислого газа. Наиболее эффективным и чистым способом получения водорода является электролиз воды. Данный метод получения водорода отличается рядом преимуществ. Во-первых, используется доступное сырье - вода. Во-вторых, в ходе процесса не выделяются загрязняющие атмосферу побочные продукты. Стоит еще отметить, что в результате получается продукт с высокой степенью чистоты (99.99%). Однако при электролизе для расщепления молекул воды на водород требуются большие энергии, то есть большие потенциалы. Для снижения потенциала реакции используются катализаторы. Наилучшим катализатором реакции выделения водорода считается платиновый катализатор [2]. Однако высокая стоимость платины подталкивает ученых к созданию катализаторов на основе неблагородных металлов. Среди металлов переходной группы никель обладает наибольшей электрокаталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода и может быть использована в качестве эффективного катализатора.

В данной работе реакцию выделения водорода исследовали на 5 типах модифицированных никелем стеклоуглеродных электродах: 1 – стеклоуглеродный электрод, модифицированный чистой пленкой никеля; 2 – стеклоуглеродный электрод, модифицированный субмикронными волокнами никеля; 3 – стеклоуглеродный электрод, модифицированный субмикронными волокнами никеля, поверх которых электрохимически осаждена чистая пленка никеля; 4 – стеклоуглеродный электрод с чистой пленкой никеля, поверх которой нанесены субмикронные волокна никеля; 5 – стеклоуглеродный электрод «сэндвич» структуры «пленка никеля-волокна никеля-пленка никеля». Во всех случаях пленка никеля нанесена гальваническим методом.



Электрокаталитическую активность изготовленных электродов по отношению к реакции выделения водорода оценивали на основе циклических поляризационных кривых и кривых Тафеля. Циклические поляризационные кривые записывались в бескислородной среде 0,5 М водного раствора  $H_2SO_4$  в трехэлектродной электрохимической ячейке в диапазоне потенциалов от -1 В до 0,5 В относительно насыщенного  $Ag/AgCl$ . Изготовленные модифицированные электроды были использованы в качестве рабочего электрода.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые для пяти электродов в бескислородной среде 0,5 М водного раствора  $H_2SO_4$ .



**Рисунок 1.** Поляризационные кривые модифицированных электродов (1), (2), (3), (4) и (5) в 0,5 М водном растворе  $H_2SO_4$  при комнатной температуре.

Видно, что потенциалы реакции выделения водорода для 5 различных электродов отличаются. Перенапряжение реакции выделения водорода для стеклоуглеродного электрода, модифицированного пленкой никеля (1) и субмикронными волокнами никеля (2) составляет -0,6 В. В ходе исследований установлено, что волокна никеля ведут себя нестабильно, по сравнению с пленкой никеля. В процессе циклирования, после первого цикла, наблюдается разрушение волокон, что сказывается на значениях катодного тока. Потенциал реакции выделения водорода для электродов (3) и (5) составляет -0,5 В. По своей структуре эти электроды похожи друг на друга. По сравнению с электродами (1) и (2), потенциал выделения водорода для электрода (3) сместился в положительную сторону на 200 мВ и составляет 0,4 В. Смещение потенциала реакции в положительную сторону связано с увеличением удельной площади поверхности электрода (4) по сравнению с другими электродами, поскольку этот



электрод приготовлен путем нанесения на поверхность пленки никеля волокон никеля.

Таким образом, показано, что электрокаталитическая активность приготовленных электродов зависит от морфологии и их структуры. Стеклоуглеродный электрод с чистой пленкой никеля, поверх которой нанесены субмикронные волокна никеля, обладает наибольшей электрокаталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода по сравнению с другими.

## Список литературы

1. *Sherif S. A., Barbir F., Veziroglu T. N* // Solar Energy 2005. V. 78. P. 647–660.
2. *Zeng K., Zhang D.* // Progress in Energy and Combustion Science 2010. V. 36. P. 307–326.



УДК: 538.9; 539.216.2; 539.23

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАКТОРОВ ПАРОГАЗОВОГО РИФОРМИНГА

И.С. Петриев<sup>1,2\*</sup>, П.Д. Пушанкина<sup>1</sup>, Г.А. Андреев<sup>1</sup>, С.Н. Иванин<sup>1</sup>,  
М.В. Папежук<sup>1</sup>, А.И. Симонов<sup>1</sup>, Н.А. Прохоров<sup>1</sup>.

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

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: petriev\_iliya@mail.ru

Мембранны на основе палладия применяют для сепарации газов и получения водорода высокой степени чистоты. Основными важными характеристиками палладиевых мембран являются высокая проницаемость и селективность по водороду (чистота продукта 99,999%) [1]. Однако, мембранны из чистого палладия склонны к водородному охрупчиванию и обладают высокой стоимостью. Решением представляется легирование их другими неблагородными металлами, что позволит повысить прочность мембран при работе в атмосфере водорода и снизить стоимость конечного продукта. Таким наиболее перспективным материалом для создания водородопроницаемых мембран является сплав палладия и меди с оптимальным содержанием меди 40 % [2].

В ходе работы были получены образцы фольг сплава Pd-Cu40%, изготовленные тремя методами: плавки и проката с промежуточными отжигами, магнетронного распыления с применением сплошной мишени и составной мишени.

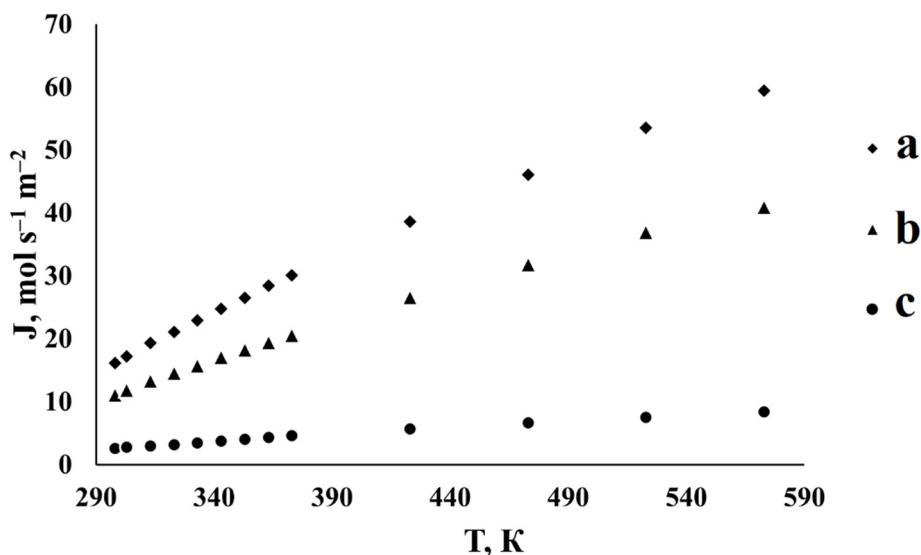
Суть первого метода заключалась в изготовлении однородного сплава Pd-Cu40%, путем плавления компонентов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для достижения однородности сплав получали путем серии плавок. Далее полученный слиток раскатывали на вальцевом станке с промежуточными отжигами до толщины 20 мкм.

Суть второго метода заключалась в получении тонких бездефектных пленок сплава Pd-Cu40% методом магнетронного распыления со сплошной мишени. В качестве мишени использовалась палладий-медная фольга с содержанием меди 40 %, полученная первым методом. В результате напыления были получены тонкие пленки сплава Pd-Cu40% толщиной 300 нм, нанесенные на обе стороны основы из ниобия.

В рамках третьего метода палладий-медная пленка изготавливается с применением составной мишени, собранной из раскатанных фольг палладия и меди с соотношением площадей 60:40. Такая методика позволяет быстро и легко получать сплавы с различным соотношением и составом компонентов.



Образцы полученных Pd-Cu<sub>40%</sub> пленок исследовались в качестве мембран в процессах транспорта водорода. На рисунке 1 представлены данные температурной зависимости плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,1 МПа для Pd-Cu<sub>40%</sub> мембран, изготовленных методом магнетронного распыления с использованием сплошной (а) и составной (б) мишеней и методом плавки и прокатки с промежуточными отжигами (в).



**Рисунок 1.** Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода при избыточном давлении 0,1 МПа на входной стороне мембран сплава Pd-Cu<sub>40%</sub>.

Согласно представленным данным, наивысшую плотностью потока продемонстрировали мембранны, изготовленные методом магнетронного напыления. Обе мембранны, полученные с применением сплошной и составной мишеней, обладали достаточно близкими значениями плотности проникающего потока – 60 и 40 моль/с м<sup>2</sup>. Полученные значения оказались до 8,5 раз выше, чем для мембранны, изготовленной методом плавки и проката с промежуточными отжигами, продемонстрировавших численные значения плотности потока до 7 моль/с м<sup>2</sup>. Зафиксированное значительное увеличение плотности потока мембранны, полученных методом магнетронного распыления, вероятно, обусловлено значительным уменьшением толщины пленки и упорядочением твердого раствора с образованием  $\beta$ -фазы с менее плотной кристаллической решеткой, по сравнению с ГЦК решеткой  $\alpha$ -афазы.

В результате проведенной работы можно сделать вывод, что достаточно перспективным методом получения бездефектных тонкопленочных материалов с высокой проницаемостью является метод магнетронного напыления. Метод также отличается значительной экономией расхода драгоценного металла за счет снижения толщины получаемых пленок.



*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках проекта № 24-19-20070.*

## Список литературы

1. Филипов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 6. С. 627–643.
2. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Clara Gonçalves M., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 16. P. 6451–6476.



УДК: 538.9; 539.216.2; 539.23

## ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С НЕКЛАССИЧЕСКИМ ГАБИТУСОМ КАК ВЫСОКОАКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР В МЕМБРАННЫХ ВОДОРОДНЫХ ПРОЦЕССАХ

П.Д. Пушанкина<sup>1</sup>, Г.А. Андреев<sup>1</sup>, С.Н. Иванин<sup>1</sup>, М.В. Папежук<sup>1</sup>,  
А.И. Симонов<sup>1</sup>, Н.А. Прохоров<sup>1</sup>, С.С. Джимак<sup>1</sup>, И.С. Петриев<sup>1,2</sup>

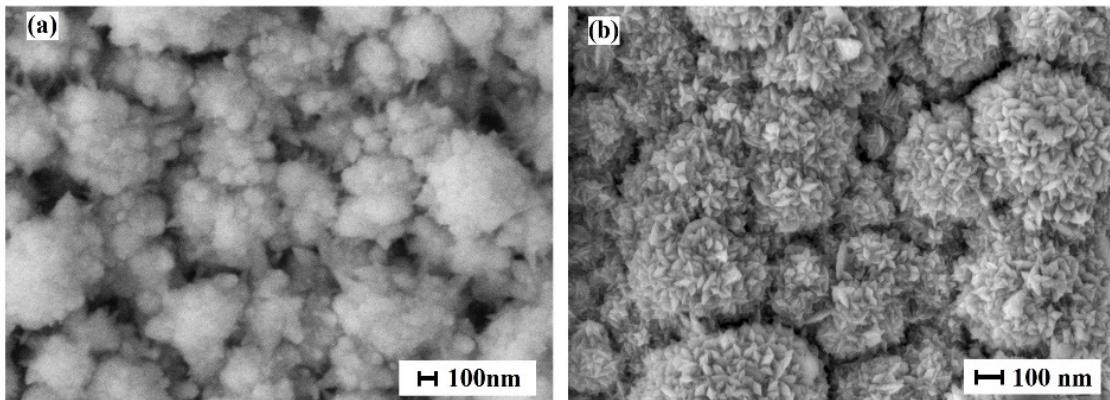
<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: polina\_pushankina@mail.ru

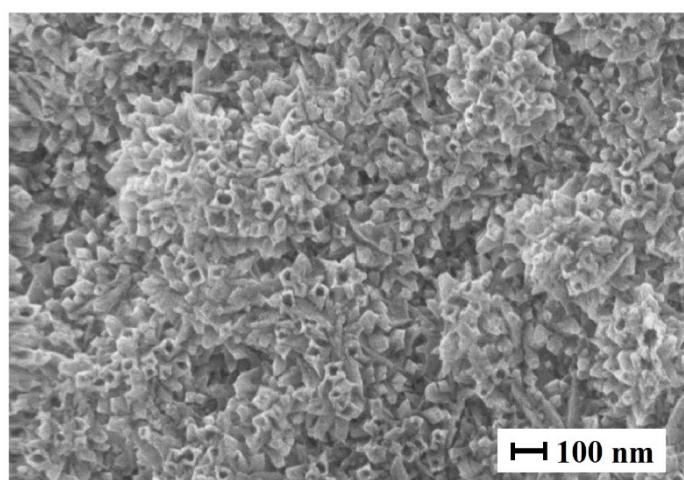
Мембранны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1]. Однако, при низких температурах (< 200 °C) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембранны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц [2]. Каталитические системы на основе палладия являются достаточно устойчивыми к ядам, таким как монооксид углерода (CO), что делает их перспективными материалами для использования в устройствах диффузационной очистки водорода путем парового реформинга. Нанесение таких покрытий позволит интенсифицировать транспорт водорода в условиях низких температур, где подавляющее влияние на процесс проникновения водорода оказывают поверхностные стадии. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем на основе Pd-Pt наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембранны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано два вида покрытий на поверхности палладий-серебряных пленок по классической и авторским методикам. Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривает получение частиц только сферической формы. Однако, вариация условий эксперимента, таких как ток и время осаждения, и состав рабочего раствора, позволила получить покрытия особой геометрии, такие как нанозвезды. Необходимыми условиями получения частиц такой морфологии являются четкое соотношение компонентов в рабочем растворе с добавлением поверхностно-активного вещества, а также снижение плотности тока осаждения, по сравнению с классическими методиками. Исследование полученных наночастиц показало, что покрытия образцов пленок, модифицированных классической палладиевой чернью, состояли из наночастиц сферической формы диаметром порядка 90-100 нм. Модификаторы, синтезированные по методике нанозвезд, состояли из пентагонально структурированных наночастиц диаметром порядка 90-110 нм. Микрофотографии поверхности модифицированных пленок представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Микрофотографии поверхности Pd-Ag плёнок, модифицированных классической палладиевой чернью (а) и пентодвойниками Pd-Pt частицами (б).

В процессе исследования было обнаружено, что пентагональные частицы в составе модификатора являются полыми. В процессе травления соляной кислотой оболочка частицы утончалась и образовывались множественные взрывоподобные разрывы, что подтверждается SEM изображениями, представленными на рисунке 2. Центрами разрушений пентагональных частиц являлись точки пересечения границ двойников и дисклиниаций на поверхности частиц, т.е. точки максимальной концентрации внутренних упругих напряжений. Таким образом, можно предположить, что содержание дисклиниаций в электролитически синтезируемых частицах может привести к образованию в них внутренней пустоты. Подобное строение частиц безусловно сказывается на экономической выгоде, выражющейся в уменьшении расхода драгоценного металла.

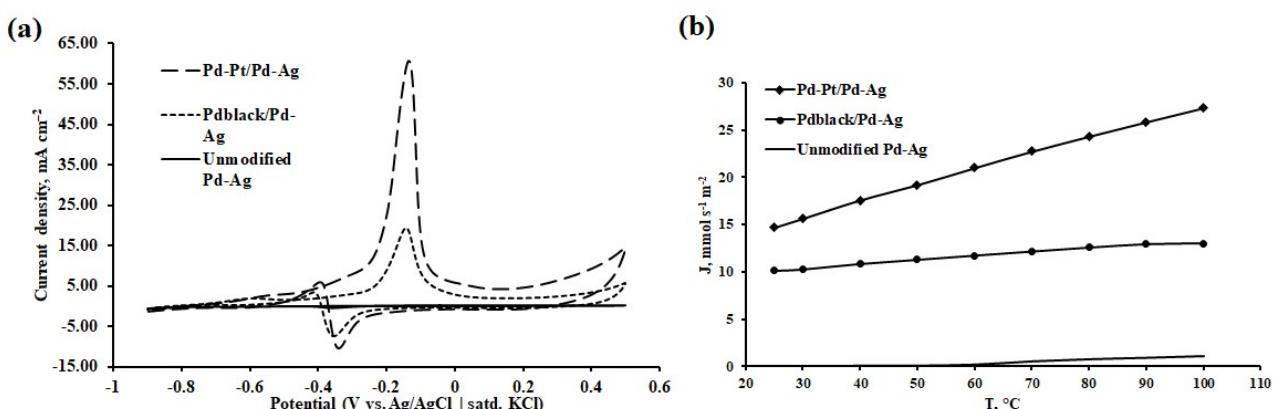


**Рисунок 2.** SEM изображения полых наночастиц Pd-Pt.

Модифицированные каталитическими покрытиями тонкие пленки исследовались в процессах щелочного окисления метанола (рисунок 3а).

Согласно полученным результатам, пленки-электроды, модифицированные нанозвездами, продемонстрировали уникально высокие значения пиковой плотности тока вплоть до  $60.72 \text{ mA cm}^{-2}$ . Электроды с классическими наночастицами обладали активностью в 3,14 раза меньше порядка  $19.28 \text{ mA cm}^{-2}$ . Следует отметить, что все синтезированные каталитические покрытия продемонстрировали высокую устойчивость к отравлению CO и долговременную стабильность в реакции щелочного окисления метанола.

Модифицированные тремя типами покрытий пленки были исследованы в процессах низкотемпературного ( $25\text{--}100^\circ\text{C}$ ) транспорта водорода в качестве мембран. Как видно из рисунка 3b, значения плотности проникающего потока водорода через мембранны, модифицированные нанозвездами, до 2,1 раза выше, чем через мембранны с классической чернью, и на порядок выше, чем для мембранны без покрытия.



**Рисунок 3.** Каталитические и мембранные исследования модифицированных пленок: циклические вольтамперограммы модифицированных электродов и без покрытия в реакции щелочного окисления метанола (а), температурная зависимость плотности потока водорода на входной стороне модифицированных мембранны и без покрытия (б).

Полученный результат, достигнутый мембранными с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь оказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода. Предположительно, это же является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембранны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода.

Использование разрабатываемых наноструктурированных мембранных материалов позволит значительно интенсифицировать транспорт водорода и



снизить рабочие температуры, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20068.*

## Список литературы

1. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Clara Gonçalves M., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 6451–6476.
2. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. № 118894.



УДК 538.931+544.478-03+620.92+661.961.623

## ДИЗАЙН КИСЛОРОДПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В КИСЛОРОДНО-УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

В.А. Садыков\*, Ю.Н. Беспалко, А.В. Краснов, Ю.Е. Федорова, Н.Ф. Еремеев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: sadykov@catalysis.ru

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным способом получения водорода и синтез-газа по причине одновременной утилизации двух парниковых газов – метана и диоксида углерода [1]. Для подавления зауглероживания катализаторов перспективен процесс смешанной кислородно-углекислотной конверсии метана, особенно с подачей кислорода из воздуха через кислородпроводящую мембрану. Для создания эффективных мембранных каталитических реакторов необходима разработка материалов с высокой смешанной кислород-ионной – электронной проводимостью, стабильных в рабочих условиях и обладающих оптимальными термомеханическими характеристиками [2-4]. Наиболее перспективными являются оксиды со структурой перовскита [3, 4], Раддлсдена – Поппера [3, 5], флюорита [3, 6], пирохлора [3, 7] и композиты на их основе [3, 4]. Настоящая работа посвящена разработке и испытанию кислородпроводящей мембраны из этих материалов для получения синтез-газа из метана в таком смешанном процессе. На основе ранее проведенных авторами исследований [8-11], в качестве материалов мембранны выбраны композиты на основе  $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (PNC),  $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (YDC) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$  (BYC), которые обладают высокой подвижностью кислорода и устойчивостью к воздействию реакционной среды.

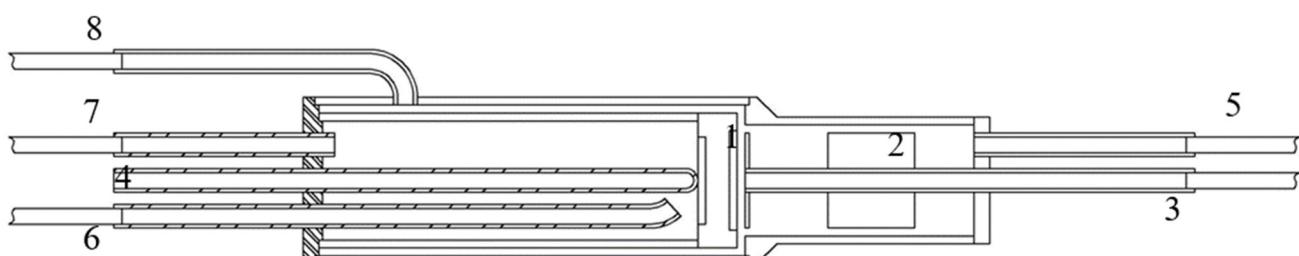
Для создания асимметричной нанесенной мембраны использовались композиты PNC – YDC в качестве функционального (permselektivного) слоя и BYC – YDC – PNC в качестве промотирующего слоя (Рисунок 1). Слои наносились на Ni/Al пеноносители с градиентной пористостью методом фильтрации. Каталитический мембранный реактор (Рисунок 2) включал в себя полученную мембрану и блочный катализатор, описанный в работе [12]. Кислородная проницаемость мембраны изучалась при подаче воздуха (4 л/ч) и аргона (8,2 л/ч) на воздушную и топливную стороны мембраны, соответственно. Характеристики реактора изучались при подаче 35 об. %  $\text{CH}_4$  + 45 об. %  $\text{CO}_2$  + Ar (5.1 и 6.7 л/ч) на топливную сторону мембраны и воздуха (5.3 л/ч) на воздушную сторону мембраны.

В тестах с воздухом и аргоном кислородная проницаемость составляла ~0.37 – 0.47 мл  $\text{O}_2$ /(см<sup>2</sup>мин) при 500 – 900 °C, что обеспечивается свойствами транспорта кислорода композитов PNC – YDC [8-10] и BYC – PNC – YDC [11] и

является достаточным для оптимального подвода кислорода в реакционную зону при работе мембранны в условиях смешанной конверсии метана. Кажущаяся энергия активации проницаемости  $\sim 7$  кДж/моль, что сильно ниже кажущейся энергии активации коэффициента самодиффузии кислорода и общей проводимости PNC – YDC [8-10] и может говорить о существенном влиянии газофазной диффузии [13, 14].



**Рисунок 1.** Послойная схема кислородпроводящей мембранны.

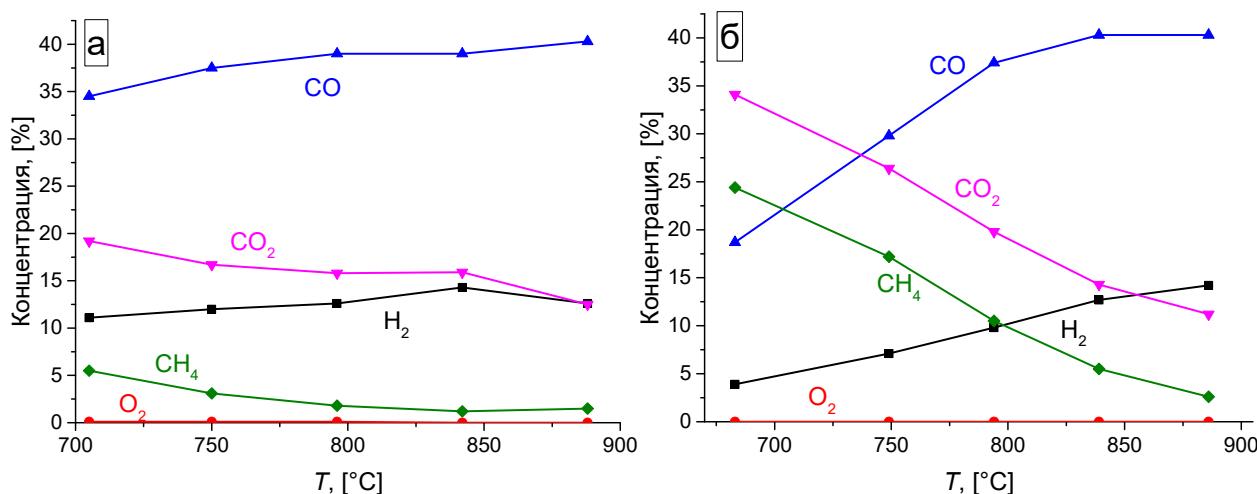


**Рисунок 2.** Схема реактора на основе асимметричной нанесенной кислородпроводящей мембранны и каталитического блока. 1 – мембрана, 2 – блочный катализатор, 3 – труба подачи топливной смеси, 4 – термопарный карман, 5 – труба сброса продуктов, 6 – приемная труба продувки, 7 – сбросная труба продувки, 8 – байпасная труба сброса.

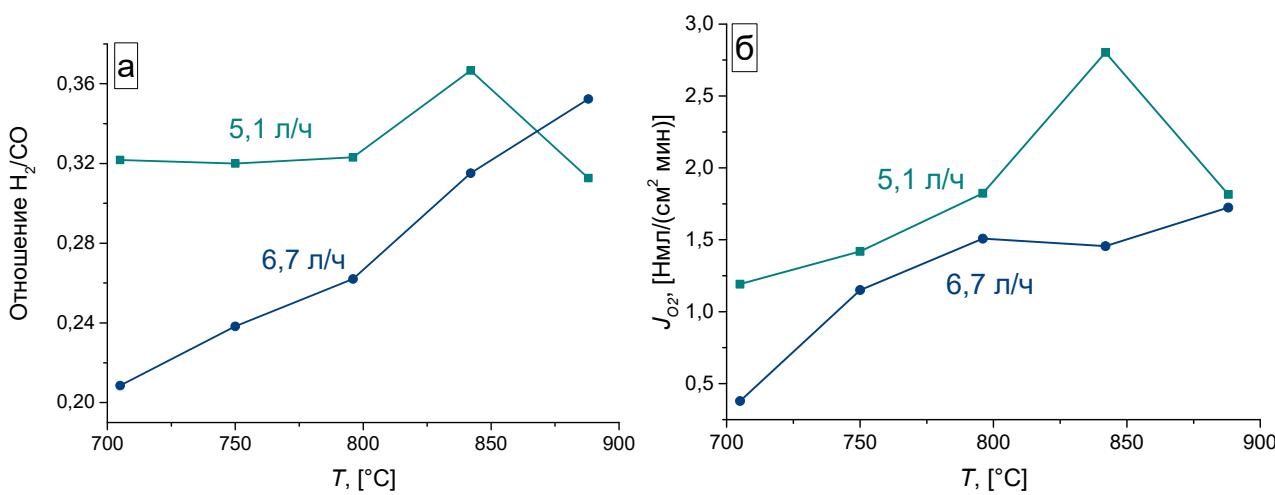
При проведении реакции УКМ с участием кислорода, выделяемого из воздуха через мембрану, было показано, что основными продуктами являются  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Кислород, выделяемый из воздуха мембраной, расходуется полностью, в то время как  $\text{CO}_2$  частично остается, а конверсия метана составляет  $\sim 50 - 100 \%$

в зависимости от температуры и времени контакта (Рисунок 3). Соотношение  $H_2/CO$  составляет  $\sim 0.2 - 0.4$  (Рисунок 4 (а)).

Кислородная проницаемость мембранны в условиях реакции смешанной конверсии метана достигает  $\sim 3 \text{ мл О}_2/(\text{см}^2\text{мин})$  (Рисунок 4 (б)), что превышает значения в тестах с кислородом и аргоном. Это связано с большим градиентом химического потенциала кислорода в данной реакции, где с топливной стороны подается смесь метана и  $CO_2$ , что повышает движущую силу для его потока через мембрану.



**Рисунок 3.** Состав газовой смеси на выходе с топливной стороны мембранны в реакции конверсии метана, подача  $CH_4+CO_2+Ar$  5,1 л/ч (а) и 6,7 л/ч (б).



**Рисунок 4.** Отношение  $H_2/CO$  (а) и кислородная проницаемость мембранны (б) в реакции конверсии метана, подача  $CH_4+CO_2+Ar$  5.1 л/ч и 6.7 л/ч (б).

Оценка кажущейся энергии активации кислородной проницаемости мембранны  $\sim 50 \text{ кДж/моль}$ . Это ниже значений кажущейся энергии активации коэффициента самодиффузии кислорода для нанокомпозита PNC – YDC и выше



кажущейся энергии активации его общей проводимости [8-10], что может свидетельствовать о влиянии газофазной диффузии и особенностей протекания каталитической реакции конверсии метана [14-16].

Таким образом, было продемонстрировано, что разработанная асимметричная нанесенная кислородпроводящая мембрана на основе композитов PNC – YDC и BYC – YDC – PNC позволяет получать высокие значения кислородной проницаемости как в испытаниях на воздухе, так и в условиях смешанной кислород-углекислотной конверсии метана, что обеспечивается, главным образом, высокими подвижностью и реакционной способностью кислорода композитов PNC – YDC и BYC – YDC – PNC, а также их высокой смешанной ионной-электронной проводимостью. Каталитические мембранные реакторы данной конструкции работают стабильно в данных условиях без деградации характеристик.

*Разные части работы выполнены в рамках проекта бюджетного финансирования ИК СО РАН FWUR-2024-0033 и проекта РНФ 23-73-00045.*

## Список литературы

1. Awad M.M., Kotob E., Taialla O.A., Hussain I., Ganiyu S.A., Alhooshani K. // Energy Convers. Manag. 2024. V. 304. P. 118252.
2. Manohar // IJMER. 2021. V. 2. P. 1492–1506.
3. Sadykov V., Pikalova E., Sadovskaya E., Shlyakhtina A., Filonova E., Eremeev N. // Membranes. 2024. V. 13. P. 698.
4. Chen G., Widenmeyer M., Yu X., Han N., Tan X., Homm G., Liu S., Weidenkaff A. // J. Am. Ceram. Soc. 2024. V. 107. P. 1490–1504.
5. Pikalova E.Yu., Guseva E.M., Filonova E.A. // Electrochim. Mater. Technol. 2023. V. 2. P. 20232025.
6. Zhu X., Yang W. Mixed Conducting Ceramic Membranes. Fundamentals, Materials and Applications. Berlin: Springer Berlin, Heidelberg, 2017.
7. Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 3–30.
8. Sadykov V., Eremeev N., Sadovskaya E., Bobin A., Ishchenko A., Pelipenko V., Muzykantov V., Krieger T., Amanbaeva D. // Solid State Ionics. 2015. V. 273. P. 35–40.
9. Sadykov V.A., Fedorova Yu.E., Lukashevich A.I., Vostrikov Z.Y., Eremeev N.F., Krasnov A.V., Skryabin P.I., Smorygo O.L. // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. P. 11351–11355.
10. Sadykov V.A., Krasnov A.V., Fedorova Yu.E., Lukashevich A.I., Bespalko Yu.N., Eremeev N.F., Skriabin P.I., Valeev K.R., Smorygo O.L. // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 13575–13585.
11. Bespalko Yu., Eremeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Bulavchenko O., Suprun E., Mikhailenko M., Korobeynikov M., Sadykov V. // Membranes. 2023. V. 13. P. 598.



12. Bobrova L., Vernikovskaya N., Eremeev N., Sadykov V. // Membranes. 2022. V. 12. P. 741.
13. Shelekhin A.B., Dixon A.G., Ma Y.H. // AIChE J. 1995. V. 41. P. 58–67.
14. Садыков В.А., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф., Боброва Л.Н., Краснов А.В., Симонов М.Н. // Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки. М.: РАН., 2023. С. 99–121.
15. Thornton A.W., Hilder T., Hill A.J., Hill J.M. // J. Membr. Sci. 2009. V. 336. P. 101–108.
16. Zhang P., Tong J., Huang K. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 14162–14169.



УДК 544.653.2

## АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

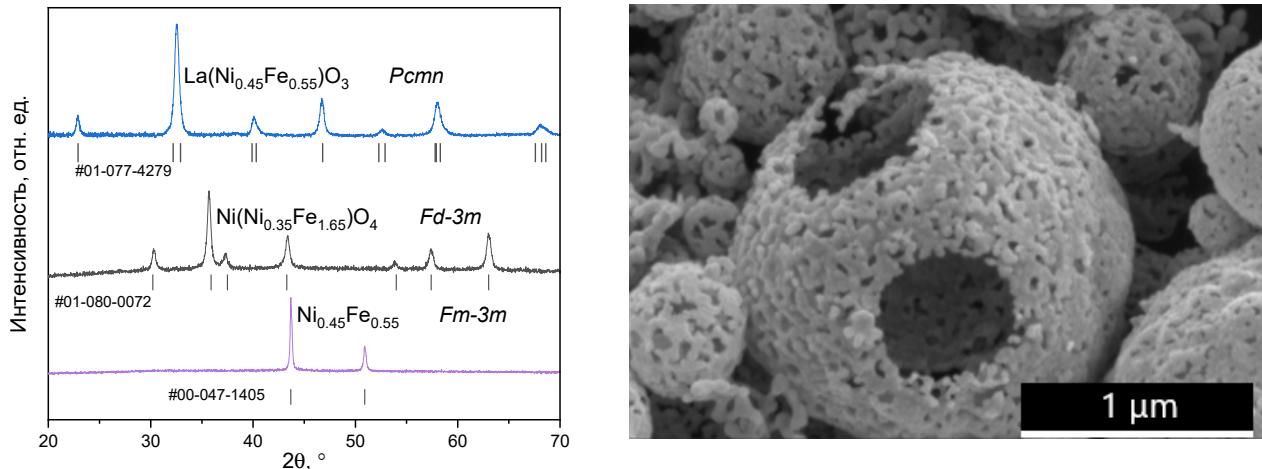
П.А. Синицын\*, С.В. Порохин, В.А. Никитина

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

\*e-mail: pavel.sinitsyn@skoltech.ru

Переход к зеленой энергетике неизбежно приводит к необходимости крупномасштабного производства зеленого водорода, в том числе электролитического, что делает актуальным поиск новых электрокатализаторов, не содержащих драгоценные металлы (Pt, Pd, Ir) [1]. Перспективными материалами для щелочного электролиза воды представляются катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Fe, Co). Электрокатализаторы реакции выделения кислорода (РВК) на основе переходных металлов охватывают широкий спектр различных соединений со структурой оксидов, сульфидов, нитридов и интерметаллических фаз. В последние годы в литературе доминирует представление о том, что в условиях РВК поверхность наиболее активных электрокатализаторов на основе переходных металлов аморфизуется, и каталитически активный слой формируется из соответствующих оксигидроксидов [2]. Экспериментально показано, что наибольшей активностью обладают оксигидроксиды железа и никеля [3], однако влияние исходной структуры материала электрокатализатора на активность каталитического слоя в настоящее время не изучено.

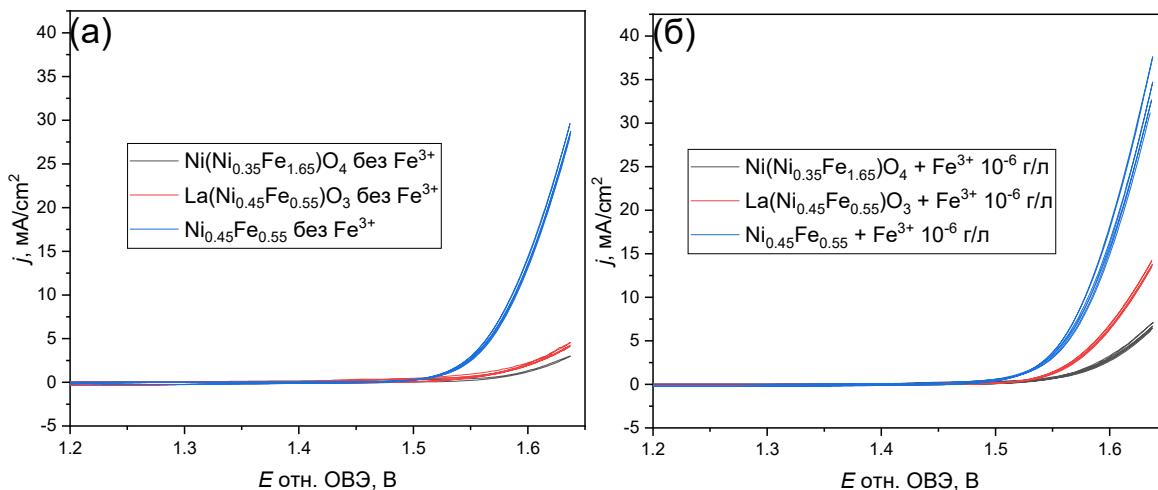
В связи с этим, данная работа посвящена сравнительному исследованию электрохимической активности электрокатализаторов с различными кристаллическими структурами, в рамках которых сохраняется одинаковое соотношение никеля и железа. Модельными объектами исследования являются соединения  $\text{LaNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$  (структура первовскита),  $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_{1.65})\text{O}_4$  (структура шпинели) и сплав  $\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$  (структура флюорита). Соединения со структурой первовскита и шпинели были синтезированы методом ультразвукового спрей-пиролиза (УСП) [4]. В синтезе сплавного электрокатализатора использовали соединение  $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_{1.65})\text{O}_4$  как прекурсор. Полученную методом УСП шпинель помещали в трубчатую печь и отжигали 15 часов в атмосфере водорода (30 мл/мин, 95% Ar + 5% H<sub>2</sub>) при 410 °C. Полученные образцы, рентгенограммы которых представлены на Рис. 1, кристаллизуются в кубической сингонии, однако обладают различными группами симметрии.



**Рисунок 1.** Рентгенограммы полученных электрокатализаторов и их типичная морфология.

Морфология и удельная поверхность синтезированных образцов были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1) и методом низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке в режимах циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Эксперименты проводили в растворе 1 М KOH без добавления и с добавлением в раствор  $10^{-6}$  г/л ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , так как ранее было обнаружено, что наличие свободных ионов железа в растворе увеличивает электрохимическую активность катализаторов на основе переходных металлов и позволяет достичь стабильных показателей плотности тока при длительном электролизе [5]. Перед началом эксперимента ячейку с раствором деаэрировали в течение 20 минут. Катализатор наносили на ВДЭ из стеклоуглерода (площадь  $0.07069 \text{ см}^2$ ) в виде суспензии, состоящей из смеси деионизированной воды с изопропанолом в соотношении 4 к 1 с добавлением связующего фторполимера-сополимера Nafion, а затем сушили в течении 24 часов при комнатной температуре.

Обнаружено, что наибольшую активность в РВК проявляет сплавной электрокатализатор  $\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$ , который позволяет достичь плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  при перенапряжении  $400 \text{ мВ}$  (Рис. 2а). Также выявлено разное влияние добавки ионов Fe в раствор на активность различных электрокатализаторов. Так, при добавлении в раствор  $10^{-6}$  г/л ионов  $\text{Fe}^{3+}$  активности шпинели и перовскита возрастают в 2 и 3 раза, соответственно (Рис. 2б), тогда как активность сплавного электрокатализатора увеличивается всего на 15%. Сделан предварительный вывод о наиболее сильном влиянии электронной проводимости материала электрокатализатора на электрохимическую активность в РВК.



**Рисунок 2.** Линейные вольтамперограммы (анодные сканы) полученных катализаторов на ВДЭ в области потенциалов выделения кислорода, зарегистрированные (а) – в отсутствие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе и (б) в присутствии  $10^{-6}$  г/л ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Скорость вращения – 1600 об/мин, раствор – 1 М КОН, скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Токи нормированы на геометрическую поверхность ВДЭ.

## Благодарность

Коллектив авторов выражает благодарность Центру энергетических технологий и ЦКП «Визуализация высокого разрешения» Сколковского института науки и технологий за предоставленное оборудование.

## Список литературы

1. Terlouw T., Bauer Ch., McKenna R., Mazzotti M. // Energy Environ. Sci. 2022. V. 15. P. 3583–3602.
2. Ma Y., Ma Ch., Wang Y., Wang K. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 337.
3. Kim B.-J., Fabbri E., Abbott D. F., Cheng X., Clark A. H., Nachtegaal M., Borlaf M., Castelli I. E., Graule Th., Schmidt Th. J. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 5231–5240.
4. Porokhin S., Nikitina V., Aksyonov D., Filimonov D., Pazhetnov E., Mikheev I., Abakumov A. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 8338–8348.
5. Lopez P., Chung D., Rui X., Zheng H., He H., Martins P., Strmcnik D., Stamenkovich D., Zapol P., Mitchell J., Klie R., Markovich N. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 2741–2750.



УДК 541.13

## ВЛИЯНИЯ ПОМОЛА ПОРОШКА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ОБЪЕМ ПОР

М.И. Тюшняков<sup>1,2\*</sup>, Р.М. Бастриков<sup>1,2</sup>, Д.О. Поливода<sup>1,2</sup>, М.А. Машковцев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: maksim.tiushniakov@at.urfu.ru

Одним из перспективных направлений решения проблем обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях, являются топливные элементы (ТЭ) [1]. Топливные элементы представляют собой устройства для превращения энергии топлива в электрическую энергию и частично в теплоту без использования процесса его сжигания. Преимущества твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в том, что они не нуждаются в дорогом катализаторе (платине) и могут работать на многих видах топлива. В качестве электролита в ТОТЭ может применяться керамика на основе диоксида циркония.

Целью данной работы является исследование влияния помола порошка стабилизированного диоксида циркония, обожженного при разных температурах, на параметры удельной поверхности и пористости.

Порошок получали методом контролируемого двухструйного осаждения путем одновременной подачи в реактор общего раствора оксинитрата циркония и нитрата иттрия и раствора аммиака при постоянном значении pH=8. Получившийся осадок фильтровали на нутч-фильтре и промывали до значений pNO<sub>3</sub><sup>-</sup> не менее 2. Далее осадок подвергали гидротермальной обработке с последующей фильтрацией. Перед стадией обжига фильтрат просушили при 120 °C. Обжиг порошка проводили при 1050, 1100, 1150, 1200 °C. Далее в планетарной мельнице в течение 120 минут проводили помол каждого образца с одинаковыми условиями. После помола образцы просушили и исследовали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с построением полных изотерм адсорбции и десорбции азота с последующим расчётом объема пор при помощи метода Барретта-Джойнера-Халенды. Изотермы адсорбции/десорбции азота представлены на рисунках ниже.

# Водородная энергетика: вопросы и решения

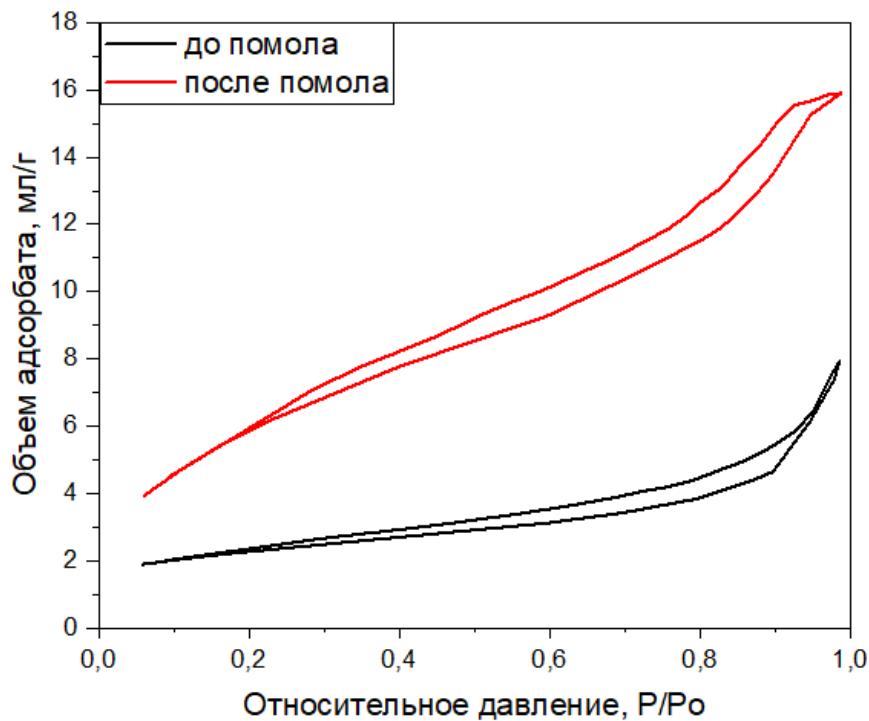


Рисунок 1. Распределение пор для образца 1050 до помола и после.

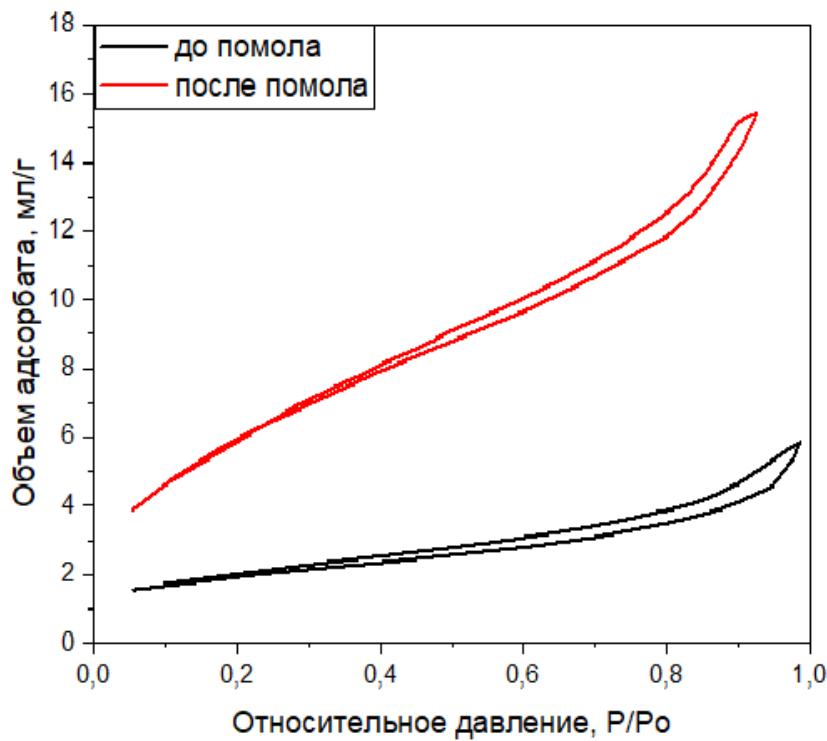


Рисунок 2. Распределение пор для образца 1100 до помола и после.

# Водородная энергетика: вопросы и решения

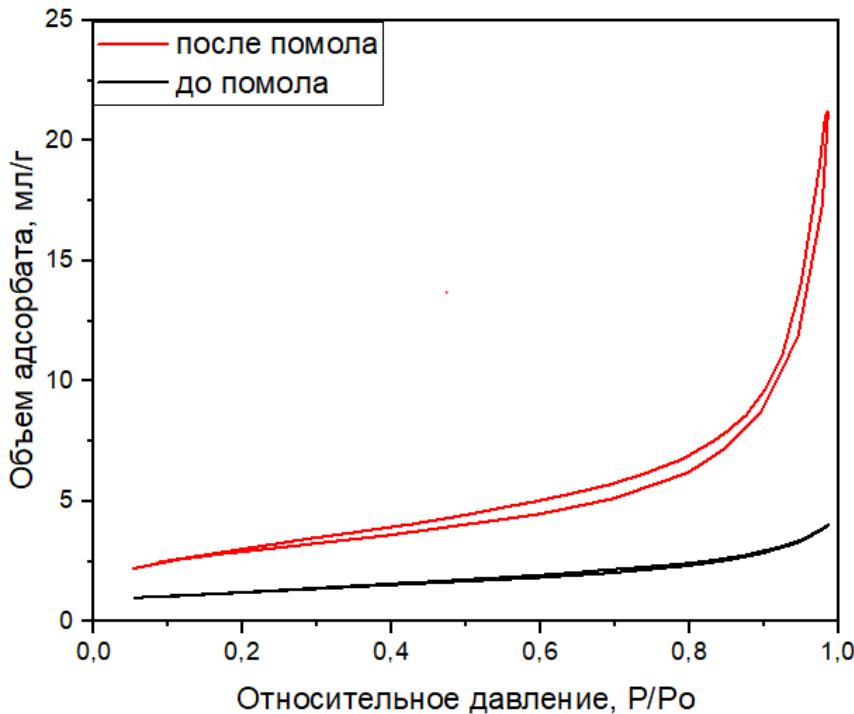


Рисунок 3. Распределение пор для образца 1150 до помола и после.

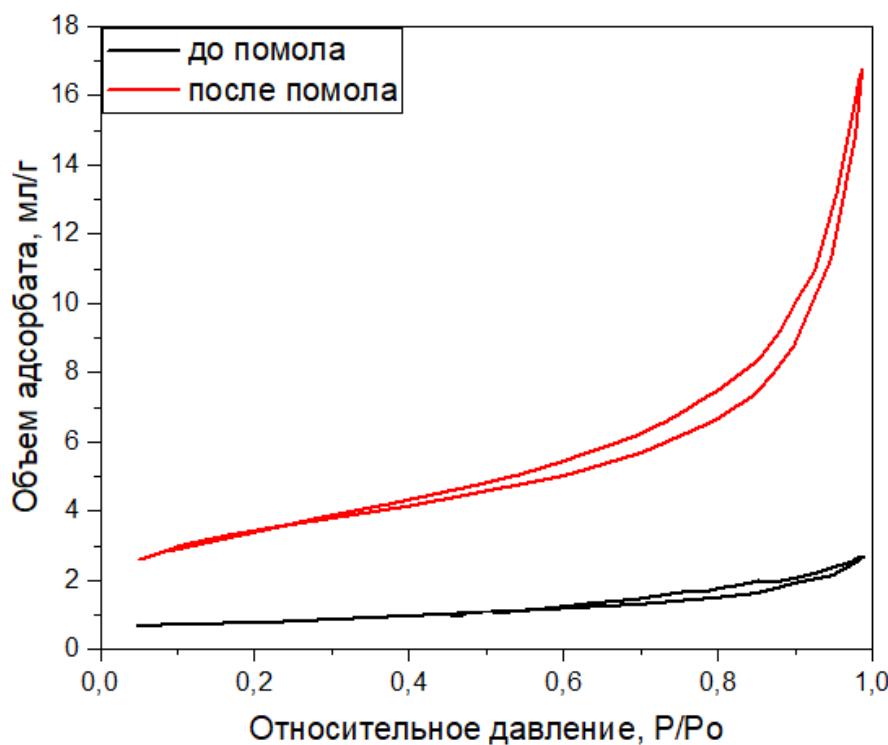


Рисунок 4. Распределение пор для образца 1200 до помола и после.



Для образцов 1050 и 1100 после помола петли гистерезиса пологие с неочевидными пиками, тогда как для образцов 1150 и 1200 характерны острые петли с чётко выраженным пиками.

Помол порошка стабилизированного диоксида циркония приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности и пористости всех образцов. Численные доказательства эффективности помола и его влияния на удельную площадь поверхности и объем пор, представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Влияние помола на удельную площадь поверхности и объем пор.

Температура обжига, °C	Удельная площадь поверхности до помола, м <sup>2</sup> /г	Удельная площадь поверхности после помола, м <sup>2</sup> /г	Влияние помола на удельную площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем, пор до помола, мл/г/нм	Объем, пор после помола, мл/г/нм
1050	8.3	22.4	+14.1	0.0120	0.0246
1100	3.1	15.0	+11.9	0.0091	0.0249
1150	4.6	14.3	+9.7	0.0062	0.0328
1200	2.6	13.7	+11.1	0.0042	0.0259

Наибольшее увеличение удельной площади поверхности благодаря помолу произошло с образцом, обожженным при 1050 °C, тогда как пористость значительно увеличилась у образца, обожженного при 1150 °C. После помола показатели всех образцов показывают увеличение в среднем на 11,7 м<sup>2</sup>/г для удельной площади поверхности и 0,0191 мл/г/нм для объема пор. После помола порошок стабилизированного диоксида циркония может быть направлен на грануляцию методом распылительной сушки.

## Список литературы

- Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.



УДК 621.355

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ АККУМУЛЯТОРОВ

В.Н. Фатеев<sup>1\*</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1,2</sup>, М.В. Козлова<sup>1,3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Московский Энергетический Институт»,  
Москва, Россия

\*e-mail: vladimirfateev2@yandex.ru

Аккумуляторы играют все большую роль в различных сферах энергетики. Это и маломощные устройства для бытовой техники, и системы аккумулирования энергии в системах возобновляемой энергетики, и транспорт, и системы сглаживания графика нагрузки в сети и д.р.

В настоящий момент крайне популярные литий-ионные аккумуляторы во многом достигли максимально возможных параметров и стоит вопрос о дальнейшем движении вперед в этой области. Перспективным направлением считается создание пост-литий-ионных аккумуляторов.

Как отмечалось [1-3], термин «пост-литий-ионные аккумуляторы» относится к электрохимическим системам, удельная энергоемкость которых значительно превосходит удельную энергоемкость современных ЛИА или соизмерима, но их прогнозируемая стоимость будет значительно ниже, или другие ключевые характеристики будут существенно выше.

К такому типу аккумуляторов можно отнести натрий-серные и литий-серные аккумуляторы, где анодами (отрицательными электродами) являются жидкий натрий (что дешевле) или литий, а катодом (положительным электродом) жидкую серу (обычно в смеси с графитом). Электролитом служит твёрдый нестехиометрический алюминат натрия (глинозем). Рабочие температуры 300—350 °C. Более «продвинуты» натрий-серные системы, где при разряде идет реакция натрия с серой и напряжение составляет около 2 В.

Их теоретическая удельная энергоёмкость составляет до 795 Вт·ч/кг (реальная 300—350 Вт·ч/кг), что превышает энергоемкость современных литий-ионных аккумуляторов (250 Втч/кг для литий-кобальтовых).

Безусловно высокие температуры эксплуатации делают их малопригодными для традиционных транспортных средств. Однако, они уже находят применение для стационарного применения. Так, например, натрий-серные батареи мощностью до 300 МВт BASF Stationary Energy Storage GmbH300 - NGK Insulators, LTD, Япония используются для станций ветроэлектро энергетики и централизованной электросети.

Имеются успехи и в области литий-воздушных аккумуляторов. Так американская фирма PolyPlus продемонстрировала мировой рекорд по удельной



энергии (800 Вт·ч/кг) для существующих литий-воздушных аккумуляторов (использован стеклянный сепаратор) емкостью 10 А·ч [2].

В последнее время большое внимание уделяется еще одному виду пост-литий-ионных аккумуляторов, а именно полностью твердотельным аккумуляторам (ТТА) и, в первую очередь, ТТА с литиевыми электродами [4]. Твердотельный аккумулятор — это аккумулятор, в котором используются твердые электроды и твердый электролит. Переход от графита на аноде к литию существенно увеличивает удельную энергоемкость.

В различных источниках (включая интернет) можно увидеть следующее.

## 1. Преимущества твердотельного аккумулятора:

Твердый электролит позволяет одновременно исключить и жидкий электролит, и сепаратор, что позволяет уменьшить массогабаритные характеристики и повысить механическую прочность и безопасность аккумулятора (снизить опасность прорастания дендритов через электролит). Они потенциально должны иметь больший срок службы, так как твердые электролиты обладают более высокой электрохимической стабильностью.

К преимуществам также следует отнести и технологию изготовления ТТА, в частности технологию PVD или магнетронного распыления, которые могут быть полностью автоматизированы и позволяют снизить толщину слоев.

ТТА достаточно гибок при толщинах слоев на уровне микрон. Такие аккумуляторы смогут выдерживать изгиб от сотен до тысяч раз.

Трёхмерная структура поверхностей позволяет развить поверхность контакта электролит-электрод и увеличить ёмкость (рис.1).

## 2. Недостатки твердотельного аккумулятора:

- Активные материалы электродов часто подвергаются объемному расширению/сжатию вовремя циклирования, что вызывает постепенную деградацию и растрескивание на контакте с твердым электролитом.

- пока удаётся уменьшить размеры, но не вес ячеек;

- плохая проводимость материалов твердых электролитов, особенно при низких температурах снижает эффективность.

Следует отметить, что структура на рис.1 очень схожа со структурой высокоэффективных твердополимерных топливных элементов.

Существенно, что появились электролиты на основе полиэтиленоксида и НАСИКОНа (натриевые сульфонилмочевиновые ионные проводники  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ , где  $0 < x < 3$ ), которые обладают ионной проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см, ( $\approx 10^{-5} - 10^{-4}$  См/см), что уже сопоставимо с проводимостью жидких электролитов.

Проводимость обеспечивается скачкообразным перемещением ионов Na между промежуточными участками кристаллической решетки, состоящей из октаэдров  $\text{ZrO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4/\text{SiO}_4$  [6].

Также известны электролиты со структурой типа граната (garnet-type). Например  $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Te}, \text{W}; \text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) [7].

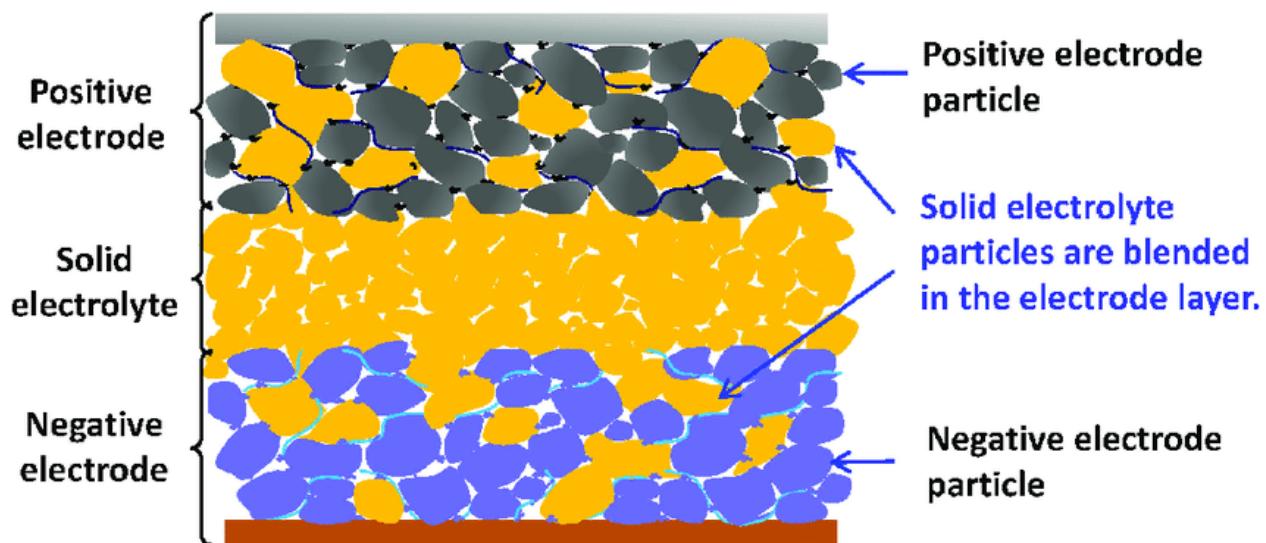


Рисунок 1. Принципиальная схема ТТА [4].

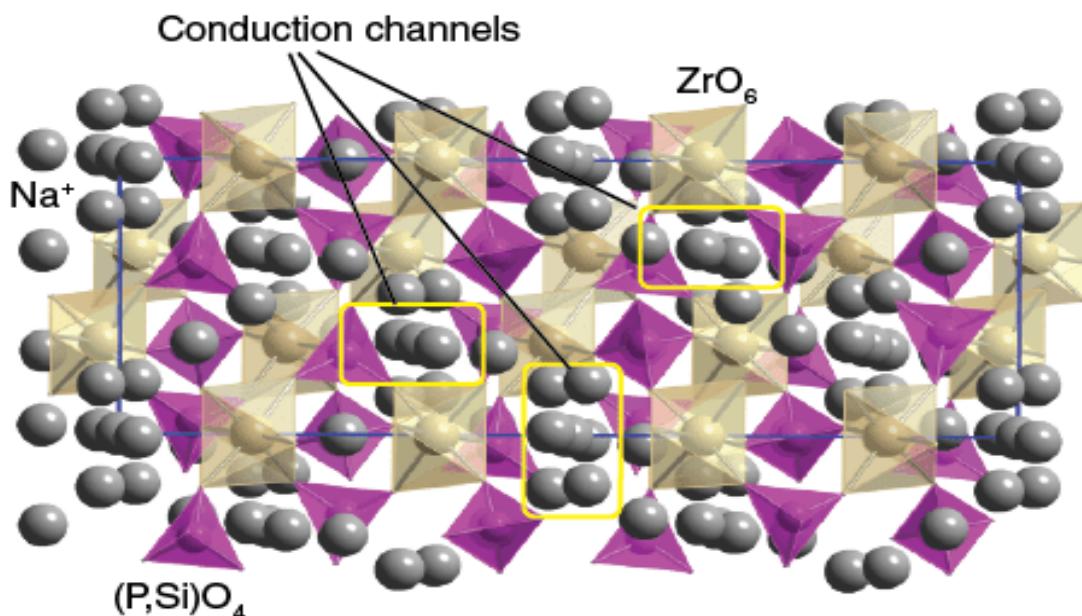


Рисунок 2. Структура электролита НАСИКОН

Уже упомянутый метод магнетронного распыления представляет существенный интерес для получения тонкопленочных электродов, например, электродов из кремния для аккумуляторов [8-10]. Он актуален и для получения твердых электролитов для твердотельных аккумуляторов. Так в работах [11-12] импульсным (радиочастотным) магнетронным распылением мишени из  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в атмосфере азота получены тонкие пленки популярного твердого электролита LiPON. Ведутся работы и по получению других твердых электролитов, например



Li-V-Si-O, магнетронным распылением [13]. Конечно ведутся и разработки на базе полимерных электролитов [14,15].

Здесь в России есть определенное отставание, хотя НИР ведется в ведущих институтах – Институт физической химии и электрохимии им.Фрумкина РАН [15], Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого [16], Институт высокотемпературной электрохимии РАН [17] и др.

*Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».*

## Список литературы

1. Кулова Т.Л., Николаев И.И., Фатеев В.Н., Алиев А.Ш. // Chemical Problems. 2018. Т. 16. № 1. С. 9-34.
2. Kulova T.L., Fateev V.N., Seregina E.A., Grigoriev A.S. // International Journal of Electrochemical Science. 2020. V. 15. No. 8. P. 7242-7259.
3. Фатеев В.Н., Кулова Т.Л., Серегина Е.В. // Сборник материалов конференции “XIX Российская конференция физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023, С. 397-401.
4. Kulova T., Mironenko A., Rudy A., A Skundin. All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics. CRC Press Taylor & Francis Group, LLC Boca Raton, London, New York, 214 с.
5. Sakuda A. // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2018. Vol. 126. No. 9. P. 675-683.
6. Anantharamulu N. et al. // Journal of materials science. 2011. T. 46. C. 2821-2837.
7. Zheng F., Kotobuki M., Song S. et al. // Journal of Power Sources. 2018. V. 389. P. 198-213.
8. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н. и др. // Электрохимическая энергетика. 2013. Т.13. №3. С.136-143.
9. Rudyi A.S., Mironenko A.A., Naumov V.V., Skundin A.M., Kulova T.L., Fedorov I.S., Vasil'ev S.V. // Technical Physics Letters. 2020. V. 46. P. 215–219.
10. Kulova T.L., Mazaletskii L.A., Mironenko A.A., Rudyi A.S., Skundin A.M., Tortseva Yu.S., Fedorov I.S. // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. P. 45–53.
11. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. // J. Power Sources. 1993. V. 43. P. 103.
12. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 647.
13. Ziebert C., Knorr A., Ulrich S. et al. // Extended Abstracts of First International Conference on Materials for Energy. Karlsruhe. 2010. P. 570-572.
14. Zhang X., Daigle J-C, K. // Materials 2020. V. 13(11). 2488. 12.

## Водородная энергетика: вопросы и решения



15. Кулова Т.Л., Скундина А.М.// Электрохимическая энергетика. 2018. Т.18. №1. С. 26-47.
16. Вишняков П.С., Peng S., Максимов М.Ю.// Материаловедение. Энергетика. 2021. Т.27. № 4. С.106-117.
17. <https://rusargument.ru/>



УДК 538.958, 544.431

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА ГАЗОВОГО СЕНСОРА $\text{WO}_3+\text{Pd}$ НА ВОДОРОД, КИСЛОРОД И ВОДЯНОЙ ПАР

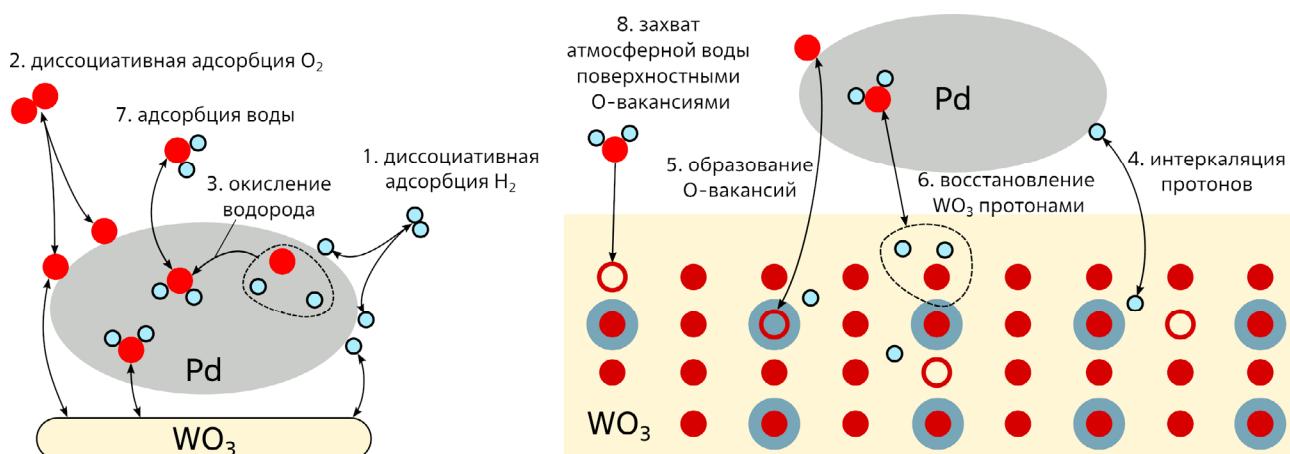
К.С. Фиданян\*, Д.П. Куликова, А.В. Шелаев, А.В. Барышев, А.В. Янилкин

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,

Москва, Россия

e-mail: ksfidanyan@vniiia.ru

Оксид вольфрама  $\text{WO}_3$  в сочетании с катализаторами платиновой группы применяется для создания газовых сенсоров, чувствительных к водороду. Сенсорные свойства данной системы основаны на изменении электрических и оптических свойств тонких плёнок  $\text{WO}_3$  с нанесённым катализатором платиновой группы при контакте с водородом. В присутствии водорода у такой системы на несколько порядков падает электрическое сопротивление [1,2], и в спектре поглощения в видимом диапазоне происходят значительные изменения [3,4]. Газовые сенсоры на основе аморфного  $\text{WO}_3$  с катализатором платиновой группы отличаются быстрым откликом и высокой чувствительностью, поэтому рассматриваются как перспективные. Исследователями предложены различные механизмы газохромного эффекта в оксидах вольфрама [5,6], однако единого мнения насчёт механизма отклика до сих пор нет. Реакция сенсора на водород относительно медленная (от десятков секунд до часов), поэтому отклик в экспериментах, как правило, измеряется динамически. Для интерпретации экспериментов полезно иметь



Слева показаны реакции на поверхности палладиевого катализатора, справа – в объёме  $\text{WO}_3$ . Красными кружками обозначены атомы кислорода, голубыми – атомы водорода, светло-серый круг обозначает частицу палладия, тёмно-серая область обозначает оксид вольфрама. Цифрами обозначены реакции согласно механизму (2).

**Рисунок 1.** Механизм реакций водорода и кислорода с палладием и  $\text{WO}_3$  с учётом эффектов влажности

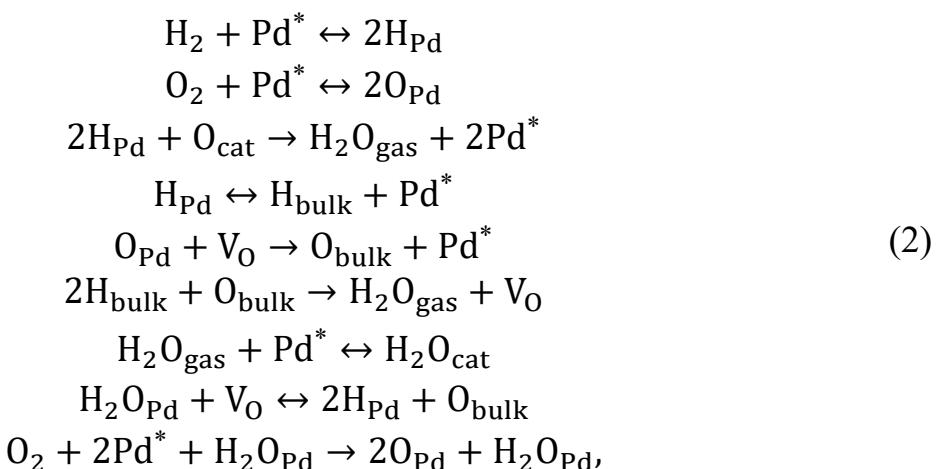


предсказательную модель, соотносящую механизм и отклик как функцию времени. В работе Mattoni и др. предложена простая модель кинетики водорода в сенсорной системе [7], однако она не учитывает влияние атмосферного кислорода и влажности и нуждается в существенной доработке.

В нашей работе предложена эмпирическая химико-кинетическая модель для описания динамики оптического отклика сенсора при взаимодействии с водородом, кислородом и водяным паром. Модель химической кинетики представляет собой набор дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dA}{dt} = f(A), \quad (1)$$

где  $A$  – это вектор значений усреднённой по объёму концентрации всех участвующих веществ. Таким образом, диффузионные эффекты входят в модель только в неявном виде, как скрытые стадии в химических реакциях. Модель рассчитывает концентрации водорода, кислорода и водяного пара на поверхности катализатора и в объёме  $\text{WO}_3$  согласно следующему механизму:



где  $\text{H}_{\text{Pd}}$  – это атомарный водород, связанный с катализатором,  $\text{H}_{\text{bulk}}$  – атомарный водород в объёме  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Pd}^*$  – свободный сайт адсорбции на поверхности палладия,  $\text{O}_{\text{Pd}}$  – атомарный кислород на поверхности палладия,  $\text{O}_{\text{bulk}}$  – собственный кислород  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{cat}}$  – это молекула воды, адсорбированная на катализаторе а  $\text{V}_0$  – кислородная вакансия в объёме  $\text{WO}_3$ .

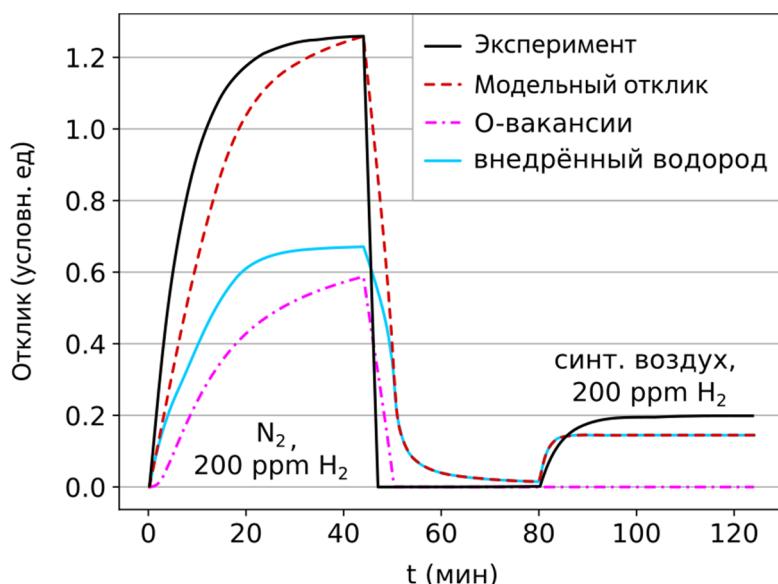
Отклик в данной модели рассчитывается как сумма концентраций кислородных вакансий и внедрённого в  $\text{WO}_3$  водорода – мы предполагаем, что наличие как кислородной вакансии, так и атома водорода рядом с атомом вольфрама меняют его степень окисления с +6 на +5, что и приводит к возникновению центра окраски. Эффективные константы скоростей реакций (2) были подобраны для наилучшего описания имеющегося экспериментальных



данных для различных газовых смесей. Модель реализована в виде программы на языке Python.

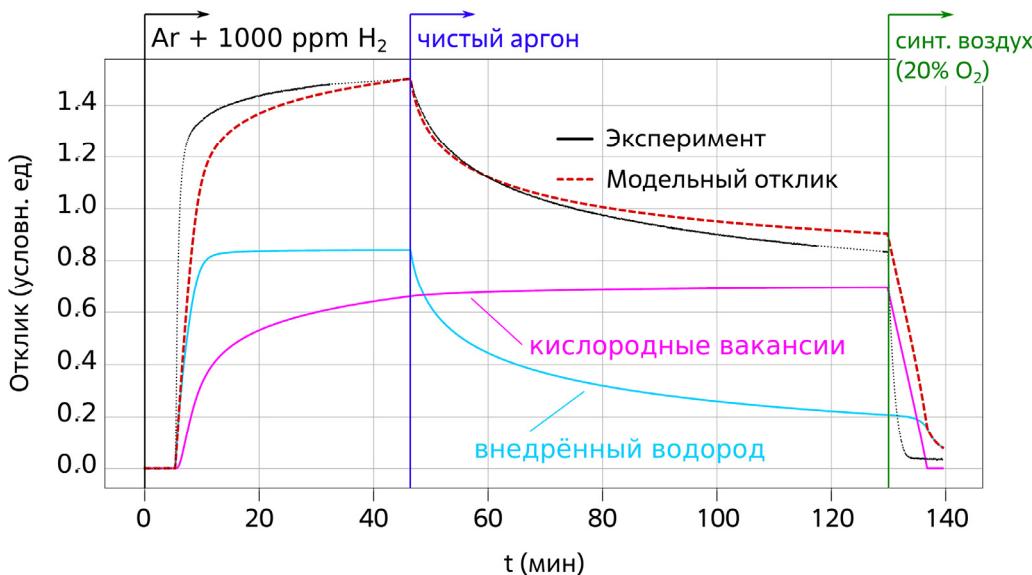
## Результаты моделирования

На рисунках 2–4 показаны примеры моделирования отклика в зависимости от времени в различных экспериментальных постановках. Подробнее об экспериментальных методах можно прочесть в предыдущих статьях [4,8]. На рис. 2 показан отклик на одинаковую концентрацию водорода в бескислородной среде и в синтетическом воздухе. Модель корректно описывает ингибиование отклика атмосферным кислородом.



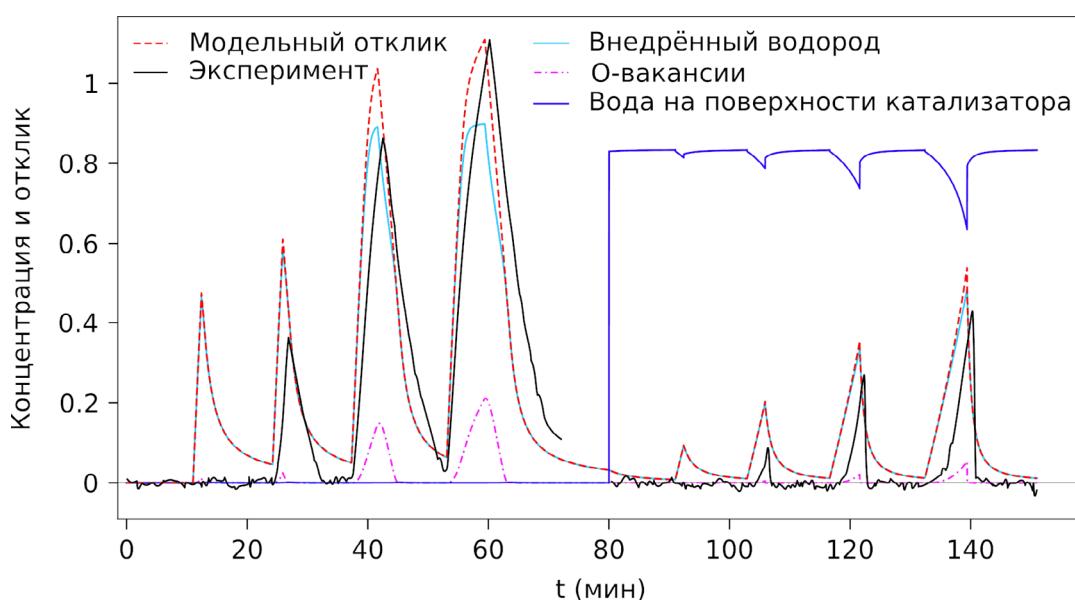
**Рисунок 2.** Результат моделирования отклика сенсора на 0.02% водорода в азоте (слева) и в синтетическом воздухе (справа)

На рис. 3 показан отклик сенсора на водород в инертном носителе, а затем затухание отклика сперва в бескислородной, затем в кислородсодержащей атмосфере. Затухание отклика в бескислородной среде свидетельствует в пользу гипотезы, что внедрённый водород участвует в формировании отклика непосредственно, а не только через О-вакансии.



**Рисунок 3.** Результат моделирования отклика сенсора на последовательную подачу 0,1%  $\text{H}_2$  в аргоне, чистого аргона и синтетического воздуха

На рис. 4 показан отклик на водород в сухом и влажном аргоне с относительной влажностью 80%. Водород подавался импульсами длиной 1, 3, 5 и 7 минут с последующим окислением сенсора синтетическим воздухом. Основным механизмом ингибиции отклика во влажной атмосфере является блокирование сайтов катализатора адсорбированными молекулами воды.



**Рисунок 4.** Результат моделирования отклика сенсора на импульсную подачу 0,1%  $\text{H}_2$  в сухом (слева) и влажном (справа) аргоне с длиной импульсов 1, 3, 5 и 7 минут с последующим окислением синтетическим воздухом



## Выводы

Предложенная химико-кинетическая модель хорошо описывает имеющиеся эксперименты и позволяет предсказывать динамику отклика на малые концентрации водорода в различных атмосферных условиях. Модель подтверждает возможность предлагаемого нами механизма формирования оптического отклика на газообразный водород, хотя и не может однозначно исключить другие механизмы.

## Список литературы

1. Viswanathan K., Brandt K., Salje E. // Journal of Solid State Chemistry. 1981. Т. 36. – №. 1. – С. 45-51.
2. Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Rodin V.N., Borisenko V.E. // J. Appl. Phys. 1. 2010; 108 (9): 093713.
3. K. Nishizawa *et al.* // Thin Solid Films. 2020. V. 709 P. 138201;
4. Kulikova D.P. *et al.* // Scientific Reports. 2023. V. 13 P. 890;
5. Deb S.K. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2008. V. 92 P. 245–258;
6. Faughnan B.W., Crandall R.S., Heyman P.M. // RCA Review. 1975. V. 36 (1) P. 177–197;
7. Mattoni G. *et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. No. 3446–3452;
8. Куликова Д.П., Бабурин А.С., Амирасланов А.А. и др. Оптические свойства сверхтонких пленок Pd и Pt на кварцевой подложке и на пленках триоксида вольфрама. // Журнал радиоэлектроники. 2023. №. 12.



## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГАФНАТОВ СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИТТРИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

Н.М. Филатов<sup>1\*</sup>, А.А. Кольчугин<sup>1</sup>, Л.А.Дунюшкина<sup>1</sup>

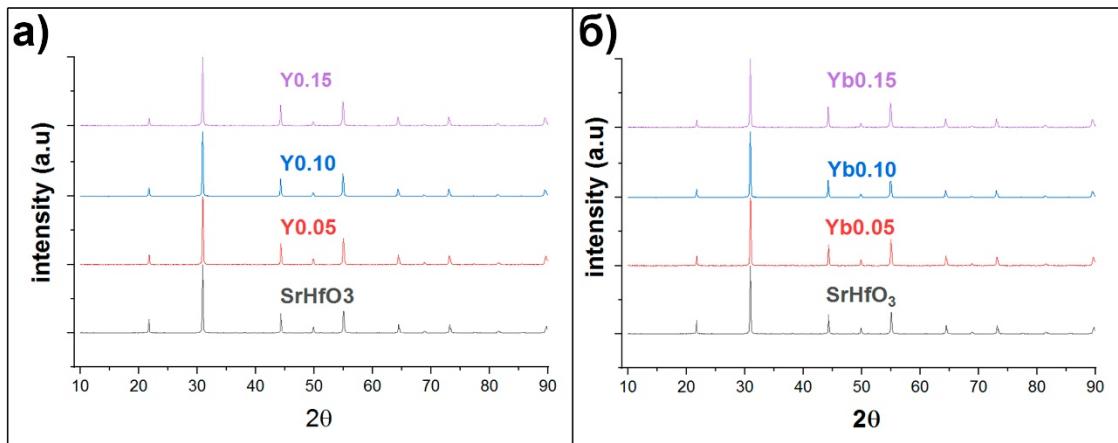
<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: nmfilatow@yandex.ru

В настоящее время возрастает интерес к электрохимической энергетике, в том числе к разработке твердооксидных топливных элементов и электролизеров, в связи с обострением глобального экологического и энергетического кризисов и необходимостью перехода к эффективным и чистым способам получения, хранения и передачи энергии. Соответственно, разработка новых твердых электролитов, являющихся основой для электрохимических устройств, относится к числу актуальных задач. Электролиты на основе гафната щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) являются малоизученными по сравнению с цератами и цирконатами ЩЗЭ [1,2], однако известно, что они обладают высокой химической устойчивостью. В работе W. Yang с соавторами [3] сообщается, что гафната щзэ имеют более высокую ионную проводимость, чем цирконаты. Кроме того, в статье [4] было показано, что гафната более термически и химически устойчивы, чем цераты и цирконаты. Из вышесказанного следует, что гафната стронция могут найти практическое применение в высокотемпературных электрохимических устройствах, поэтому исследование данного класса веществ является перспективным и актуальным.

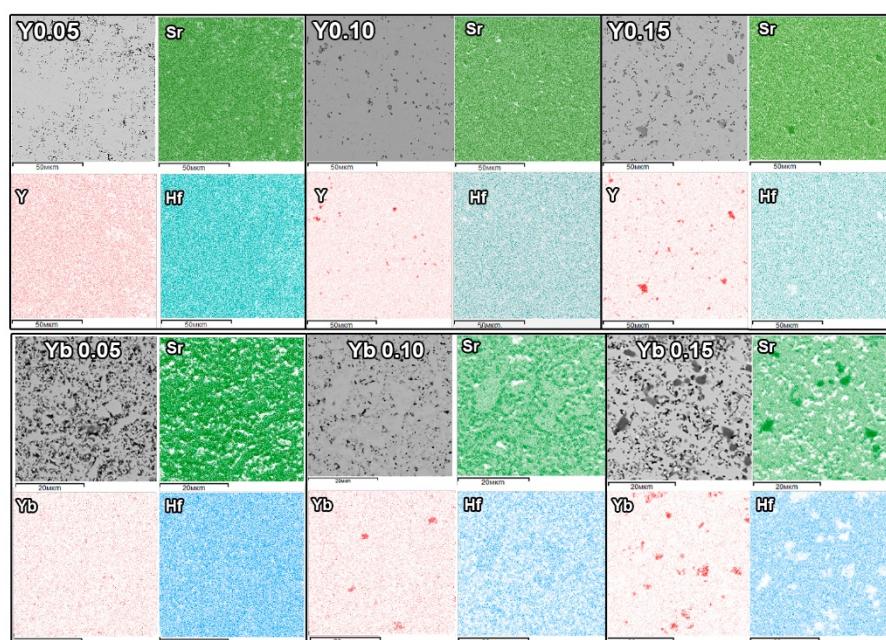
Целью настоящей работы стало исследование влияния акцепторного допирования иттербием и иттрием на электропроводность гафната стронция.

Образцы были получены высокотемпературным твердофазным синтезом из оксидов иттербия, иттрия, гафния и карбоната стронция. Навески порошков гомогенизировали в планетарной мельнице Retsch PM 100 с шарами из диоксида циркония в среде изопропилового спирта в течение полутора часов. Затем порошки были высушены и спрессованы в таблетки. Синтез был проведен при температуре 1400°C, после чего образцы были снова перетерты и повторно спечены при температуре 1650°C в течение 4 часов. Рентгенофазовая аттестация полученных образцов показала, что образцы однофазны, данные РФА представлены на рисунке 1. Относительную плотность образцов определяли, как отношение геометрической плотности к теоретической, которую рассчитывали из рентгеновских данных. Плотность образцов увеличивалась с ростом концентрации допанта, с 76% до 83% для образцов, допированных иттербием, и с 86% до 93% для образцов с иттрием.



**Рисунок 1.** Рентгенограммы гафната стронция, допированных иттрием (а) и иттербием (б).

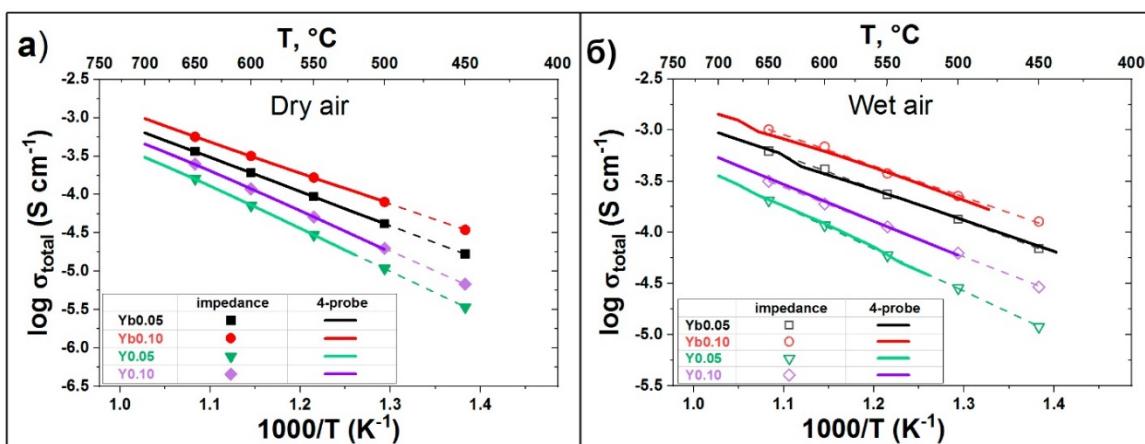
Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопией (ЭДРС). Для иллюстрации на рисунке 2 представлены микрофотографии поверхности образцов SrHf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> и SrHf<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>. Стоит отметить, что в отличие от образцов с концентрацией иттрия или иттербия 5 мол.%, при большем содержании допанта наблюдаются включения примесной фазы. На рисунке 2 представлена карта распределения элементов для SrHf<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>. Можно видеть, что кристаллы примесной фазы в основном состоят из стронция и допанта (Y или Yb).



**Рисунок 2.** Микрофотографии поверхности и карты распределения элементов в образцах SrHf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> и SrHf<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>.

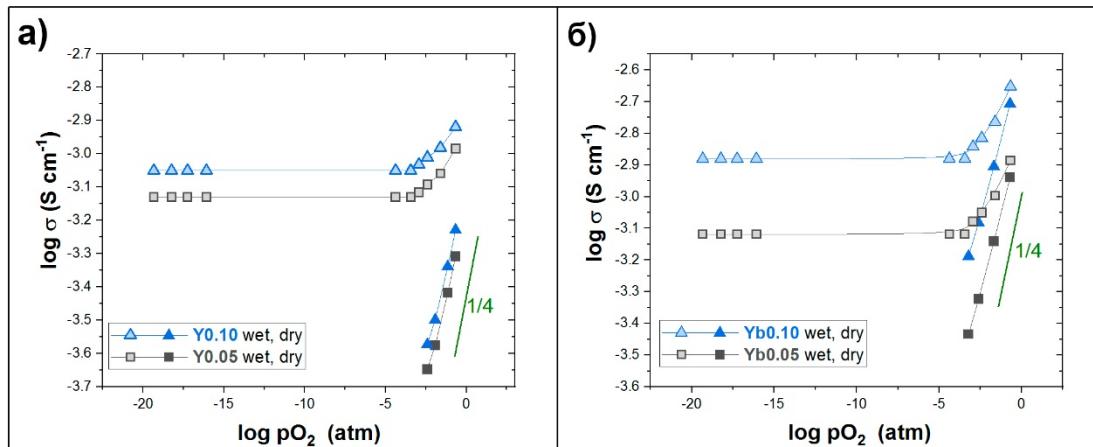
## Электропроводность $\text{SrHf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$

Так как образцы с концентрацией донантов 15 мол. % содержат большое количество примесной фазы, измерение их электрических свойств не проводилось. Проводимость образцов  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05, 0.10$ ) измеряли постояннотоковым четырехзондовым методом в сухом и влажном ( $\text{pH}_2\text{O}=3.0$  кПа) воздухе в температурном интервале 450–900°C. Кроме этого образцы были исследованы методом импедансной спектроскопии. Температурные зависимости электропроводности, полученной разными методами, представлены на рисунке 3. Можно видеть, что допированные иттербием образцы обладают более высокой проводимостью, чем допированные иттрием.



**Рисунок 3.** Зависимости проводимости образцов  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  от обратной температуры в сухом и влажном воздухе, полученные четырехзондовым методом и методом импеданса.

Зависимости проводимости от  $\text{pO}_2$  были получены в сухой и влажной ( $\text{pH}_2\text{O}=3.0$  кПа) атмосферах при температурах 600–800°C. Так как эти зависимости имеют принципиально одинаковый характер для всех температур, поэтому для иллюстрации на рисунке 4 приведены данные для 700°C. Из представленных зависимостей можно сделать вывод, что в области низких  $\text{pO}_2$  ( $< 10^{-4}$  атм) преобладает ионная проводимость, а в окислительных атмосферах ( $\text{pO}_2 > 10^{-4}$  атм) существенной становится дырочная проводимость. Стоит отметить, что во влажной атмосфере проводимость значительно выше, что указывает на появление протонного переноса.



**Рисунок 4.** Зависимости проводимости образцов (а)  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  и (б)  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  от  $\text{pO}_2$  в сухой и влажной атмосфере при  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}_2\text{O}=3.0$  кПа)

Исследование  $\text{SrHf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$   $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  показало, что образцы допированные иттербием имеют более высокую проводимость, чем образцы допированные иттрием. Наибольшей ионной проводимостью обладает образец  $\text{SrHf}_{0.9}\text{Yb}_{0.10}\text{O}_{3-\delta} - 8 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере ( $\text{pH}_2\text{O} = 3.0$  кПа). Учитывая химическую и термическую устойчивость гафната стронция, можно утверждать, что допированные иттрием и иттербием составы являются перспективными протон-проводящими электролитами.

### Список литературы

1. Kim J. H., Kang Y. M. Byun M. S., Hwang K. T. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. I. 3. P. 1015-1021.
2. Huang W., Li Y., Lu H., Ding Y., Liu Y. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 34568–34574.
3. Yang W., Han C., Li Y., Zhou H., Liu S., Wang L., He Z., Dai L. // Int. J. Hydrom. Energy. 2021. V. 46. P. 35678-35691.
4. Yang W., Wang L., Li Y., Zhou H., He Z., Han C., Dai L. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 9273-9286.



УДК 544.654.076.324.4

## СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА

А.А. Чернышев<sup>1,2\*</sup>, А.В. Мальцев<sup>2</sup>, А.Б. Даринцева<sup>2</sup>

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

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

\*e-mail: aac-vp@ihte.ru

Водородная энергетика в настоящее время рассматривается как возможный вариант энергетики будущего. Многие исследования, связанные с этой темой, посвящены проблемам получения, хранения и использования водорода [1, 2]. Первоочередной задачей является дешевое и энергоэффективное получение водорода из водных электролитов методом электролиза. В качестве таких электролитов широко используются растворы кислот и щелочей в чистом виде. При выборе электродных материалов в качестве ориентиров принимают металлы платиновой группы, но они довольно дороги для промышленного применения, поэтому основные исследования в области производства водорода сосредоточены на недорогих системах, характеристики которых приближаются к указанным. Катодный материал должен характеризоваться низким перенапряжением реакции выделения водорода (HER), высокой химической стабильностью в условиях электролиза и относительно невысокой стоимостью.

Особый интерес в качестве неплатиновых катализаторов HER представляют электродные материалы, содержащие тугоплавкий металл (Mo, W, Re), металлы группы железа (Co, Ni) и композиты на основе углеродных материалов [3–5].

Целью исследования был синтез электродного материала на основе углеродного композита для реакции выделения водорода и оценка каталитических свойств, полученных материалов.

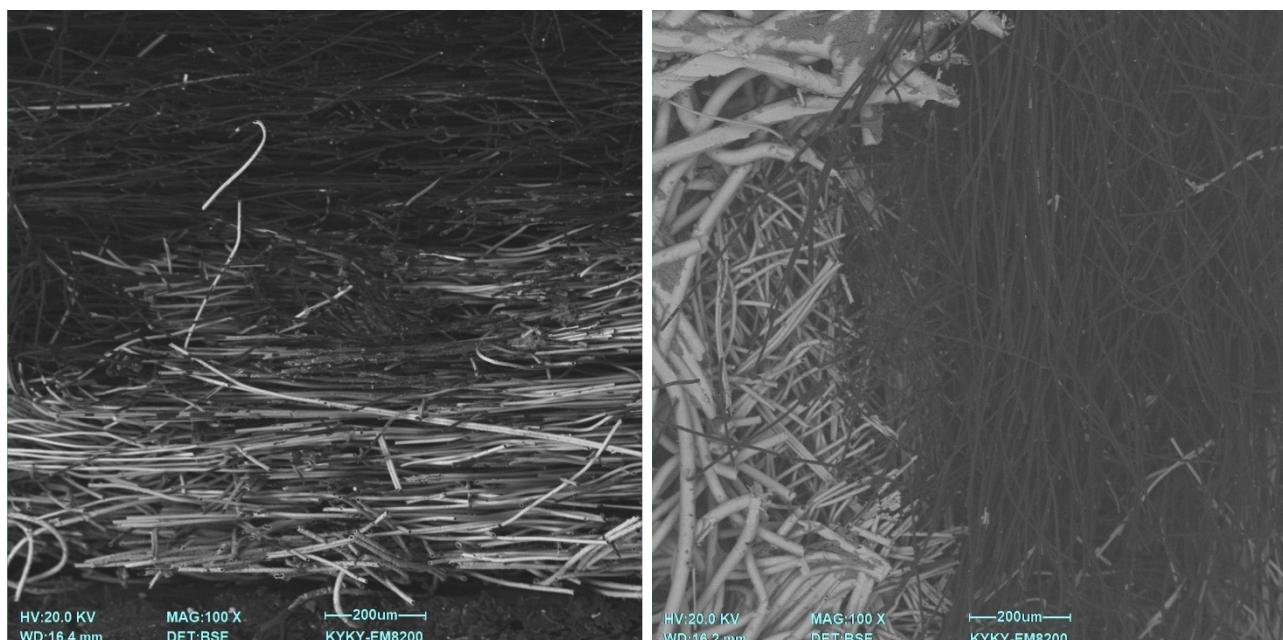
В качестве подложки в работе использовали углеродный войлок (ООО НПП "Композит", Россия) размерами  $2 \times 2 \times 0,8$  (см). Предварительно образцы войлока обрабатывали в ацетоне в течение 5 минут для обезжиривания, дегазации и улучшения смачиваемости.

Подготовленные образцы подвергали металлизации двумя методами. Один образец металлизировали в электролите химического никелирования ( $\text{NiCl}_2$  – 35 г/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 45 г/л,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 45 г/л, pH 9,0), второй образец покрывали никелем в ходе гальваностатического электролиза электролита никелирования ( $\text{NiSO}_4$  – 145 г/л,  $\text{NaCl}$  – 15 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л).

Химическое никелирование проводили в течении 40 минут при температуре электролита 88 °С. Электролитическое покрытие никеля получали при температуре 25 °С в течении 60 минут при задании катодного тока 50 мА.



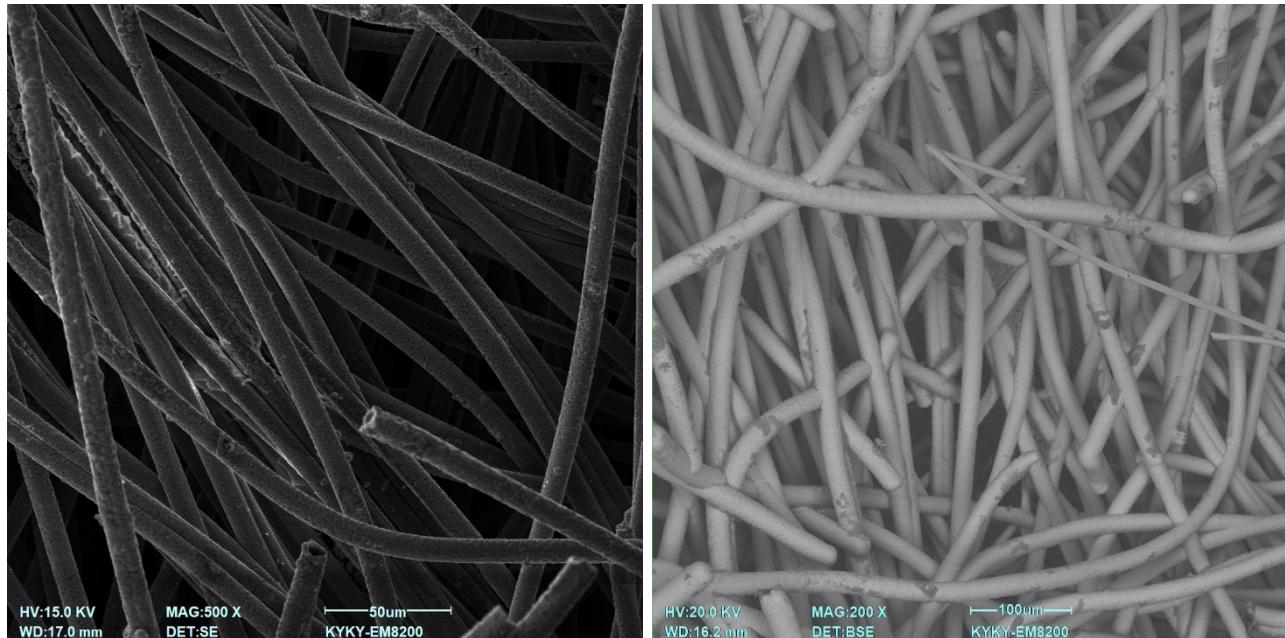
Металлизированные образцы отмывали от электролита в дистиллированной воде и ацетоне, сушили на воздухе. Полученные материалы были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии. Глубину проникновения никеля в подложку оценивали по микрофотографиям среза боковой поверхности образцов (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Микрофотографии среза поперечного сечения образцов (хим. никель – слева, электролитический никель – справа).

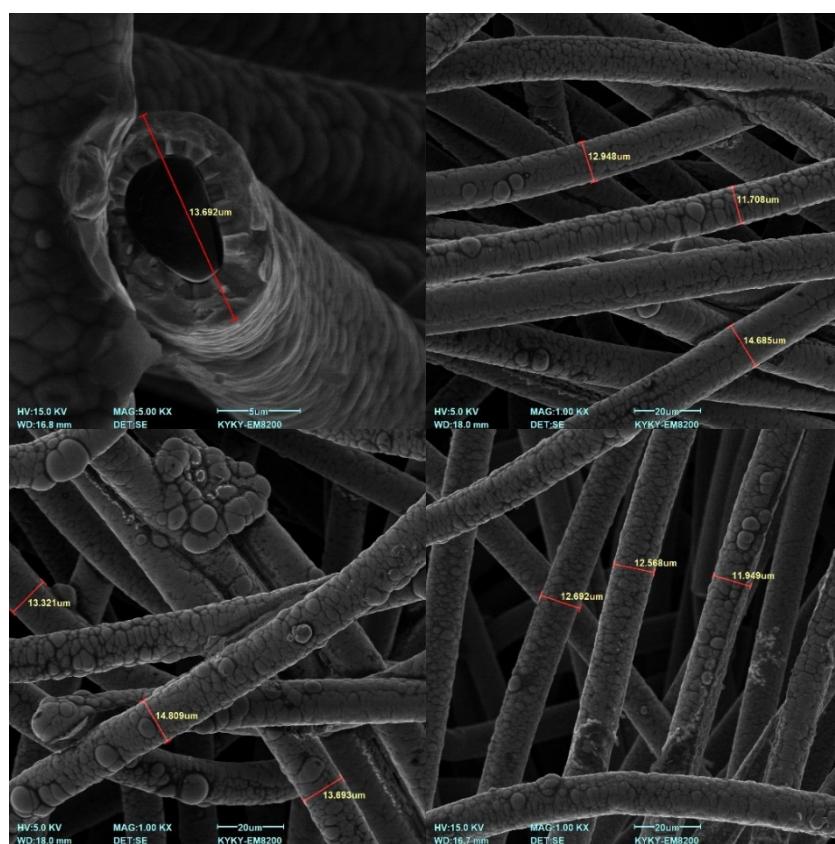
Глубина проникновения для никеля, полученного как химическим методом, так и электрохимическим составила порядка 500 мкм. На рисунке 2 представлены микрофотографии боковой поверхности композитов. Из фотографий видно, что металлизация волокон на внешней поверхности проходит в полном объеме.

# Водородная энергетика: вопросы и решения



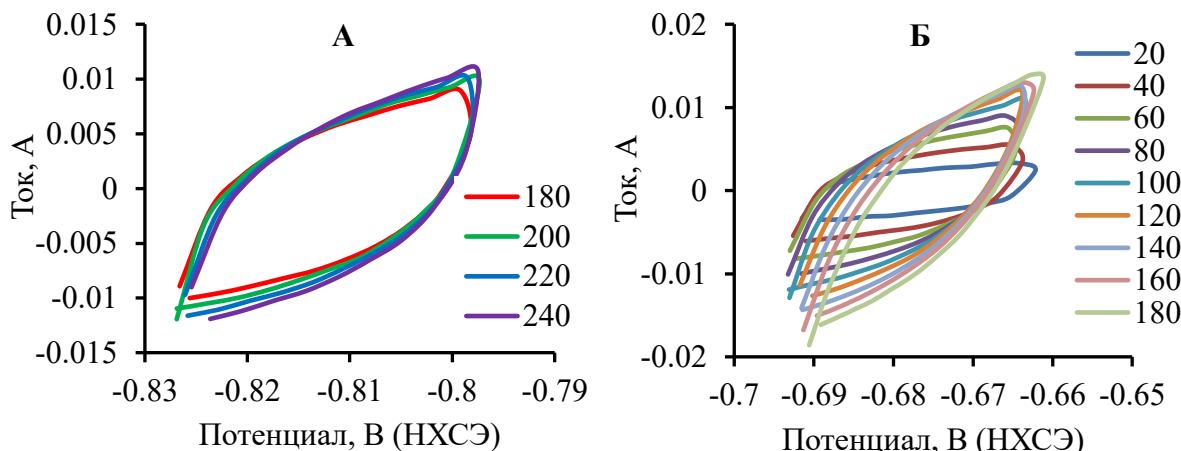
**Рисунок 2.** Микрофотографии металлизированных образцов (хим. никель – слева, электролитический никель – справа).

Толщину волокон с покрытием оценивали по микрофотографиям представленным на рисунке 3.



**Рисунок 3.** Оценка толщины волокон, покрытых химическим никелем.

Методом циклической вольтамперометрии оценивали удельную электрохимическую активную площадь (ECSA) образцов [6, 7]. ECSA помогает количественно определить площадь реагирующей поверхности электрода и позволяет сравнивать собственные каталитические характеристики материалов. Ее можно рассчитать по емкости двойного слоя ( $C_{dl}$ ), измеренной методом циклической вольтамперометрии вблизи равновесного потенциала (рисунок 4) [8].



**Рисунок 4.** ЦВА-кривые (цифрами указана скорость изменения потенциала в мВ/с): А – хим. никель, Б – электролитический никель.

Ток заряда двойного электрического слоя прямо пропорционален скорости изменения потенциала. Наклон графика зависимости ток заряда двойного электрического слоя от скорости изменения потенциала  $I = f(v)$  представляет значение  $C_{dl}$ . Исходя из этого, ECSA может быть определена с помощью уравнения (1):

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s},$$

где  $C_s$  – удельная емкость щелочного электролита (например, 0,04 мФ/см<sup>2</sup> для 1,0 моль/л KOH) [6].

Методом линейной хроновольтамперометрии проведена аттестация каталитической активности реакции выделения водорода на полученных материалах. Результаты расчета постоянных уравнения Тафеля представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты аттестации образцов.

Образец	Константа уравнения Тафеля		ECSA, м <sup>2</sup>
	a, В	b, В	
Хим. никель	1.01	0.36	0.084
Электролитический никель	0.54	0.34	1.68
Никель (гладкий) [9]	0.65	0.10	-



Методом химического и электрохимического осаждения были получены образцы композитного материала на основе углеродного войлока, оценена их катализическая активность. Показано, что углеродный войлок, покрытый электролитическим никелевым осадком, обладает меньшим перенапряжением к выделению водорода, чем гладкие никелевые электроды.

## Список литературы

1. David M., Ocampo-Martínez C., Sánchez-Peña R. // J Energy Storage. 2019. V. 23. P. 392–403.
2. González-Cobos J., Valverde J.L., de Lucas-Consuegra A. // Int J Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 13712–13723.
3. Dmitriev D.S., Tenevich M.I. // J Taiwan Inst Chem Eng. 2022. V. 141. P. 104591.
4. Kuznetsov V.V. et al. // Electrochim Acta. 2019. V. 317. P. 358–366.
5. do Amaral Junior M.A. et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2019. V. 8. P. 4040–4047.
6. Bikkarolla S.K., Papakonstantinou P. // J Power Sources. 2015. V. 281. P. 243–251.
7. Boggio R., Carugati A., Trasatti S. // J Appl Electrochem. 1987. V. 17. P. 828–840.
8. Cossar E. et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V. 870. P. 114246.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия (учебник). М.: Высшая школа, 1984.



УДК 544.654.2

## КАНДИДАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ОСНОВЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

А.А. Чернышев<sup>1,2</sup>, А.С. Калашникова<sup>2</sup>, А.Б. Даринцева<sup>2\*</sup>

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

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

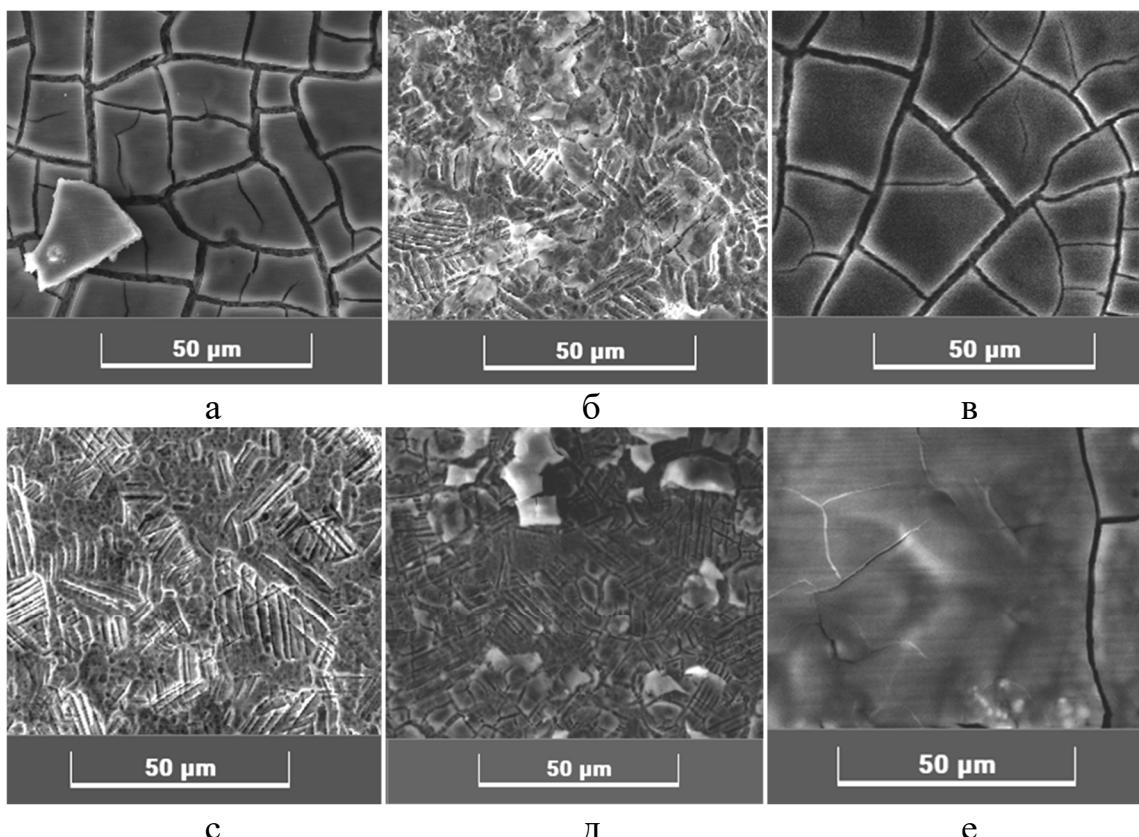
\*e-mail: a.b.darintseva@urfu.ru

Электролитический способ получения водорода имеет существенное преимущество перед другими методами – получение химических чистых газов. Электрохимические реакции по производительности существенно уступают другим областям промышленности. Поиск новых электродных материалов, которые обладают высокими каталитическими свойствами к реакции выделения водорода при щелочном электролизе, позволит увеличить выход готовой продукции и снизить ее себестоимость. Поляризационная кривая реакции выделения водорода на различных металлах достаточно точно описывается уравнением Тафеля:  $\eta = a + b \cdot \lg(i)$ . В связи с этим, все металлы условно можно разделить на три большие группы: первая группа – металлы платиновой группы, обладают высокими каталитическими свойствами к реакции выделения водорода; вторая группа – металлы железной группы, занимают промежуточное положение, третья группа металлов – все остальные металлы. Постоянные  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля зависят в первую очередь от материала электрода и состояния его поверхности, кроме того на эти параметры оказывает влияние наличие примесей в составе электролита. Чем меньше постоянная  $a$  уравнения Тафеля, тем легче будет протекать реакция выделения водорода.

В данной работе проводится исследование влияние состава щавелевого электролита никелирования и величины pH на каталитические свойства к реакции выделения водорода. Для изучения данного вопроса были приготовлены четыре состава электролита. Содержание двух компонентов было одинаковым 0,2 моль/л  $\text{NiSO}_4$ , 0,3 моль/л  $\text{NaMoO}_4$  во всех исследуемых системах. В растворах 1 и 2 концентрация оксалата натрия составляла 0,02 моль/л  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , а в растворах 3 и 4 – 0,03 моль/л. Растворы отличались также величиной pH, так в растворах 1 и 3 pH=7,5, а в растворах 2 и 4 – pH = 8,5.

Первая часть исследований состояла в получении никелевых покрытий. Осаждение проводили на стальные пластины AISI304 площадью поверхности  $1 \text{ см}^2$  в двухэлектродной электрохимической ячейке с анодами ОРТА. Продолжительность электролиза рассчитывали исходя из условия, что за время опыта через ячейку будет пропущено 300 Кл/см<sup>2</sup> при двух плотностях тока 80 и 150 мА/см<sup>2</sup>. Перед началом электролиза поверхность стальных пластин подвергали обезжириванию и травлению. На рисунке 1 показаны фотографии

внешней поверхности образцов, полученных при гальваностатическом электролизе при разных режимах.



**Рисунок 1.** Внешний вид никелевых покрытий с добавлением молибдена, полученных при гальваностатическом электролизе, увеличение  $\times 1000$ . Условия получения покрытий: а, с – раствор 2; б, в – раствор 4; д – раствор 1; е – раствор 3; плотность тока,  $\text{mA}/\text{см}^2$ : а, б, д, е – 80; в, с – 150.

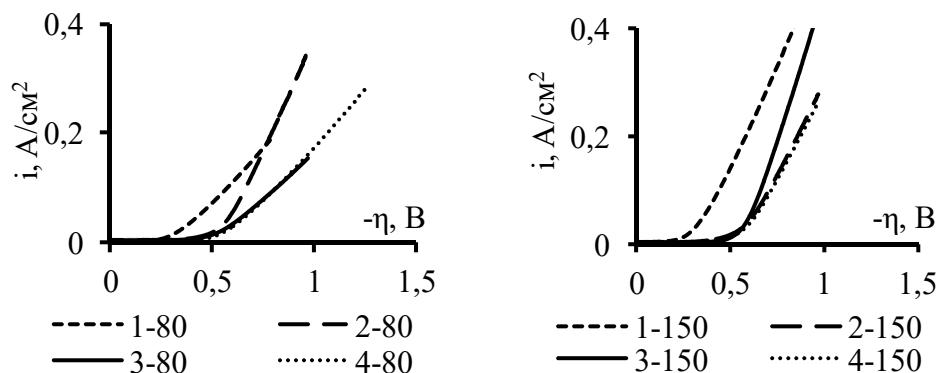
Фотографии были получены методом сканирующей электронной микроскопии Tescan Vega 4 с системой EDX Oxford Xplore 30 (Tescan, Чехия).

Образцы с покрытием тестировали в растворе 1 моль/л  $\text{NaOH}$  на каталитическую склонность к реакции выделения водорода. Для этого снимали поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме электролиза при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочим электродом была стальная пластина с нанесенным на нее покрытием, электродом сравнения был хлоридсеребрянный электрод, вспомогательным электродом графитовый стержень. Полученные зависимости показаны на рисунке 2. Далее поляризационные кривые перестраивали в координаты уравнения Тафеля для сравнительного анализа постоянных  $a$  и  $b$  (рисунок 3). Далее образцы тестировали постоянным током 50 мА в течение 1 часа и затем снова снимали поляризационные кривые восстановления водорода для установления стабильности полученных образцов. Считали, что если

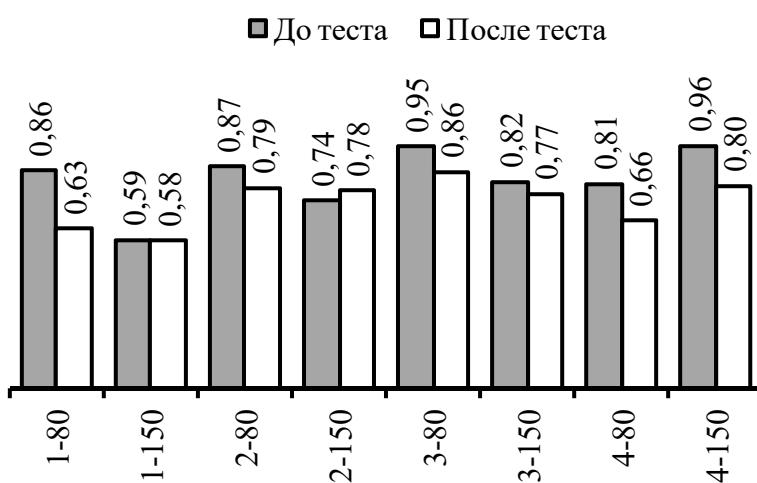


постоянная  $a$  не изменилась, то такое покрытие будет демонстрировать сохранение своих катализитических свойств.

В основном все образцы продемонстрировали сохранность свойств, за исключением образцов, полученных из раствора 1 при плотности тока  $80 \text{ mA/cm}^2$ , и покрытий, осажденных из раствора 4 при двух плотностях тока.



**Рисунок 2.** Поляризационные кривые восстановления водорода на образцах, полученных из растворов разного состава (первая цифра в подписи), при плотности тока  $80 \text{ mA/cm}^2$  (слева) и  $150 \text{ mA/cm}^2$  (справа).

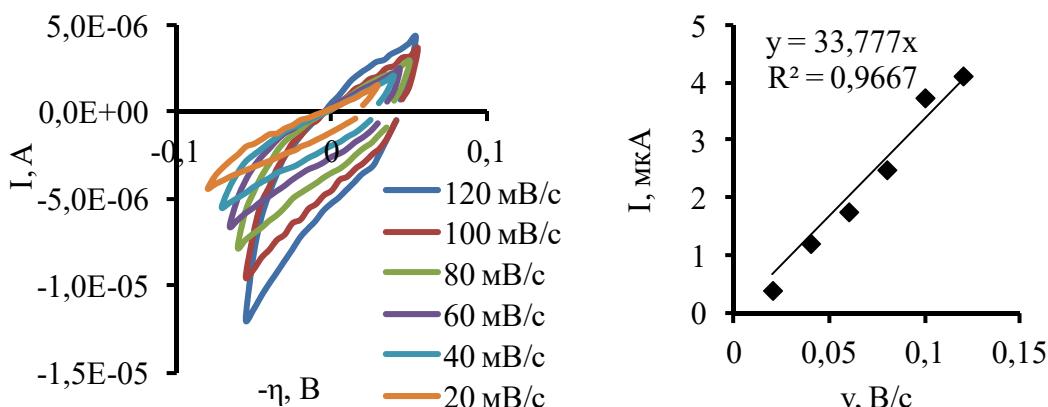


**Рисунок 3.** Изменение постоянной  $a$  уравнения Тафеля в ходе поляризационных исследований. В подписи к оси первая цифра – состав раствора, вторая цифра – плотности тока при которой получено покрытие в  $\text{mA/cm}^2$ .

Для катализаторов не менее важно знать площадь поверхности, поскольку реакция выделения водорода является гетерогенной электрохимической реакцией. Площадь электрохимически активной поверхности покрытий определяли методом циклической вольтамперометрии вблизи равновесного потенциала. Исследования также проводили в трехэлектродной



электрохимической ячейке в растворе  $\text{NaOH}$  1 моль/л. Скорость развертки потенциала  $v$  изменяли в пределах от 20 до 100 мВ/с, полученные зависимости показаны на рисунке 4, слева. При небольшой амплитуде сдвига потенциала от равновесного значения электрохимическая реакция еще не успевает достичь больших скоростей, поэтому считается, что происходит только зарядка двойного электрического слоя (ДЭС). Представляя данные в координатах  $I = f(v)$  (рисунок 4, справа), по тангенсу угла наклона определяют емкость двойного электрического слоя. Электрохимически активную площадь поверхности рассчитывали как отношение емкости ДЭС к удельной величине емкости ДЭС, составляющую  $40 \text{ мкФ/см}^2$ .



**Рисунок 4.** Циклические вольтамперограммы на покрытии, полученном из раствора 4 при плотности тока  $150 \text{ mA/cm}^2$  (слева), зависимость тока зарядки ДЭС от скорости развертки потенциала (справа).

В таблице сведены данные по расчету электрохимически активной площади поверхности образцов никеля, полученных при разных условиях электролиза.

**Таблица.** Электрохимически активная площадь поверхности  $S_{\text{ECSA}}$  никелевых покрытий, полученных в разных условиях электролиза

Состав раствора	Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	$S, \text{cm}^2$
1	80	0.75
1	150	22.5
2	80	2.0
2	150	0.2
3	80	2.5
3	150	0.2
4	80	0.75
4	150	1.5

## Водородная энергетика: вопросы и решения



Согласно данным таблицы наибольшей площадью поверхности обладает покрытие, полученное в растворе 1 при плотности тока  $150 \text{ mA/cm}^2$ . Данное покрытие также обладает своей стабильностью при тестировании постоянным током: величина постоянной  $a$  уравнения Тафеля не изменилась (рисунок 3). Образец, полученный в растворе 2 при плотности тока  $80 \text{ mA/cm}^2$ , обладает достаточной площадью поверхности и демонстрирует неплохую стабильность: постоянная  $a$  до теста током равна  $0.87 \text{ В}$ , после теста током  $0.79 \text{ В}$ . По совокупности свойств можно рекомендовать эти два покрытия как кандидатные материалы для катодной реакции выделения водорода при электролизе.



УДК 544.654.2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНА НЕОДИМА  
И ЕГО СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ  
С ИОНАМИ НИКЕЛЯ НА ФОНЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА  
 $KCl - NaCl - CsCl$**

Ж.З. Али<sup>1</sup>, Х.Б. Кушхов<sup>1\*</sup>, А.С. Холкина<sup>2</sup>, А.А. Хотов<sup>1</sup>,  
Л.Р. Паштова<sup>1</sup>, Д.М. Бозиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

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

\*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Сплавы и интерметаллиды на основе неодима обладают рядом интересных свойств, таким как: 1) магнитные свойства сплавов Nd – Fe – В [1,2]; 2) пластичность Al – Ni сплава легированного неодимом [3]; 3) свойства поверхности: способность адсорбировать водород сплавами Ni – Nd может быть подходящим способом для хранения водорода и топливных элементов [4]. В настоящее время Nd – магниты обычно изготавливают путем диффузионного спекания, но он имеет ряд недостатков, таких как высокий расход металлического неодима, длительный период производства и неоднородность размеров и характеристик. Для получения однородных сплавов и упрощения процесса приготовление интерметаллидов переходных металлов и неодима весьма перспективным является электроосаждение из расплавленных солей. В основе электрохимического синтеза интерметаллидов неодима лежат многоэлектронные электрохимические процессы совместного или последовательного выделения неодима и переходного металла на катоде и их последующего взаимодействия с образованием интерметаллических фаз. В нашей работе[5] исследован механизм совместного электровосстановления ионов  $Nd^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  в эквимольном расплаве  $KCl-NaCl$  и показана принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллидов  $Nd_xNi_y$ . Работы, посвященные исследованию совместного электровосстановления ионов неодима и никеля в более низкотемпературном эвтектическом расплаве  $KCl - NaCl - CsCl$  в литературных источниках не обнаружены.

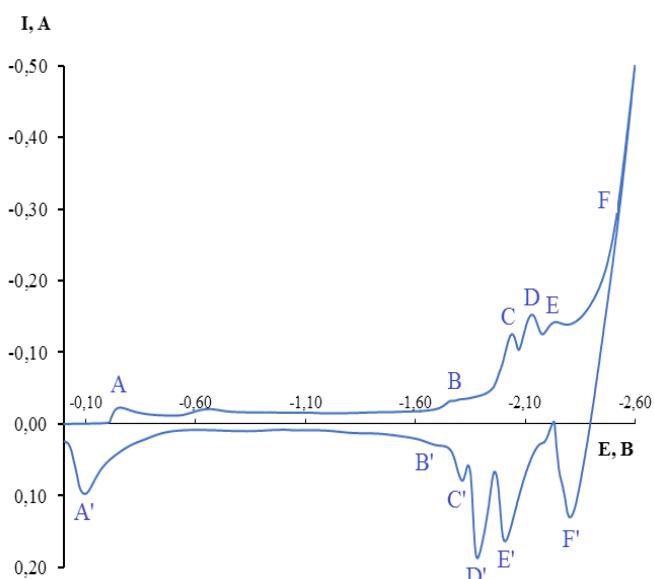
Исходя из этого, целью данной работы является исследование электрохимического поведения иона неодима и его совместное электровосстановление с ионами никеля на фоне эвтектического расплава  $KCl - NaCl - CsCl$  при 823К и реализация на их основе электрохимического синтеза интерметаллидов  $Nd_xNi_y$ .

В работе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперметрии, хронопотенциометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано электрохимическое поведение ионов неодима и его совместное электровосстановление с ионами никеля на инертном вольфрамовом и активном

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



никелевом электродах в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при температуре 823 К. Установлено, что электровосстановление ионов Nd<sup>3+</sup> протекает обратимо в одну трехэлектронную стадию до скоростей поляризации 0.1 В/с. Увеличение скорости поляризации позволяет выявить замедленность стадии переноса заряда и переходу к квазиобратимому характеру электродного процесса. Показано, что при совместном содержании ионов неодима и никеля в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при температуре 823 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов никеля при потенциалах – (0,18-0,23) В, неодима при потенциалах -(2,16-2,22) В относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рис.1).

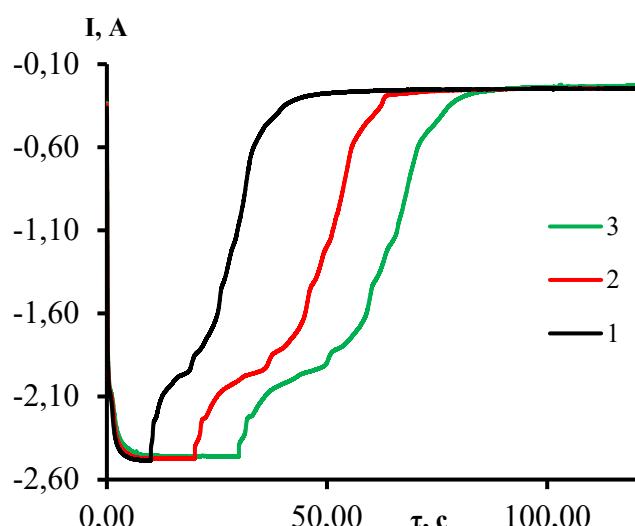


**Рисунок 1.** Вольтамперограммы совместного восстановления ионов Nd<sup>3+</sup> и Ni<sup>2+</sup> на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl – NaCl – CsCl – NdCl<sub>3</sub> при 823 К, при различных потенциалах возврата, В: 1 – (-2.32); 2 – (-2.185); 3 – (-2.15); 4 – (-2.09); 5 – (-2.0); 6 – (-1.85). Скорость поляризации 0.2 В/с, C(NdCl<sub>3</sub>)= 7.0×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup> C(NiCl<sub>2</sub>)=0.5×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>, S<sub>катода</sub> = 0.51 см<sup>2</sup>.

Кроме этих волн на вольтамперограммах имеются три волны восстановления при потенциалах: -(1.65-1.75)В ; -(1.95-2.0)В; -(2.07-2.12)В. Появление этих волн связано с совместным электровосстановлением ионов неодима и никеля на предварительно выделившимся на вольфрамовом электроде металлического никеля с определенной деполяризацией и образованием интерметаллических фаз неодима и никеля различного состава Nd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>. На (E-t) зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи выявлены плато задержки потенциала, соответствующие растворению отдельных фаз: металлического никеля -(0.30-0.25) В, металлического неодима -(2.240-2.244) В и интерметаллидов неодима и никеля - первая задержка -(2.03-



2.05) В, вторая задержка –(1.96-1.97) В, третья задержка –(1.81-1.83) В (рис.2). Притом, чем положительнее потенциал задержки, тем состав фазы интерметаллида обогащается никелем (более электроположительным металлом). При малых плотностях тока гальваностатического импульса поляризация электрода не доходит до потенциала выделения чистой фазы металлического неодима и задержка потенциала на кривых выключения соответствующая равновесному потенциальному  $Nd^{3+} / Nd^{(0)}$  не наблюдается. При этих плотностях тока падение потенциала до стационарного потенциала вольфрамового электрода происходит в течение малого промежутка времени (примерно 20-30 с). С увеличением плотности поляризующего тока длительность плато потенциала существенно увеличивается и наблюдается четкое их разделение. До плотности тока гальваностатического импульса  $0.15 A/cm^2$  образуются фазы интерметаллидов, а фаза металлического неодима в катодном осадке отсутствует.



**Рисунок 2.** Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплавленной системе  $KCl - NaCl - CsCl - NdCl_3 - NiCl_2$  при 823 К. Продолжительность гальваностатического импульса: 1 – 10 с; 2 – 20; 3 – 30. Ток поляризации: 0.1 А.  $S$  катода =  $0.35 \text{ см}^2$ ,  $C(NdCl_3) = 3.0 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$ ,  $C(NiCl_2) = 0.5 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{см}^3$

Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава  $KCl-NaCl-CsCl-NdCl_3(3.0 \times 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3)-NiCl_2((0.5 \times 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3)$  при частоте 25 Гц четко показывает на наличие трех стадий в суммарном процессе совместного электровосстановления ионов диспрозия и никеля. Эти данные также согласуются с результатами циклической вольтамперометрии.

На основании результатов циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии разомкнутой цепи, потенциостатического электролиза, потенциалы выделения металлического

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



никеля и неодима на инертном вольфрамовом и активном никелевом электродах в расплавленной системе KCl-NaCl-CsCl-NdCl<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub> различаются примерно на 1.5 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов никеля и неодима возможен в кинетическом режиме. В кинетическом режиме синтеза состав катодного осадка зависит от состава электролита, плотности тока, потенциала электролиза. При плотностях тока электролиза меньше предельного диффузионного тока электровосстановления иона никеля или при потенциалах положительнее -1.2 В будет иметь место электровыделение металлического никеля. При потенциалах отрицательнее -1.5 В и плотностях тока выше предельного диффузионного тока электровосстановление ионов никеля за счет деполяризации электровосстановления ионов Nd<sup>3+</sup> на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля или на никелевом электроде будут образовываться интерметаллические соединения Nd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> в результате реакционной диффузии атомов диспрозия в структуру металлического никеля. При этом первым будет образовываться фаза с большим содержанием никеля NdNi<sub>5</sub>, так как свободная энергия Гиббса образования этой фазы имеет наименьшее значение среди интерметаллических фаз в системе Nd-Ni. При определенном соотношении концентраций хлоридов неодима и никеля в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl и температуре 823 К были получены фазы интерметаллических соединений NdNi<sub>5</sub>, NdNi<sub>3</sub>, NdNi<sub>2</sub>. Синтезированные образцы интерметаллидов неодима и никеля охарактеризованы методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Если потенциал плато интерметаллидов отсчитывать относительно потенциала Nd<sup>3+</sup>/Nd, то это значение потенциала непосредственно соответствует ЭДС каждого двухфазного существующего состояния. В таблице 1 представлены реакции превращения и полученные значения ЭДС.

**Таблица 1.** Реакции превращения и полученные значения ЭДС для двухфазных сосуществующих состояний интерметаллических соединений Nd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> в расплаве KCl – NaCl – CsCl (3.0×10<sup>-4</sup> моль/см<sup>3</sup>) – NiCl<sub>2</sub> (3.0×10<sup>-5</sup> моль/см<sup>3</sup>) при 823 К

E (V, vs Nd <sup>3+</sup> /Nd)	Реакции
0.329 ± 0.02	2 NdNi <sub>3</sub> + Nd <sup>3+</sup> + 3 ē ⇌ 3 NdNi <sub>2</sub>
0.462 ± 0.02	3 Nd <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + Nd <sup>3+</sup> + 3 ē ⇌ 7 NdNi <sub>3</sub>
0.55 ± 0.03	7/3 NdNi <sub>5</sub> + Nd <sup>3+</sup> + 3 ē ⇌ 5/3 (Nd <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> )
0.822 ± 0.02	5 Ni + Nd <sup>3+</sup> + 3 ē ⇌ NdNi <sub>5</sub>

Из значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные моли свободной энергии Гиббса и активности неодима в интерметаллических соединениях



$Nd_xNi_y$ . Относительные парциальные мольные свободные энергии Гиббса и активности Nd в интерметаллических соединениях  $Nd_xNi_y$  полученные в этой работе, сравнивались с литературными данными [6]. Имеющиеся расхождения в значениях величин относительной парциальной мольной свободной энергии Гиббса и активности диспрозия связана с более высокой температурой на 50-150 К в эвтектической расплавленной системе KCl-NaCl-CsCl по сравнению с эвтектикой KCl-LiCl.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 023 – 023 – 00360*

## Список литературы

1. Burzo E., Crainic T., Neumann M., Chioncel L., Lazar C. //J. Magn. and Magn. Mat. 2005. V. 290-291. Issue 1. P. 371-373.
2. Kuchin A.G., Ermolenko A.S., Kulikov Yu.A., Khrabrov V.I., Rosenfeld E.V., Makarova G.M., Lapina T.P., Belozerov Ye.V. //J. Magn. and Magn. Mater. 2006. V. 303. Issue 1. P. 119-126.
3. Chung C.Y., Kie C.Y., Hsu T.Y. //Scripta Materialia, 1997. V. 37. Issue 1. P 99-102.
4. Jin G., Li H. //J. Phy. And Chem. of Solids. 2001. V. 62. P. 2055-2058.
5. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. // Materials 2021. V. 14. P. 7440.
6. Nourry C., Massot L., Camelot P., Taxil P. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 2007. V. 10. P.117-122.



УДК 546.65

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ Ce (III) И Tb (III) В ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

А.А. Татаринова, Е.А. Харина, А.С. Дедюхин\*, А.В. Щетинский

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: a.s.dedyukhin@urfu.ru

Для моделирования и разработки электрохимических процессов с участием редкоземельных металлов требуется сведения об их кинетических характеристиках в расплавленных средах. В последнее время особое внимание уделяется низкоплавким эвтектическим солевым расплавам. Наименьшей температурой плавления среди двойных и тройных смесей щелочных металлов (533 К) является смесь хлоридов смесь хлоридов лития, калия и цезия содержащая 57.5, 16.5 и 26.0 мол. % хлорида, соответственно [1].

Данная работа посвящена определению коэффициентов диффузии трехвалентных церия и тербия в эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия хронопотенциометрическим методом. Использованная методика проведения измерения и схема экспериментальной ячейки подробно описаны в работе [2].

Расчет коэффициентов диффузии проводили с использованием полученных значений переходного времени по уравнению Санда:

$$i\tau^{1/2} = 0.5 nFD^{1/2}\pi^{1/2}C, \quad (1)$$

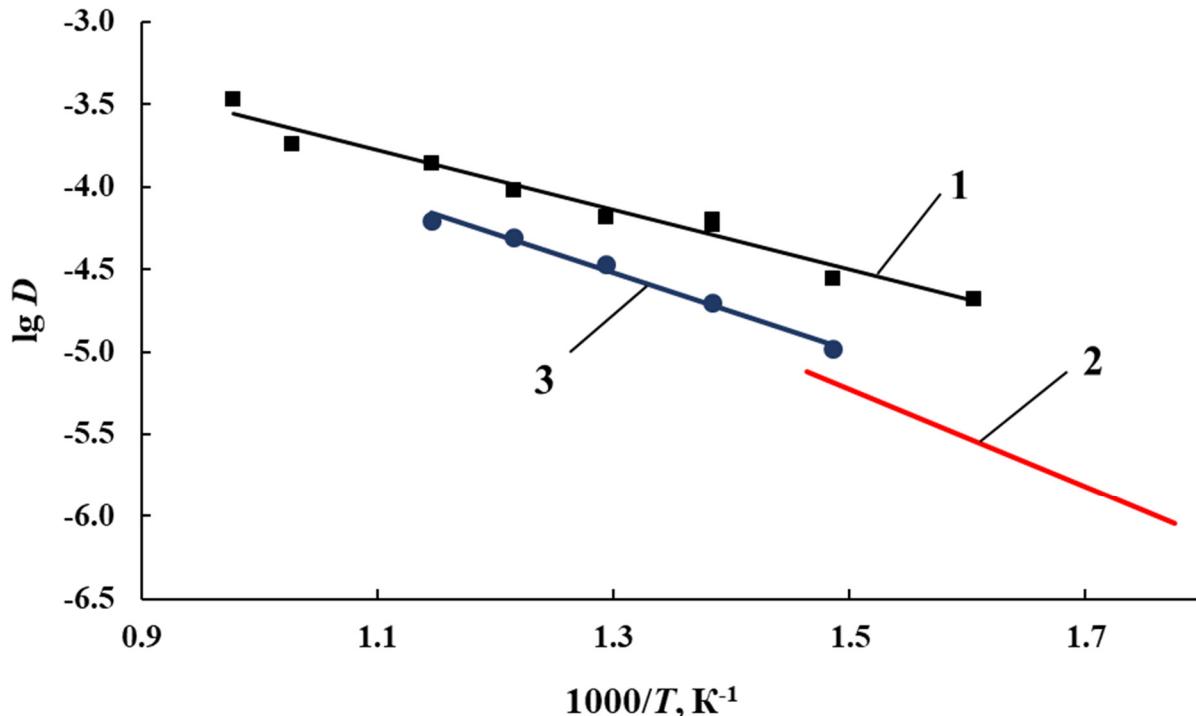
где  $i$  – плотность тока,  $\text{A}\cdot\text{см}^{-2}$ ;  $\tau$  – переходное время, с;  $F$  – постоянная Фарадея,  $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $n$  – количество электронов, участвующих в процессе;  $C$  – общая концентрация восстановляемого иона,  $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Переходное время определяли, как ширину горизонтального участка на хронопотенциометрической кривой методом «трех касательных» в программном обеспечении MagicPlot.

Результаты определения температурных зависимостей коэффициентов диффузии Tb (III) и Ce (III) представлены на рисунке 1. Данные зависимости линейны и описываются уравнениями (2) и (3) в интервалах температур 400-600К и 350-750К соответственно:

$$\lg D_{\text{Tb(III)}} = -1,486 - 2335 \cdot T^{-1} \pm 0,04, \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}, \quad (2)$$

$$\lg D_{\text{Ce(III)}} = -1,795 - 1801 \cdot T^{-1} \pm 0,08, \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}. \quad (3)$$



1 – церий (III) н.р., 2 – церий (III) [3], тербий (III) н.р.

**Рисунок 1.** Коэффициенты диффузии тербия (III) и церия (III) в расплаве LiCl–KCl–CsCl.

На величину коэффициента диффузии оказывает влияние вязкость расплава и это влияние может быть существенным при сравнении смесей с сильно различающимися температурами плавления. Для корректного сравнения коэффициентов диффузии используется число Шмидта, определяемое по формуле (4) и позволяющее сравнивать массовый перенос ионов в расплавленных солях с учетом влияния вязкости этих систем [4].

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad , \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\nu$  – кинематическая вязкость чистой соли-растворителя,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Кинематическая вязкость  $\nu$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) для чистой соли-растворителя определяли по формуле (5):

$$\nu = \frac{10\eta}{\rho} \quad , \quad (5)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость соли растворителя,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\rho$  – плотность соли-растворителя,  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ .



При расчетах кинематической вязкости использовались данные плотности [5] и вязкости [6] расплава LiCl – KCl – CsCl. Полученные зависимости чисел Шмита для тербия (III) и церия (III) описываются уравнениями (6) и (7).

$$Sc_{\text{Tb(III)}} = -2,649 + 4124 \cdot T^{-1} \pm 0,02 \text{ (400-600K)}, \quad (6)$$

$$Sc_{\text{Ce(III)}} = -2,066 + 3393 \cdot T^{-1} \pm 0,08 \text{ (350-750K)}. \quad (7)$$

## Список литературы

1. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина, Н.А., Грызлова Е.С., Тарасевич С.А., Афонина В.Н., Петрова Н.Н., Попова, И.Г. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977.
2. Shchetinskiy A.V., Kharina E.A., Volkovich V.A., Dedyukhin A.S., Ryzhov A.A. // ECS Trans. 2018. V. 86. P 351–358.
3. Liu Y., Liu Y., Wang L., Jiang S., Wang D., Liu Z., Li M., Shi W. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2023. V. 11. P. 8161–8172.
4. Kergoat M., Massot L., Gibilaro M., Chamelot P. // Electrochim. Acta 2014. V. 120, P. 258–263.
5. Ёлишин А.Н., Будимиров М.А., Захаров В.В., Редькин А.А., Баталов Н.Н. // Расплавы 1987. V.1, № 2. С. 119–121.
6. Редькин А.А. // Расплавы. 1992. № 4. С. 91–93.



УДК 544.653

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЗАРЯДА ИОНОВ ВАНАДИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А.В. Крылосов<sup>1\*</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>, О.И. Ребрин<sup>1</sup>, М.В. Чернышов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ООО «ХИМТИМ», Екатеринбург, Россия

\*e-mail: avkrylosov@urfu.ru

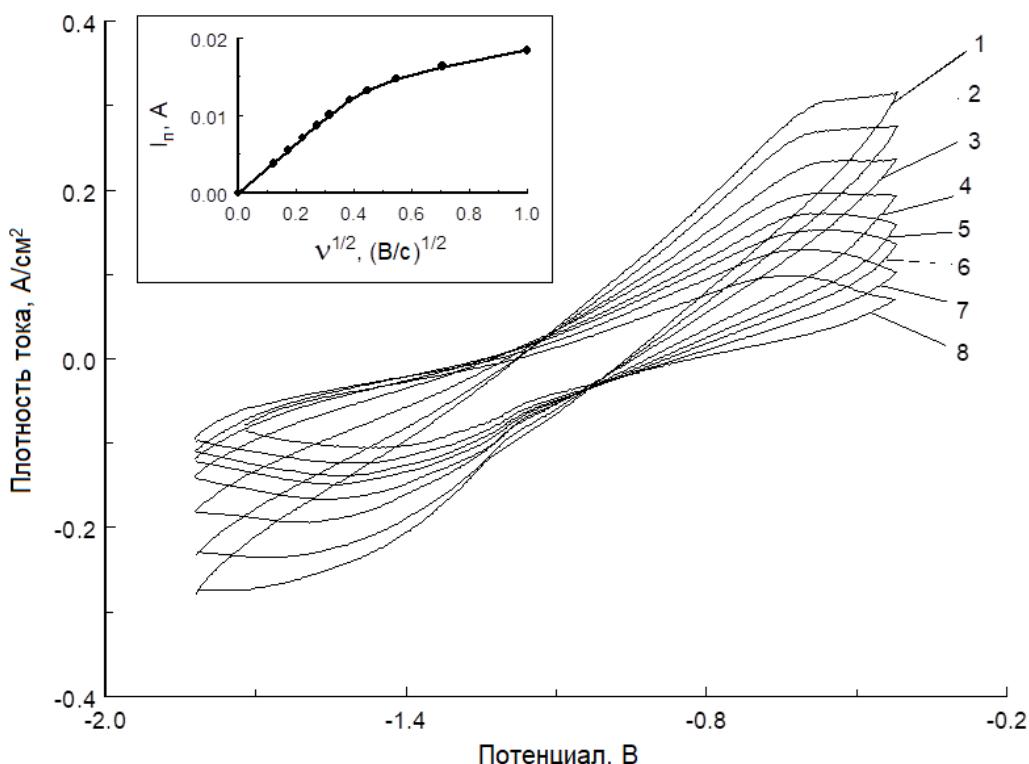
Электродные процессы с участием ионов ванадия в расплавах на основе  $(\text{Na}-\text{K})\text{Cl}_{\text{экв}}$  были исследованы с использованием современных нестационарных методов: хрономперометрии, линейной и циклической вольтамперометрии. Полученные данные представляют интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но и с точки зрения прикладной электрохимии.

Электролиты  $(\text{Na}-\text{K})\text{Cl}_{\text{экв}}-\text{VCl}_n$  готовили путем растворения трихлорида ванадия в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия или методом сухого хлорирования металла с последующим поглощением образующегося тетрахлорида ванадия солевым расплавом  $(\text{Na}-\text{K})\text{Cl}_{\text{экв}}$ , находящимся в контакте с металлическим ванадием. Степень окисления ванадия, в синтезируемых солевых смесях электролитов, контролировали оксидиметрическим способом. Все электрохимические измерения осуществляли относительно хлорного электрода сравнения на рабочем электроде из стеклоуглерода, возможность использования которого для изучения перезаряда  $\text{V}^{3+}\leftrightarrow\text{V}^{2+}$  была подтверждена в специальной серии экспериментов. Электрохимические тесты были выполнены в широком интервале температур и концентраций ионов ванадия в расплаве с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N.

Типичный набор циклических вольтамперограмм, снятых на стеклоуглеродном рабочем электроде при разных скоростях развертки ( $v$ ), представлен на рисунке 1. Показано, что при данных скоростях развертки ток пика увеличивается с концентрацией ванадия в расплаве, повышение температуры также приводит к увеличению интенсивности пиков. Отношение токов анодных и катодных пиков не зависит от скорости развертки потенциала и до 0,15 В/с близко к единице. Потенциалы, соответствующие максимумам на вольтамперограммах, так же, как и разница между потенциалом пика ( $E_p$ ) и потенциалом полупика ( $E_{p/2}$ ), в этой области скоростей поляризации остаются постоянными. Полученные факты указывают на то, что что электродная реакция  $\text{V}^{3+}\leftrightarrow\text{V}^{2+}$  обратима и контролируется массопереносом. Оценка числа электронов, участвующих в перезаряде, выполненная в соответствии с уравнением (1) указывает на одноэлектронный характер процесса.



$$E_p - E_{\frac{p}{2}} = -2,20 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} . \quad (1)$$



**Рисунок 1.** ЦВА, снятые на стеклоуглеродном рабочем электроде в расплавах NaCl-KCl-VCl<sub>n</sub> (0.22 мас. % V, 770 °C, n<sub>V</sub>=3.0). Скорость развертки, В/с: 1, 1; 2, 0.5; 3, 0.2; 4, 0.15; 5, 0.1; 6, 0.075; 7, 0.05 и 8, 0.03. На вставке – зависимость тока катодного пика от квадратного корня из скорости поляризации.

Коэффициенты диффузии ( $D$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) для хлоридных комплексов ванадия (III) (Рисунок 2) для разбавленных растворов ванадия были определены из наклона зависимостей  $i_p = f(v^{1/2})$  при значениях  $v$  до 0,15 В/с, используя уравнение Рэндлса-Шевчика:

$$i_p = 0.4463 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot C \cdot \left( \frac{D \cdot v}{R \cdot T} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

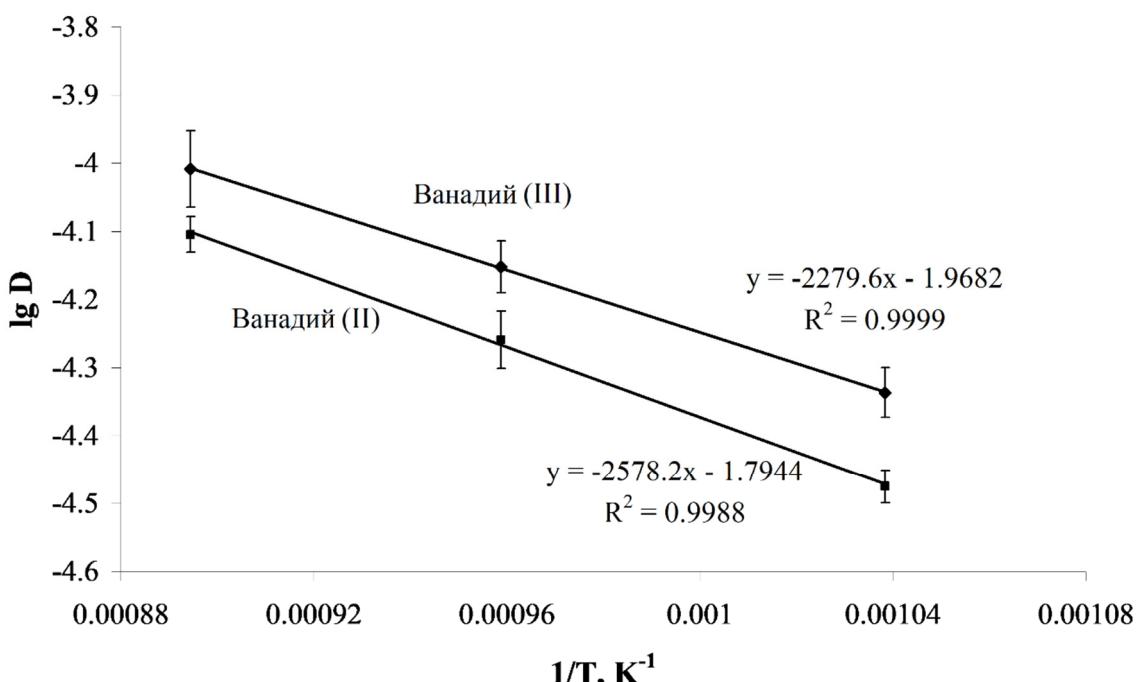
где  $C$  - объемная концентрация электроактивных частиц, выраженная в моль/см<sup>3</sup>.

Уравнение (2) было использовано также для расчета коэффициентов диффузии ионов ванадия (II) в расплавах (Na-K)Cl<sub>акв</sub>-VCl<sub>2</sub> для анализа зависимости анодного пика окисления ванадия  $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$ . Данные, полученные для комплексов ванадия (II) и (III) могут быть удовлетворительно (рисунок 2) описаны следующими линейными уравнениями:



$$\lg(D_{V(III)}) = (-1.96 \pm 0.02) - \frac{2280 \pm 20}{T}, \quad (3)$$

$$\lg(D_{V(II)}) = (-1.79 \pm 0.01) - \frac{2580 \pm 90}{T}. \quad (4)$$



**Рисунок 2.** Температурные зависимости коэффициентов диффузии комплексных ионов ванадия (II) и (III) в расплавах на основе  $(\text{Na}-\text{K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}$ .

Увеличение скорости развертки потенциала до 200 мВ/с приводит к изменению лимитирующей стадии электродной реакции. Переход от диффузионного к кинетическому режиму подтверждается увеличением потенциала анодного пика и уменьшением максимума потенциала катодного пика на вольтамперограммах.

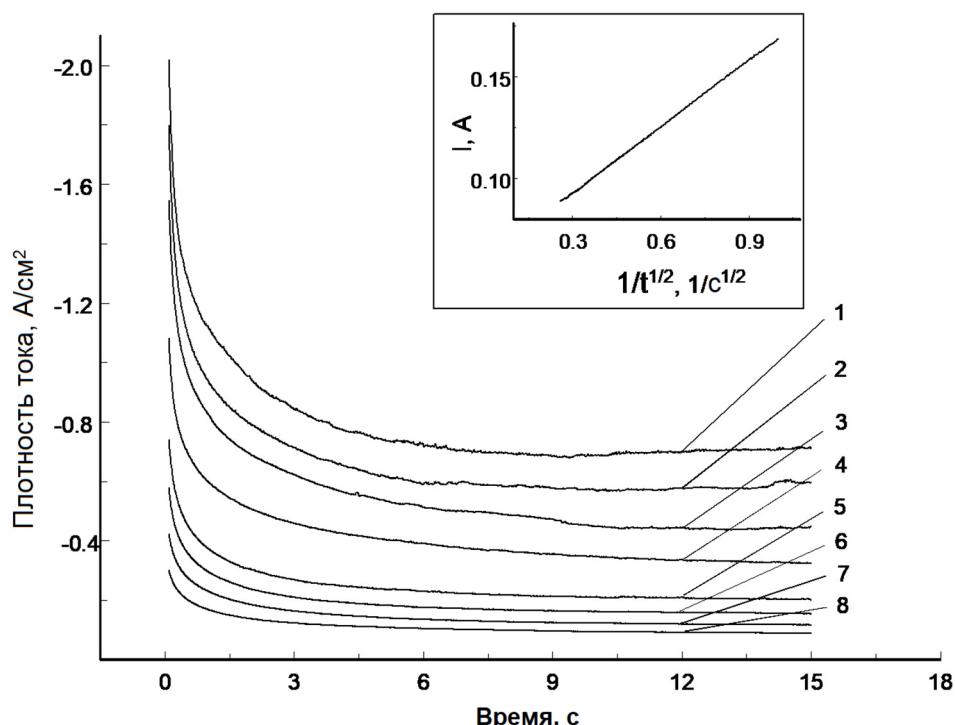
На рисунке 3 представлен набор типичных хроноамперограмм, снятых в расплаве  $(\text{Na}-\text{K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}-\text{VCl}_3$ . Профили зависимостей «ток - время» подтверждают, что электровосстановление ионов V(III) состоит как минимум из двух стадий. Линейная зависимость тока (плотности тока) от обратного квадратного корня из времени наблюдается для хроноамперограмм с приложенным потенциалом ниже -1,7 В (рисунок 3, вставка). Катодная плотность тока для обратимого процесса с участием растворимых соединений может быть выражена уравнением Коттрелла:

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



$$i = n \cdot F \cdot C \cdot \left( \frac{D_{V(III)}}{\pi \cdot t} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Используя коэффициенты диффузии ионов ванадия (III), определенные ранее, нами было рассчитано число электронов, участвующих в процессе перезаряда. Полученные значения  $n$  близки к единице, что подтверждает одноэлектронный характер первой стадии электровосстановления ионов V(III) в расплавах  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$  в сочетании с диффузионным контролем процесса.



**Рисунок 3.** Хроноамперограммы, снятые в расплаве  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}},\text{-VCl}_n$  (0.35 мас. %,  $n_V = 2.8$ ). Приложенный потенциал, В: 1, -2.2; 2, -2.0; 3, -1.8; 4, -1.7; 5, -1.6; 6, -1.5; 7, -1.4 и 8, -1.3. На вставке – зависимость тока от обратного квадратного корня из времени.



УДК 546.24+544.72

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛЛУРА С МОЛИБДЕНОМ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

В.И. Маркелов\*, В.А. Иванов, И.Б. Половов, А.И. Трубченинова,  
В.А. Волкович, О.И. Ребрин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

\*e-mail: WladisM@mail.ru

Молибден и молибденсодержащие сплавы используют в качестве конструкционных материалов в различных высокотемпературных процессах. На срок службы материалов влияет их взаимодействие с рабочими средами. В процессах, связанных с обращением с отработавшим ядерным топливом (пищевая переработка ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, обращение с топливом жидкостных реакторов), одним из элементов, активно взаимодействующих с конструкционными материалами, является теллур. Для анализа возможных протекающих процессов необходимы данные о термодинамических свойствах соединений молибдена с теллуром.

Целью настоящей работы явилось определение термодинамических характеристик сплавов теллура с молибденом. Для этого использовали два способа – поляризационный и хронопотенциометрический. Предварительно проводили насыщение поверхностного слоя теллура молибденом. В первом методе проводили катодную поляризацию теллурового электрода в расплаве, содержащем ионы молибдена с постепенным увеличением катодной плотности тока и регистрацией кривых включения и выключения. На основании анализа поляризационных кривых определяли предельную плотность тока выделения молибдена на теллуре. При использовании второго метода выполняли кратковременное насыщение поверхности теллурового электрода молибденом (за счёт электролиза при предельной плотности тока выделения молибдена, либо в результате самопроизвольного выделения молибдена на теллуре), а затем регистрировали изменение во времени потенциала сплава Mo–Te относительно молибденового электрода. Дополнительно для контроля потенциалов также использовали хлорный электрод сравнения.

В обоих случаях в ходе последующей выдержки сплава концентрация молибдена в поверхностном слое снижалась за счёт диффузии теллура в объем. При этом в поверхностном слое сплава протекали изменения состава, соответствующие диаграмме состояния Mo–Te, что отражалось на характере регистрируемых хронопотенциограмм. По замедлению или ускорению изменения потенциала можно судить о том, какому участку фазовой диаграммы соответствовало данное изменение, а по характерным точкам, предшествующим

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



этим изменениям, можно определить термодинамические характеристики сплавов соответствующего состава.

Эксперименты проводили при температурах около 500, 600 и 700 °С. В качестве соли–растворителя использовали тройную эвтектическую смесь NaCl–KCl–CsCl. Ионы молибдена в расплав задавали в расплав за счёт растворения гексахлоромолибдата калия ( $K_3MoCl_6$ ), предварительно синтезированного по стандартной методике [1]. Электроды изготавливали из молибдена чистотой 99,96 мас. %. Начальная концентрация молибдена в расплаве составляла 1,7–2,7 мас. %.

Полученные хронопотенциограммы анализировали на предмет наличия перегибов, обусловленных изменением состава поверхностного слоя сплава. Полученные значения потенциалов соотносили с диаграммой состояния системы Mo–Te и рассчитывали термодинамические характеристики образующихся соединений. Данная методика позволяет определять потенциалы характерных точек с точностью  $\pm 5$ –10 мВ, что соответствует погрешности определения изменения энергии Гиббса около 2–3 кДж/моль.

Молибден, в хлоридных расплавах способен образовывать бескислородные ионы нескольких степеней окисления –  $Mo^{3+}$ ,  $Mo^{4+}$  и  $Mo^{5+}$ . Наиболее устойчивыми в хлоридных расплавах являются ионы  $Mo^{3+}$  и  $Mo^{5+}$ . В равновесии с металлическим молибденовым электродом находятся ионы  $Mo^{3+}$ . Ионы  $Mo^{4+}$  в хлоридных расплавах неустойчивы и диспропорционируют, однако могут участвовать в химических реакциях и промежуточных стадиях электродных процессов. Окислительно-восстановительный потенциал системы  $Mo^{4+}/Mo^{3+}$  в расплавленной смеси NaCl–CsCl при температуре 550 °С составляет –0,83 В [2]. Также, следует учитывать, что пентахлорид молибдена обладает заметным давлением паров (температура кипения 269 °С). Поэтому в системе возможно протекание нескольких реакций диспропорционирования, включая процессы на поверхности сплава:



и на поверхности солевого электролита за счёт испарения пентахлорида молибдена:



В первом случае движущей силой процесса является эффект сплавообразования, во втором – повышенная упругость паров пентахлорида молибдена, которые уносятся от поверхности расплава и конденсируются в холодной зоне ячейки. Оба процесса могут протекать через промежуточные стадии с образованием ионов  $Mo^{4+}$ .

Следствием протекания реакции (1) является самопроизвольное насыщение теллура молибденом, затухающее по мере приближения потенциала сплава к потенциальному молибденового электрода. Часть образовавшихся по этой реакции

## Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



ионов  $\text{Mo}^{5+}$  восстанавливается на молибденовом электроде до  $\text{Mo}^{3+}$ , а часть испаряется с поверхности солевого расплава в виде пентахлорида. Испарение пентахлорида молибдена приводит к тому, что в объеме расплавленного электролита и на его поверхности выделяется молибден в металлическом виде на поверхности расплава в виде пленки, как показано на рисунке 1.

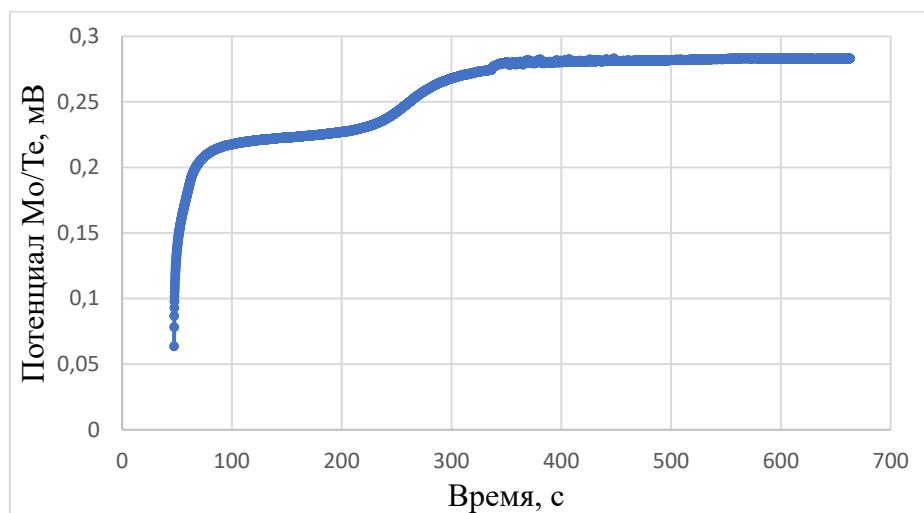


**Рисунок 1.** Пленка молибдена на поверхности расплава солей.

В результате уноса пентахлорида молибдена концентрация ионов молибдена в расплаве в ходе эксперимента снижается. Выдержка в течение 6–7 часов приводит к заметному снижению концентрации молибдена в солевом электролите. В некоторых опытах начальная концентрация молибдена в расплаве составляла 0.15–0.20 мас. %. При температурах 500–600 °C это снижение происходит гораздо медленнее стабилизации потенциала на кривых выключения, поэтому не оказывает влияние на измеряемую разность потенциалов между сплавом и металлическим электродом. Однако при температуре близкой к 700 °C скорость уноса пентахлорида молибдена резко возрастает. По этой причине получить данные о термодинамических характеристиках сплавов Mo–Te по используемому в работе методу при данной температуре не удалось.

Скорость самопроизвольного насыщения теллура молибденом сопоставима со скоростью такого же процесса в случае железа [3]. Влияние этого процесса в случае молибдена перестает быть заметным при токах поляризации более 0.005 А. Вид кривой выключения показан на рисунке 2.

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



**Рисунок 2.** Кривая выключения поляризации теллура в молибденсодержащем расплаве. Плотность катодного тока –  $8 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>; Электрод сравнения – молибденовый; температура – 600 °С.

В результате проведенного анализа на кривых отключения, поляризационных кривых и хронопотенциограммах выделены перегибы и характерные точки. С учетом возможного хода (наклона) кривых, обусловленного изменением структуры сплава, определены характеристические значения потенциалов. Полученные данные сопоставлены с диаграммой состояния Mo–Te. В результате были рассчитаны активности молибдена в сплавах и изменения свободной энергии Гиббса образования соответствующих интерметаллидов в системе Mo–Te.

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

Фаза	Потенциал, В	Активность молибдена в сплаве	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль
500 °С			
Mo <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> (–)	0.145	$1.45 \cdot 10^{-3}$	-42.0
Mo <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> (+)	0.216	$5.93 \cdot 10^{-5}$	-62.5
αMoTe <sub>2</sub> (–)	0.232	$2.88 \cdot 10^{-5}$	-67.1
αMoTe <sub>2</sub> (+)	0.280	$3.32 \cdot 10^{-6}$	-81.1
600 °С			
Mo <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> (–)	0.146	$3.00 \cdot 10^{-3}$	-42.3
Mo <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> (+)	0.215	$1.73 \cdot 10^{-4}$	-62.2
αMoTe <sub>2</sub> (–)	0.231	$9.93 \cdot 10^{-5}$	-66.9
αMoTe <sub>2</sub> (+)	0.280	$1.41 \cdot 10^{-5}$	-81.1

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

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



## Список литературы

1. *Senderoff S., Brenner A.* // J. Electrochem. Soc. 1954. V.101. P.16-27.
2. *В. А. Волкович, Б. Д. Васин, О. А. Тропин, Д. А. Данилов, С. П. Распопин.* // Расплавы. 2009. №. 6. С. 57-61.
3. *Маркелов В.И., Телешев А.Ю., Иванов В.А., Половов И.Б., Волкович В.А.* Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сб. трудов Второго Всероссийского семинара: Издательский Дом «Ажур», 2023. С 46-50.



УДК 541.135

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИОБИЯ В РАСПЛАВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СОСТАВА



М.А. Окунев\*, А.Р. Дубровский, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Апатиты, Россия

\*e-mail: m.okunev@ksc.ru

Рассмотрены электродные процессы, протекающие при электроосаждении покрытий ниобия в расплаве галогенидов щелочных металлов. Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс разряда комплексов Nb(IV) до металла.

Электрохимические исследования в системе NaCl-KCl-NaF-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>, находящейся в контакте с металлическим ниобием, проводили с использованием потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). Все эксперименты выполняли в интервале температур 973-1123 К в атмосфере аргона квалификации «ч», который перед поступлением в электрохимическую ячейку пропускали через титановую губку, нагретую до температуры 1073 К. Методика подготовки солей подробно описана в [1].

Для изучения процессов, протекающих при электроосаждении ниобия, был использован метод циклической вольтамперометрии. Скорость развертки потенциала  $v$  варьировали от 0.1 до 2.0 В с<sup>-1</sup>. Регистрацию вольтамперных кривых осуществляли на электроде из углеситалла диаметром 0.2 см относительно квазиэлектрода сравнения из платины.

Металлический ниобий в расплаве реагирует с комплексами пятивалентного ниобия Nb(V), что приводит к образованию комплексов Nb(IV). Концентрация ниобия за счет этого взаимодействия возрастает в 1.25 раза, а на вольтамперной кривой в катодном полуцикле наблюдается волна восстановления комплексов Nb(IV) до металлического Nb, характеризующаяся пиком  $R_1$ . В анодном полуцикле циклической вольтамперной кривой волна окисления  $O_{x1}$  связана с процессом электроокисления ниобия до комплексов Nb(IV). Волна  $O_{x2}$  отвечает электроокислению комплексов Nb(IV) до Nb(V).

Вышеприведенные данные показывают, что в результате взаимодействия металл-соль в расплаве присутствуют практически лишь комплексы Nb(IV) [2].

Определена лимитирующая стадия электровосстановления ниобия. Для этого были исследованы зависимости тока пика ( $I_p$  (К)) и потенциала пика ( $E_p$  (К)) от скорости поляризации. Полученные прямолинейные зависимости в данных координатах позволили квалифицировать стадию разряда комплексов Nb(IV) до Nb как необратимую [3], т.е. контролируемую скоростью переноса заряда.

## Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



В случае необратимого разряда комплексов ниobia до металла для определения произведения коэффициента переноса на число электронов ( $\alpha n_a$ ) использовали уравнение Мацууды-Аябе (1):

$$E_{\text{п}/2} - E_{\text{п}} = 1.857RT/\alpha n_a F, \quad (1)$$

где  $E_{\text{п}}$  – потенциал катодного пика (В),  $E_{\text{п}/2}$  – потенциал полутипа (В),  $\alpha n_a$  – произведение коэффициента переноса на число электронов,  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж моль К<sup>-1</sup>),  $F$  – постоянная Фарадея (Кл моль<sup>-1</sup>).

Коэффициент диффузии для необратимого процесса электровосстановления определяли по уравнению Делахея (2):

$$I_{\text{п}} = 0.496 \alpha n_a F C S D^{1/2} (\alpha n_a F v / RT)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{п}}$  – ток пика (А),  $\alpha n_a$  – произведение коэффициента переноса на число электронов,  $S$  – площадь электрода (см<sup>2</sup>),  $C$  – концентрация (моль см<sup>-3</sup>),  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>),  $v$  – скорость поляризации (В с<sup>-1</sup>),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж моль К<sup>-1</sup>),  $F$  – постоянная Фарадея (Кл моль<sup>-1</sup>).

Таким образом, в результате проведенных исследований изучен электродный процесс, протекающий при электроосаждении покрытий ниobia в системе NaCl-KCl-NaF-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>, находящейся в контакте с металлическим ниобием. Установлена лимитирующая стадия электровосстановления комплексов Nb(IV) до Nb в данном расплаве.

### Список литературы

1. Дубровский А.Р., Окунев М.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 612–618.
2. Кузнецов С.А., Гриневич В.В. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 9. С. 1423–1430.
3. Nicholson R.S., Shain J. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 706–723.



УДК 546.831.4

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ РАСПЛАВА $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ ОТ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

А.В. Панфилов<sup>1\*</sup>, А.В. Коробков<sup>2</sup>, В.В. Бузмаков<sup>2</sup>, В.П. Волков<sup>2</sup>,  
И.Б. Половов<sup>3</sup>, А.А. Ившина<sup>3</sup>, О.И. Ребрин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО «ТВЭЛ», Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: AVPanfilov@tvel.ru

Цирконий является основным конструкционным материалом для изготовления элементов тепловыделяющих сборок энергетических ядерных реакторов. С целью снижения поглощения тепловых нейтронов конструкционным материалом массовая доля гафния в реакторном цирконии не должна превышать 0.01 мас. %, в то время как содержание гафния в циркониевых рудах составляет 2.0-2.5 мас. % по отношению к цирконию.

Для получения очищенного от гафния циркония в АО ЧМЗ в 2019 г. введена в эксплуатацию установка разделения тетрахлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве на основе  $KCl-AlCl_3$ . Опыт эксплуатации установки показал, что несмотря на принятые меры по обеспечению герметичности оборудования и поддержанию в нем инертной атмосферы, наличие примесей компонентов атмосферного воздуха внутри аппаратов и трубопроводов полностью не исключено, что, в свою очередь, приводит к гидролизу компонентов расплава:  $AlCl_3$ ,  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$ .

Как было показано ранее [1], содержание кислорода в расплаве установки может достигать 1.8 мас. %, при этом в замороженных плавах кристаллические фазы  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  не идентифицированы. Наличие на дифракторограммах подобных плавов аморфного гало в малых углах дифракции указывает на присутствие в исследуемых пробах рентгеноаморфной составляющей, в состав которой, предположительно, входят такие алюминий- и цирконийсодержащие оксидные соединения как  $AlOCl$  и  $ZrOCl_2$ . Из представленных в монографии [2] данных следует, что растворимость  $AlOCl$  в расплаве  $KCl-AlCl_3$  при температуре 350 °C составляет 1.7 мас. % и снижается с ростом температуры. Принимая также во внимание экспериментальный факт образования оксида алюминия в узлах установки разделения тетрахлоридов циркония и гафния, имеющих температуру выше 500 °C, сделано предположение о возможности очистки расплава  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  от кислородсодержащих примесей за счет нагрева хлоралюминиатного электролита до относительно высоких температур. Результаты проведенных нами термодинамических расчетов подтверждают, что

## Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



$\text{AlOCl}$  устойчив при температуре ниже 430 °C, а выше 450 °C устойчивым кислородсодержащим соединением алюминия является труднорастворимый в расплаве  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Реализация предлагаемого технологического процесса выделения оксида алюминия при высоких температурах позволит осуществлять очистку солевого электролита от малорастворимых соединений и регулировать значение мольного отношения  $\text{Al}/\text{K}$  (далее МО  $\text{Al}/\text{K}$ ), что, в свою очередь, обеспечит эффективную и стабильную работу установки разделения хлоридов циркония и гафния.

Важным аспектом разработки создаваемого термохимического метода очистки расплава является рассмотрение поведения соединений циркония в аналогичных условиях. По литературным данным, оксихлорид циркония разлагается в диапазоне температур 390-434 °C с образованием оксида и тетрахлорида циркония [3]. Данный вывод подтверждён результатами термодинамического моделирования.

Таким образом, в ходе термической обработки возможна трансформация растворимых в расплаве  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$  оксихлоридов алюминия и циркония в нерастворимые оксиды циркония и алюминия с последующим удалением твердой фазы, что может быть использовано для очистки расплава от кислородсодержащих соединений. Химизм процессов термохимического способа очистки отражают реакции (1) и (2):

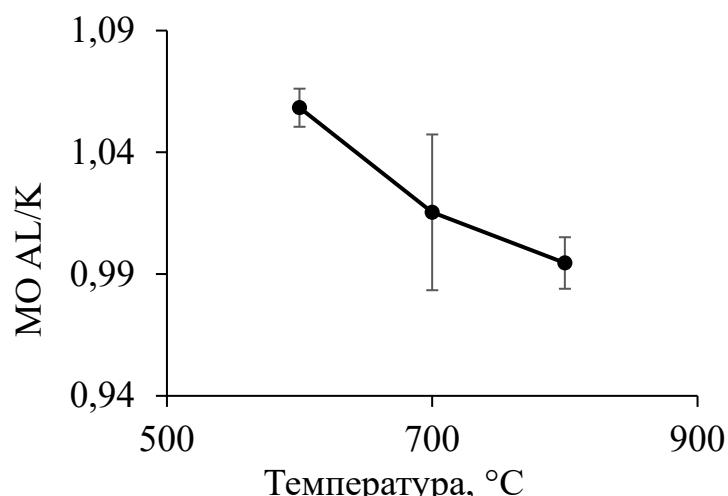


В АО ЧМЗ проведена серия экспериментов по оценке влияния температуры нагрева расплава на очистку от кислорода, в ходе которой образцы замороженного плава помещали в кварцевую реторту, затем расплавляли их в шахтной печи и выдерживали в течение 1 часа при выбранной температуре, после чего производили отбор проб для определения содержания Zr, Al и K. Оценку очистки расплава от кислородсодержащих соединений проводили по изменению МО  $\text{Al}/\text{K}$  в расплаве, предполагая, что алюминий, избыточный по отношению к калию, находится в форме оксихлорида, который при нагреве по реакции (1) разлагается с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и хлорида алюминия.

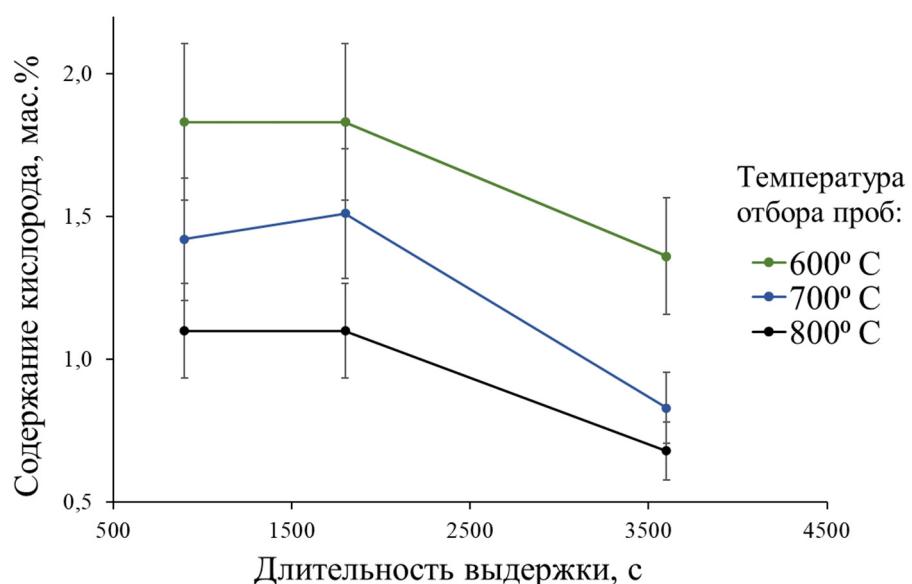
Визуально отмечено, что в ходе выдержки при температуре 600 °C в расплаве образуется осадок, а дальнейшее повышение температуры не приводит к его растворению. На рисунке 1 представлена зависимость МО  $\text{Al}/\text{K}$  в пробах расплава в зависимости от температуры, время выдержки 1 ч. Таким образом, показано, что термохимическая очистка расплава  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$  начинается при 600 °C и при росте температуры скорость снижения МО  $\text{Al}/\text{K}$  увеличивается.



В специальной серии экспериментов исследовали влияние времени выдержки расплава при заданной температуре на удаление из расплава кислородсодержащих соединений. Оценку очистки электролита проводили по изменению МО Al/K и содержанию кислорода в расплаве, которое выполняли методом восстановительного плавления в присутствии углерода на анализаторе HoribaEMGA620W/C. На рисунке 2 показана зависимость содержания кислорода в пробах расплава по мере увеличения продолжительности нагрева. Полученные данные подтверждают переход алюминия в нерастворимую в электролите форму.



**Рисунок 1.** Зависимость МО Al/K в пробах хлоралюминатного расплава после выдержки в течение 1 ч при различных температурах. Исходное МО Al/K =  $1.07 \pm 0.01$ .



**Рисунок 2.** Зависимость содержания кислорода в пробах замороженного плава электролита на основе  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$  от времени выдержки при различных температурах.

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



Предложенный метод термохимической очистки расплава был апробирован в АО ЧМЗ в промышленном масштабе. Регенерируемый расплав в объеме около 2 м<sup>3</sup> передавали в обогреваемый аппарат, снабженный перемешивающим устройством, который затем разогревали до 600 °С и выдерживали полученный расплав при этой температуре в течение 1 ч при постоянном перемешивании (на текущей стадии температура в 600 °С выбрана, исходя из возможностей имеющегося промышленного оборудования). После завершения высокотемпературной агитации перемешивание отключали и выдерживали расплав при 600 °С в течение 12 или 24 ч для отстаивания осадка. Оценку очистки расплава от кислородсодержащих соединений проводили по изменению МО Al/K и по содержанию кислорода в расплаве. Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Можно видеть, что даже при 600 °С наблюдается очистка расплава от примесей кислорода.

**Таблица 1.** Результаты промышленных экспериментов по очистке расплава KCl-AlCl<sub>3</sub>-ZrCl<sub>4</sub> от кислородсодержащих соединений

Условия эксперимента	Исходный расплав			Регенерированный расплав		
	Zr, мас. %	Al/K, моль/моль	O, мас. %	Zr, мас. %	Al/K, моль/моль	O, мас. %
600 °C, отстаивание 12 ч	0.77	1.086	0.94	0.42	1.064	0.500
600 °C отстаивание 24 ч	1.3	1.104	1.87	0.39	1.068	0.650

На основании полученных данных можно сделать вывод, что предложенный термохимический метод очистки расплава KCl-AlCl<sub>3</sub>-ZrCl<sub>4</sub> от кислородсодержащих соединений возможно реализовать в промышленных условиях. Однако в связи с недостаточно полной очисткой электролита от примесей кислорода необходимо продолжить исследования по совершенствованию способов регенерации расплава.

## Список литературы

1. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терещин В.В., Ивишина А.А., Абрамов А.В., Данилов Д.А., Чукин А.В., Половов И.Б. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. материалов XIX Российской конференции - Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2023, с. 118-122.
2. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука. 1993. 251 с.
3. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука. 1966. 253 с.



УДК [546.79.4'131: 546.82/.83'131: 546.311'131]:536.422.15

## ЛЕТУЧЕСТЬ КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВ ПАРОВ НАД РАСПЛАВЛЕННЫМИ СМЕСЯМИ $\text{UCl}_4$ , $\text{ThCl}_4$ , $\text{HfCl}_4$ , $\text{ZrCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев\*, В.Я. Кудяков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: salyulev@ihte.ru

Для правильной организации высокотемпературных технологических процессов, в том числе электролитических, базирующихся на солевых расплавах (например, для получения чистых металлов и сплавов, регенерации отработанного ядерного топлива) нужны сведения о составе насыщенных паров над расплавами и летучести их компонентов. Недавно с помощью метода потока такие сведения были получены экспериментально нами для расплавленных смесей тетрахлорида урана с хлоридами всех щелочных металлов. Было установлено, что летучесть тетрахлорида урана и состав насыщенных паров существенно зависят от температуры, концентрации и катионного состава расплава [1, 2]. Так, например, при снижении концентрации  $\text{UCl}_4$  с 50 до 2 мол. % его летучесть уменьшается примерно в 330–260 раз у расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$  и в 180000–20000 раз у расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$  при 973–1173 К (при более низких температурах – более быстро). В настоящем сообщении данные по летучести компонентов и составе насыщенных паров сопоставляются с найденными ранее (преимущественно сотрудниками нашего Института) для расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с другими тетрахлоридами ( $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).

Некоторые свойства индивидуальных летучих соединений  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  приведены в табл. 1. Из них хлорид тория, по сравнению с тетрахлоридом урана – более тугоплавкое и менее летучее вещество. Напротив, остальные тетрахлориды (особенно  $\text{TiCl}_4$ ) – значительно более легкоплавкие и легколетучие.

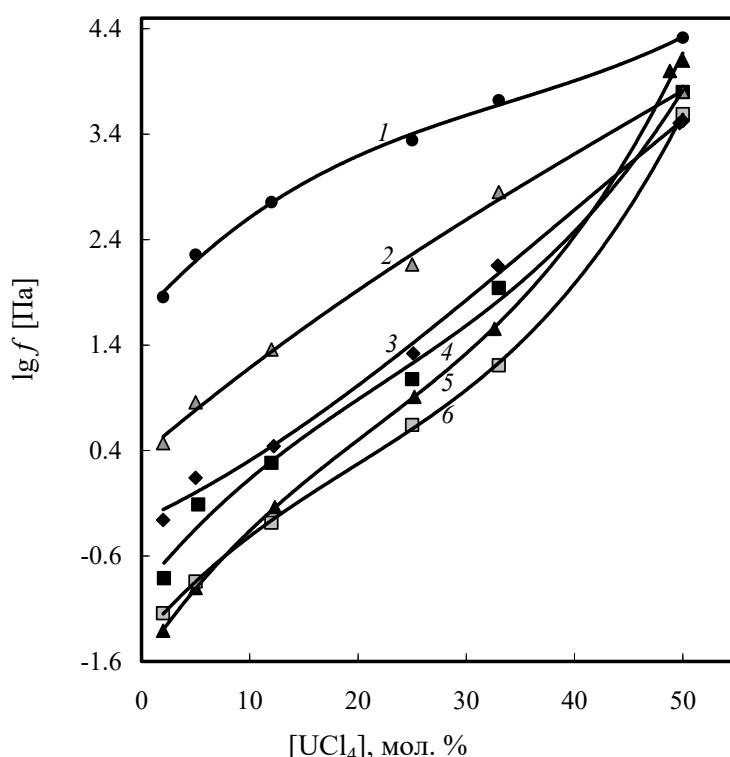
**Таблица 1.** Температуры плавления, кипения и параметры критической точки ( $T_{\text{кр}}$ ,  $P_{\text{кр}}$ ) для некоторых тетрахлоридов.

Хлорид	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К	$T_{\text{кр}}$ , К	$P_{\text{кр}}$ , Па (атм)
$\text{UCl}_4$	863	1065.8	1661	$1.04 \times 10^7$ (102.3)
$\text{ThCl}_4$	1043	1205.5	–	–
$\text{HfCl}_4$	705	587*	723	$5.42 \times 10^6$ (53.7)
$\text{ZrCl}_4$	710	607*	778	$5.97 \times 10^6$ (58.9)
$\text{TiCl}_4$	249	408.9	638	$4.63 \times 10^6$ (45.7)

\*Температуры сублимации  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{ZrCl}_4$  при 1 атм.

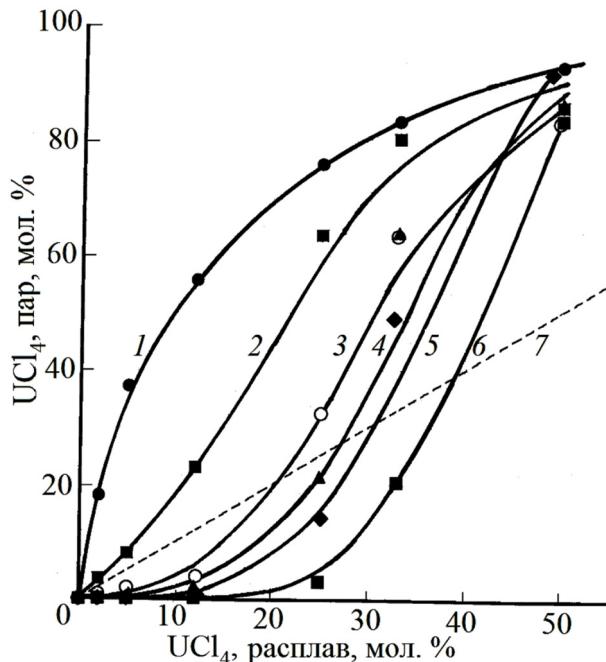


Четырехвалентные уран, торий, гафний, цирконий и титан в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов выступают в качестве мощных комплексообразователей, растворяясь с образованием прочных комплексных хлоридных анионов, что проявляется в понижении давления насыщенных паров тетрахлорида соответствующего металла и его содержания в насыщенных парах над расплавленными смесями (рис. 1–4).

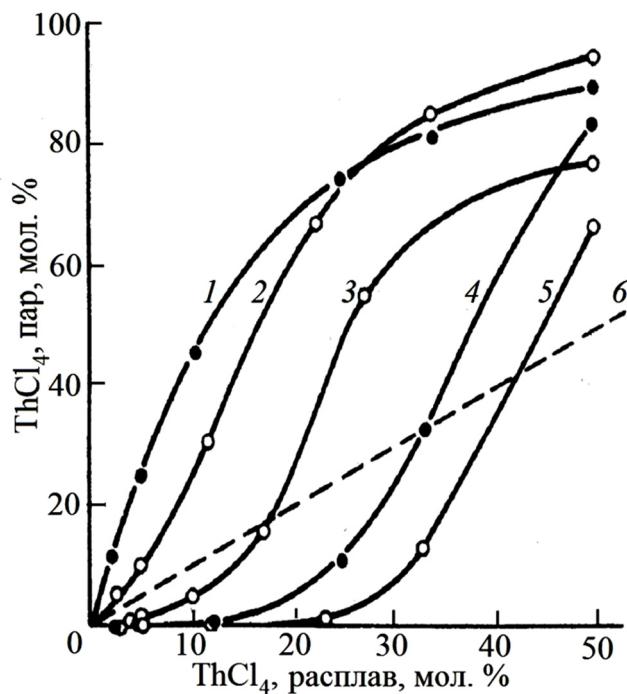


**Рисунок 1.** Изотермы летучести тетрахлорида урана из расплавленных смесей: 1 –  $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$ , 2 –  $\text{UCl}_4\text{-NaCl}$ , 3 –  $\text{UCl}_4\text{-(NaCl-KCl, 1 : 1)}$ , 4 –  $\text{UCl}_4\text{-KCl}$ , 5 –  $\text{UCl}_4\text{-RbCl}$ , 6 –  $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$  при 1073 К.

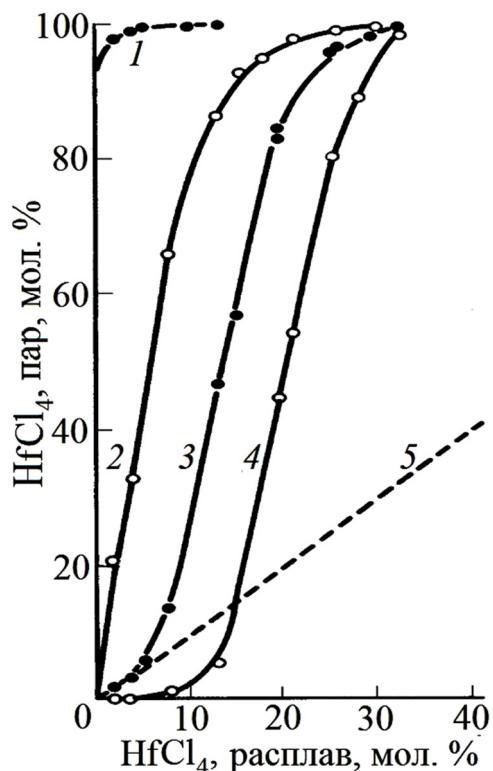
# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



**Рисунок 2.** Изменение концентрации  $\text{UCl}_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $\text{LiCl}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ , 1:1 (3),  $\text{KCl}$  (4),  $\text{RbCl}$  (5) и  $\text{CsCl}$  (6) при 1100 К; 7 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.



**Рисунок 3.** Изменение концентрации  $\text{ThCl}_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $\text{LiCl}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{KCl}$  (3),  $\text{RbCl}$  (4) и  $\text{CsCl}$  (5) при 1100 К; 6 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.



**Рисунок 4.** Изменение концентрации  $\text{HfCl}_4$  в насыщенных парах его растворов в расплавленных  $\text{NaCl}$  (1),  $\text{KCl}$  (2),  $\text{RbCl}$  (3) и  $\text{CsCl}$  (4) при 1100 К; 5 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

Прочность образуемых в расплавах комплексных хлоридных анионов многовалентных металлов существенно возрастает при уменьшении их концентрации, замене соли-растворителя в ряду от  $\text{LiCl}$  к  $\text{CsCl}$  и температуры. При прочих равных условиях (температура, концентрация, растворитель) значительно более легколетучие в индивидуальном состоянии, по сравнению с  $\text{UCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$ , тетрахлориды гафния, циркония и титана (особенно  $\text{TiCl}_4$ ) имеют и более высокие летучести и содержания в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Пар над растворами самого летучего тетрахлорида –  $\text{TiCl}_4$  состоит практически нацело только из его молекул.

Анализируя имеющиеся экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что растворы  $\text{TiCl}_4$  в расплавленных щелочных хлоридах практически нельзя использовать в качестве электролитов в открытых или герметичных неизотермических электролизерах с инертной атмосферой из-за высокой летучести тетрахлорида, больших его потерь и изменения состава электролита за счет испарения.

Напротив, наиболее термически стойкие из рассматриваемых в настоящем сообщении – растворы  $\text{UCl}_4$  и  $\text{ThCl}_4$  в расплавах хлоридов щелочных металлов



могут успешно применяться как электролиты в ячейках того же типа с минимальными потерями ценных компонентов.

Растворы  $HfCl_4$  и  $ZrCl_4$  в качестве электролитов в открытых электролизерах с инертной атмосферой целесообразно использовать только при ограниченных условиях (невысокие температуры и концентрации, крупный щелочной катион соли-растворителя). Такие наиболее подходящие для практического использования условия подобрать можно, поскольку летучести и составы насыщенных паров над данными растворами, как и в других солевых системах, меняются в очень широких пределах.

### Список литературы

1. *Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I.* // Russian Metallurgy (Metally). 2023. V. 2021. P. 85–91.
2. *Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya.* // Russian Metallurgy (Metally). 2023. V. 2021. P. 986–992.



УДК [546.311'131:546.832'131]:544.623

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$

А.Б. Салюлев\*, А.М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: salyulev@ihte.ru

Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического гафния и его отделения от циркония. Разделение циркония и гафния особенно важно, поскольку они имеют очень разные сечения захвата тепловых нейтронов: Zr – ~0.18 барн, Hf – 115 барн и оба используются в атомной технике: первый – как конструкционный материал, второй – для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов [1, 2].

Ранее в серии экспериментальных работ нами была измерена электропроводность растворов тетрахлорида циркония в расплавах различных хлоридов щелочных металлов, а также в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl [3]. Использование данного легкоплавкого растворителя позволяет существенно понизить температуру проведения многих технологических процессов и уменьшить давление насыщенных паров легколетучего тетрахлорида над растворами. В настоящей работе нами впервые измерена электропроводность расплавленных смесей  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ .

В работе использовали кварцевую ячейку капиллярного типа специальной конструкции [4] с постоянной в пределах от 95.2 до 91.9  $\text{см}^{-1}$  и высокочистые хлориды. Сопротивление расплавленных смесей в интервалах концентраций 0–30 мол. %  $\text{HfCl}_4$  и температур от 780 до 1063 К фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру расплава – Pt/Pt-Rh термопарой. Подробнее описание конструкции кондуктометрической ячейки, методик проведения измерений и подготовки солей даны в работах [4, 5].

Результаты измерений электропроводности в системе  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$  представлены на рис. 1 и 2. Верхние гладкие участки полиграфий на рис. 1 соответствуют электропроводности гомогенных расплавов. В условиях наших измерений она изменяется в пределах от 0.86 до 2.08 См/см. Изломы или перегибы, наблюдавшиеся на полиграфиях электропроводности гомогенных расплавленных смесей при их охлаждении в области более низких температур соответствуют точкам выделения твердых фаз.

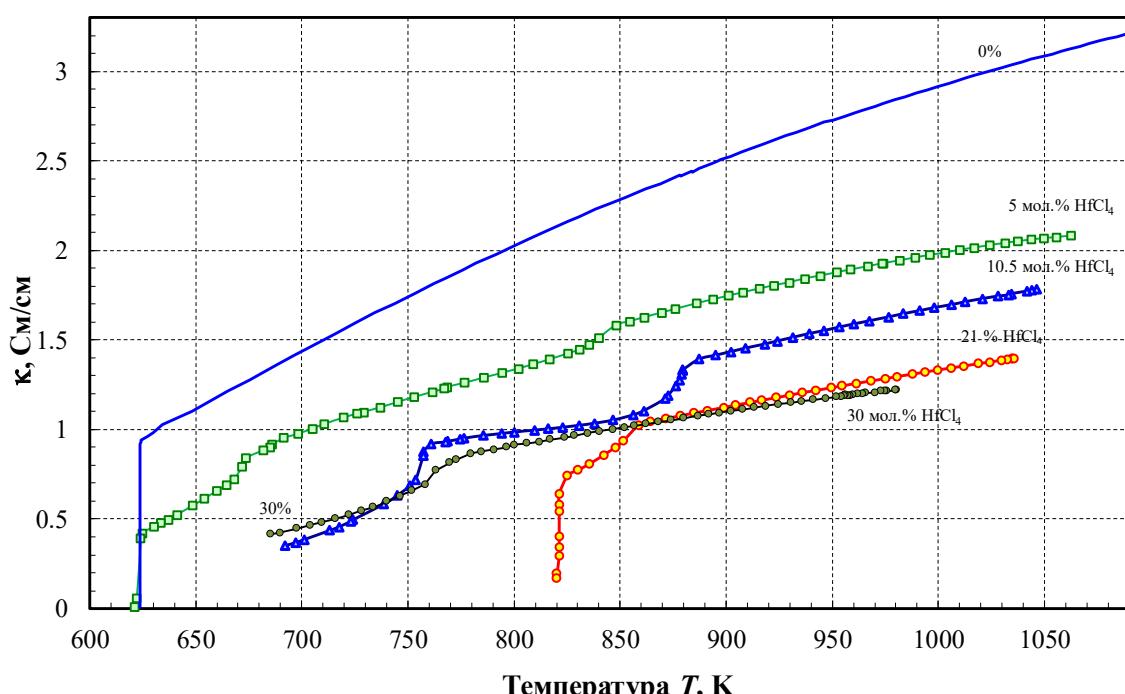
Электропроводность расплавленных смесей  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$  возрастает при увеличении температуры в результате повышения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижения вязкости расплава. При увеличении концентрации  $\text{HfCl}_4$  электропроводность уменьшается, как это можно видеть на

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование

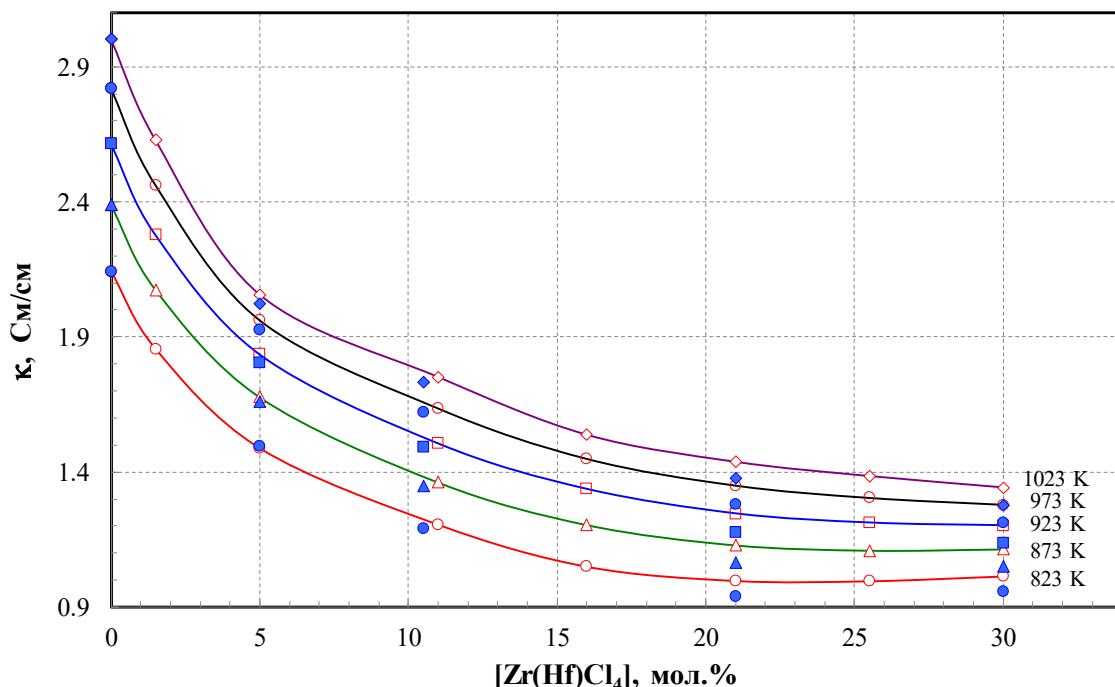


рис. 2, на котором сопоставлены электропроводности двух родственных солевых систем:  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$  [3] и  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ .

Известно, что расплавы хлоридов щелочных металлов являются ионными жидкостями. Напротив, тетрахлориды гафния и циркония образуют молекулярные расплавы, состоящие в основном из мономерных и димерных молекул ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{Hf}_2\text{Cl}_8$ ), имеющие высокие давления насыщенных паров (десятки атмосфер) и очень низкую электропроводность ( $1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-6}$  См/см).



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



**Рисунок 2.** Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$  [3] (светлые точки) и  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$  (темные точки).

При взаимодействии с расплавленными хлоридами щелочных металлов молекулы  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{ZrCl}_4$  ионизируются, образуя прочные комплексные анионы  $\text{HfCl}_6^{2-}$  и  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ , вытесняя щелочные катионы во вторую координационную сферу. При увеличении концентрации соответствующего тетрахлорида (до 33 мол. %) в расплавах возрастает концентрация относительно мало подвижных комплексных группировок  $\text{HfCl}_6^{2-}$  и  $\text{ZrCl}_6^{2-}$ , содержащих по 6 анионов хлора, довольно прочно связанных с четырехзарядным металлом. Концентрация основных носителей тока:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  и особенно подвижных анионов  $\text{Cl}^-$  при этом все более понижается. В результате – электропроводность расплавов должна уменьшаться, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2).

Из данных, представленных на рис. 2 также видно, что величины электропроводности расплава эвтектики  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ , содержащего различные тетрахлориды, очень близки. Этого можно было ожидать, поскольку ионные и атомные радиусы обоих элементов почти идентичны: (0.072 нм у  $\text{Zr}^{4+}$  и 0.071 нм у  $\text{Hf}^{4+}$  для КЧ = 6) из-за лантанидного сжатия. Как следствие этого, химические свойства и кристаллохимические характеристики соединений циркония и гафния очень похожи. Правда, относительное уменьшение электропроводности при повышении концентрации  $M\text{Cl}_4$  в расплавленных смесях проявляется несколько больше в случае  $\text{HfCl}_4$  (рис. 2). Этот экспериментальный факт согласуется с известной общей тенденцией образования тетрахлоридом гафния несколько

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



более прочных хлорокомплексов в безводных системах по сравнению с  $ZrCl_4$  [1, 2, 6].

Величины электропроводности расплавленных смесей  $(LiCl-KCl)_{\text{эвт.}} - HfCl_4$  сопоставляются с найденными экспериментально нами ранее для различных  $ZrCl_4$ -содержащих высоко- и низкотемпературных солевых систем.

## Список литературы

1. Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния. М.: Металлургия. 1979.
2. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы ХиТРРЭ. Химия и технология циркония и гафния. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013.
3. Салюлев А.Б., Потапов А.М. // Электрохимия в распределительной и атомной энергетике: сборник трудов 2-го Всерос. семинара, г. Нальчик, 25–29 июня 2023. Екатеринбург.: Изд-во «Ажур», 2023, С. 72.
4. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. P. 95–99.
5. Salyulev A.B., Potapov A.M. // Z. Naturforsch. 2022. V. 77a. P. 941–948.
6. А.М. Чекмарев // Координац. химия. 1981. Т. 7. С. 819–852.



УДК 541.1-38-143: 532.613.4

## КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА СМАЧИВАНИЯ ЖИДКОГО СВИНЦА РАСПЛАВАМИ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.П. Степанов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
e-mail: v.stepanov@ihte.ru

В практическом отношении системы жидкий металл-ионный расплав интересны как среды для протекания ряда важных технологических процессов. К ним относятся, в частности, получение свинца электролизом галогенидных и оксидногалогенидных расплавов, получение и переработка свинцовых сплавов, выделение продуктов распада из отработанного ядерного топлива. Перенос веществ через межфазную границу при протекании перечисленных процессов оказывает значительное возмущающее действие на устойчивость системы [1]. Представляет интерес выяснить, какие факторы способствуют ослаблению механической устойчивости изучаемых двухфазных систем. В основу анализа легли экспериментальные данные о поверхностном напряжении жидкого свинца и расплавленных галогенидов натрия, калия и цезия на границе с газовой фазой наряду с величинами межфазного напряжения между ними.

Известно, что поведение помещенной капли жидкости на поверхность другой жидкости определяется показателем растекания:

$$S = \sigma_M - \sigma_S - \sigma, \quad (1)$$

где  $\sigma_M$ ,  $\sigma_S$  и  $\sigma$  представляют собой свободной энергии образования границы жидкого металла и расплавленной соли с собственным паром и в контакте между собой. Работа адгезии этих фаз определяется уравнением Дюпре:

$$W = \sigma_M + \sigma_S - \sigma. \quad (2)$$

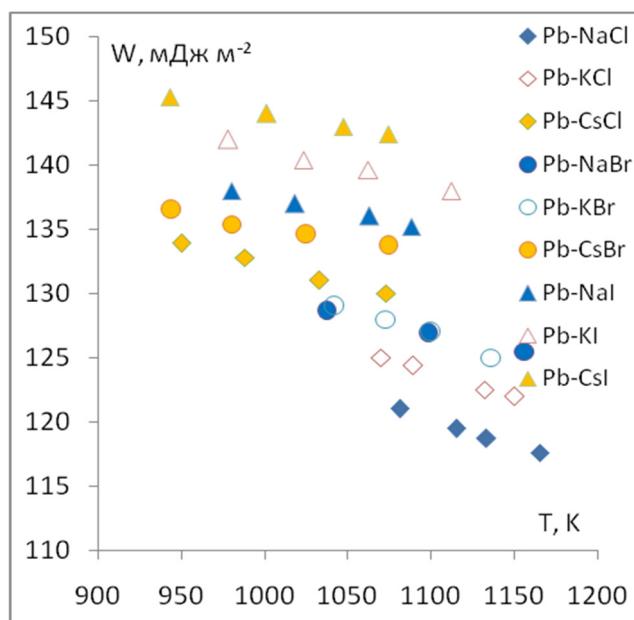
Симбиоз этих выражений дает:

$$S = W - 2\sigma_S = \sigma_S \cos\Theta - \sigma_S. \quad (3)$$

Отсюда следует, что знак показателя растекания зависит от соотношения величин адгезии фаз и когезии солевого расплава.

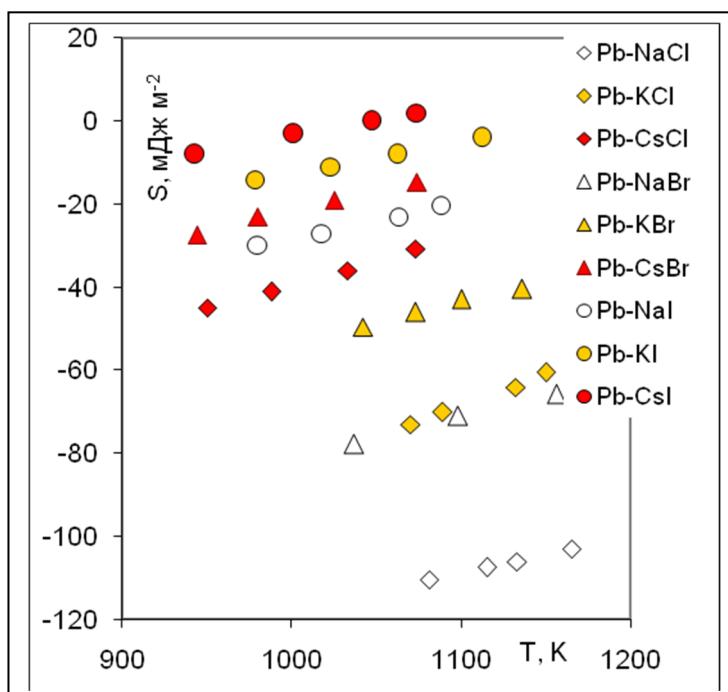
Расчеты показывают, что работа адгезии снижается по мере увеличения температуры и уменьшения размера ионов солевой фазы (рисунок 1).

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



**Рисунок 1.** Работа адгезии расплавов галогенидов щелочных металлов к жидкому свинцу как функция температуры.

На рисунке 2 приведены графики температурной зависимости показателя растекания, S, солей по жидкому свинцу.



**Рисунок 2.** Показатель растекания солевого расплава по поверхности жидкого свинца как функция температуры.

Для большинства обсуждаемых систем адгезионное взаимодействие фаз существенно меньше величины работы когезии солевой фазы. Для систем,

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



включающих свинец и иодиды калия и цезия, найдены температуры перехода к полному смачиванию поверхности металла ионным расплавом,  $T_w$ . Значения  $T_w$  приведены в таблице 1. Здесь же показаны величины  $T_w$  для изученной ранее системы с жидким висмутом [2].

**Таблица 1.** Значения температур фазового перехода смачивания (в кельвинах) для двухфазных систем жидкий металл-солевой расплав.

	$\Sigma\alpha_i$	Pb	Bi
CsBr	7,5	1210	-
KI	7,76	1160	1240
CsI	9,77	1047	1075

Как видно, температура фазового перехода от частичного смачивания поверхности жидкого металла к полному смачиванию существенно выше для солей, имеющих наименьшую сумму поляризуемостей ионов солевой фазы  $\Sigma\alpha_i$ . Однозначно также можно говорить о том, что, при прочих равных условиях, системы с жидким свинцом более склонны к пленочному режиму смачивания.

## Список литературы

1. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 957–962.
2. Степанов В.П. // Ж. физ. химии. 2023. Т. 97. С. 1660–1664.



УДК 544.654.2

## СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНА ДИСПРОЗИЯ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА И ЭЛКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ KCl – NaCl – CsCl

А.А. Хотов<sup>1</sup>, Х.Б. Кушхов<sup>1\*</sup>, А.С. Холкина<sup>2</sup>, Ж.З. Али<sup>1</sup>, Д.М. Дзугулова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

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

\*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Лантаниды являются основными продуктами деления в ОЯТ и наиболее сложным процессом для отделения от актинидов из-за сходных химических свойств. Что касается эффективного отделения актинидов от лантанидов, то активный твердый алюминиевый катод представляется перспективной альтернативой. Авторами [1] обнаружено различие в потенциалах осаждения актинидов и лантанидов на твердом алюминиевом катоде больше, чем на других металлических электродах из-за образования сплавов алюминия с актинидами. Фактически, авторы [2] успешно использовали твердые катоды Al для извлечения некоторых лантанидов из ионных расплавов путем образования интерметаллических соединений.

С другой стороны, диспрозий, как тяжелый лантанид, его электрохимия в ионных расплавах еще не полностью раскрыта, выполнены всего несколько исследований. Авторы [3,4] считают, что электровосстановление ионов Dy<sup>3+</sup> в эквимольном KCl-NaCl и эвтектическом KCl-NaCl-CsCl расплаве при стационарных условиях поляризации является обратимым одностадийным трёхэлектронным процессом. Аналогично, в эвтектическом расплаве KCl-LiCl трёхэлектронный одностадийный процесс восстановления Dy<sup>3+</sup> в Dy<sup>0</sup> на инертных электродах наблюдали Zhang at all [5], Chang at all [6], Konishi at all [7]. Напротив, Castrillejo at all [8] предложили, что электрохимическое восстановления ионов Dy<sup>3+</sup> в Dy<sup>0</sup> состоит из двух последовательных стадий Dy<sup>3+</sup> + e → Dy<sup>2+</sup> и Dy<sup>2+</sup> + 2e → Dy<sup>0</sup> на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl-LiCl при 723 К.

Анализ литературных источников также показал, что образование интерметаллидов диспрозия с металлами триады железа на инертном вольфрамовом электроде путем совместного электровосстановления ионов Dy<sup>3+</sup> с ионами Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 700 °C и ионов Dy<sup>3+</sup> с Ni<sup>2+</sup> в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 550 °C исследовано только в работах [3,4].

Таким образом, основная цель данной работы заключается в установлении механизма совместного электровосстановления ионов Dy<sup>3+</sup> и Co<sup>2+</sup> и более

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



глубоком понимании процесса образования и связанных с ним механизмов электросинтеза интерметаллических соединений Dy-Co в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823К.

Изучению процесса электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  в ионных расплавах посвящено ограниченное число работ, так как эти процессы успешно реализуются из водных растворов. Нами исследованы закономерности электровосстановления ионов кобальта в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823К. Установлен характер процесса электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  и сделано заключение о диффузионном контроле электродного процесса до скоростей поляризации 0.2 В/с и переносе двух электронов в электрохимическом процессе в одну стадию. В таблице 1 представлены результаты анализа и рассчитанные значения параметров электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К.

**Таблица 1.** Кинетические параметры электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К.  $C(\text{CoCl}_2) = 5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>.

V, В/с	$I_p$ , мА/см <sup>2</sup>	$I_p/V^{1/2}$ , мА·с <sup>1/2</sup> /см <sup>2</sup> ·В <sup>1/2</sup>	$\Delta E = E_p - E_{p/2}$ , В	n ( $\alpha n_a$ )
0.01	20.5	205.23	0.027	2.1
0.02	29.0	205.1	0.027	2.1
0.1	65.2	204.2	0.026	2.1
0.2	88.0	196.7	0.028	2.0
0.4	118.7	187.7	0.046	1.35
0.8	144.0	161.0	0.053	1.1
1.0	165.3	162.3	0.053	1.1
5.0	296.7	130.0	0.070	1.4

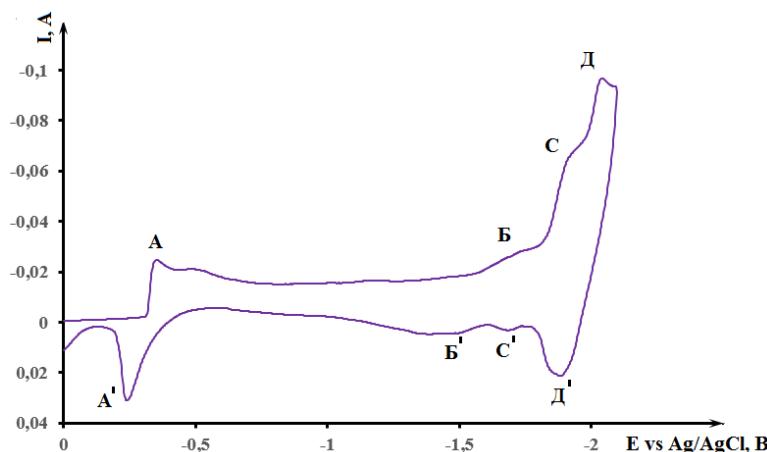
Одностадийный характер электровосстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  подтверждает также квадратно-волновая вольтамперограмма эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl содержащем  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>  $\text{CoCl}_2$ .

При совместном содержании ионов диспрозия и кобальта в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов кобальта (волна А) при потенциалах  $-(0.3 - 0.4)$  В, еще нескольких волн восстановления – волна Б при потенциалах  $-(1.6 - 1.8)$  В, волна С при потенциалах  $-(1.8-2.0)$  В волна Д при потенциалах  $-(2.0 - 2.1)$  В (рисунок 1). Волна Д соответствует потенциальному выделению чистого металлического диспрозия. Появление волн Б и С на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с определенной деполяризацией на предварительно выделившимся на вольфрамовом электроде

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование

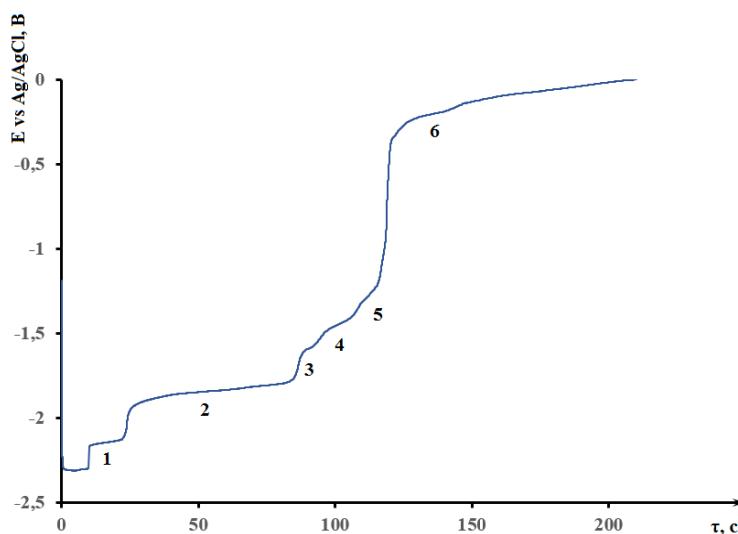


металлического кобальта (волна А). На этих волнах происходит совместное электровосстановление ионов  $Dy^{3+}$  и  $Co^{2+}$  и образование интерметаллических фаз  $Dy_xCo_y$ .



**Рисунок 1.** Циклическая вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов  $Co^{2+}$  и  $Dy^{3+}$  на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве  $KCl-NaCl-CsCl$  содержащим  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/см $^3$   $CoCl_2$  и  $3.0 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$   $DyCl_3$  при 823 К,  $S_{\text{катода}} = 0.4 \text{ см}^2$ .

На хронопотенциограммах разомкнутой цепи (рисунок 2) при выключении гальваностатического импульса тока, наблюдается первая задержка потенциала соответствующая потенциальному растворения металлического диспрозия –  $(2.16 \pm 0.02)$  В.



**Рисунок 2.** Хронопотенциограмма разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве  $KCl-NaCl-CsCl$  содержащим  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/см $^3$   $CoCl_2$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$   $DyCl_3$  при 823 К. Ток поляризации 0.3 А.  $S_{\text{катода}} = 0.4 \text{ см}^2$ .

Помимо этой задержки на кривых выключения наблюдается ещё четыре задержки потенциала, находящейся в более положительной области

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



относительно равновесного потенциала  $Dy^{3+}/Dy^0$ . Вторая задержка  $-(1.86 \pm 0.03)$  В, третья задержка  $-(1.6 \pm 0.01)$  В, четвертая задержка  $-(1.55 \pm 0.05)$  В, пятая задержка  $-(1.3 \pm 0.12)$  В. После этих задержек потенциал электрода смещается к потенциальному растворения металлического кобальта (шестая задержка)  $-(0.21 \pm 0.03)$  В. Если значение гальваностатического импульса тока меньше 100 мА, то поляризация вольфрамового электрода не доходит до значения равновесного потенциала  $Dy^{3+}/Dy^0$  и фаза металлического диспрозия не выделяется. Однако, за счет деполяризации на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического кобальта, диспрозий выделяется с образованием интерметаллических соединений. При значениях гальваностатического импульса тока выше 150 мА поляризация вольфрамового электрода достигает значения равновесного потенциала  $Dy^{3+}/Dy^0$  и, наряду, с фазами интерметаллида  $Dy_xCo_y$  выделяется фаза металлического диспрозия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-23-00360.*

## Список литературы

1. Conocar O., Douyere N., Lacquement J. // Journal of nuclear materials. 2005. V. 344, № 1, P. 136-141. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.031
2. Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Zhao X.-L., He H., Ye G.-A., Chai Z.-F., Shi W.-Q. // Electrochimica Acta. 2014. V. 116. P. 434-441. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.093
3. Kushkhov Kh., Ali Zh., Khotov A., Kholkina A. //Materials. 2021. V. 14. P. 7440. DOI: 10.3390/ma14237440.
4. Khushkhov Kh.B., Kholkina A.S., Khotov A.A., Ali Zh.Z., Zhanikayeva Z.A., Kvashin V.A., Kovrov V.A., Mushnikova A.A., Mirzayants D.P. // Processes. 2023. V. 11(10). P. 2818. DOI: 10.3390/pr11102818
5. Zhang M.L., Yang Y.S., Han W., Li M., Ye K., Sun Y., Yan Y.D. //Journal of Solid State Electrochemistry. 2013. V. 17, № 10. P. 2671-2678. DOI: 10.1007/s10008-013-2146-8
6. Chang K.G., Lu X.P., Du F.Y., Zhao M.S. // Chinese Journal of Chemistry. 1994. V. 12, №6. P. 509-515. DOI: 10.1002/cjoc.19940120605
7. Konishi H., Nohira T., Ito Y. //Electrochemical and Solid-State Letters. 2002. V. 5, № 12. P. B37
8. Castrillejo Y., Bermejo M., Barrado A., Pardo R., Barrado E., Martínez A. // Electrochimica acta. 2005. V. 50, № 10. P. 2047-2057. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.09.013



УДК 544.654.076.324.4

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ ВО ФТОРБОРАТНОМ РАСПЛАВЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

А.А. Чернышев\*, С.П. Архипов, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: aac-vp@ihte.ru

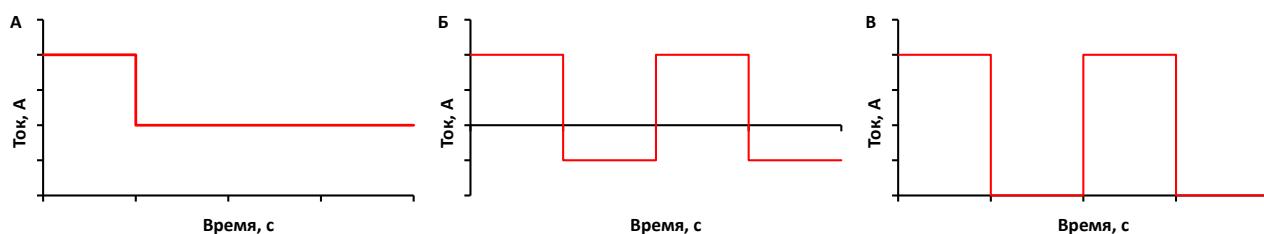
Электроосаждение металлов из расплавов солей - эффективный метод получения покрытий и композиционных материалов. Электролизом расплавов солей могут быть получены металлы при температурах ниже точки их плавления.

При стационарном электролизе предельная диффузионная плотность тока является в большинстве случаев ключевым параметром, на который можно ориентироваться при прогнозировании получения сплошных осадков. Реальные плотности тока получения сплошных осадков составляют 0,1-0,5 от предельной диффузионной. При более высоких значениях плотностей тока растут дендриты. То есть, для образования сплошных осадков при постоянном токе следует уменьшать его плотность. При низких плотностях тока количество зародышей мало, при этом они имеют достаточно крупный размер, кроме того, по мере роста может происходить слияние кристаллов, их количество будет уменьшаться, они приобретают преимущественную ориентацию, поверхность осадка еще более огрубляется. Таким образом, при электролизе постоянным током получить сплошные гладкие осадки очень сложно.

Применение для электроосаждения металлов токов, отличных от постоянного, предоставляет широкие возможности для управления структурой и свойствами осадков, включая шероховатость поверхности, размер зерен, чистоту, твердость и т.д., а также возможностью интенсификации процессов осаждения по сравнению с применением постоянного тока. В частности, в этих условиях удается работать при средней (по времени) плотности тока, более близкой к предельной диффузионной, чем это допустимо при постоянной плотности тока.

Применение различных форм тока резко расширяет возможности управления структурой и свойствами осадков по сравнению с гальваниостатическими или потенциостатическими условиями. Например, давно известно, что, применяя повышенную плотность тока в первый момент электроосаждения ("толчок тока") (рис.1A), можно улучшить сцепление осадка с основой и снизить его пористость, а при реверсировании тока получить блестящие осадки в отсутствие специально вводимых блескообразователей (рис. 1B). Наиболее часто применяют прямоугольные импульсы тока (рис. 1B).

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



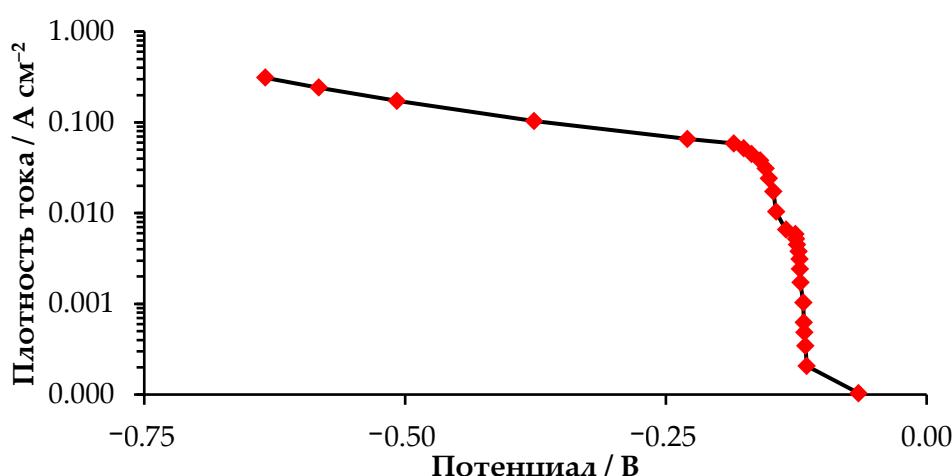
**Рисунок 1.** Хроноамперограммы при нестационарном электролизе.

Применение импульсного электролиза позволило в разы увеличить скорость электроосаждения тугоплавких металлов, таких как ниобий и молибден[1–3].

Целью данного исследования являлось получение сплошных покрытий рения в условиях нестационарного электролиза расплава KF–KBF<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–KReO<sub>4</sub>. Показать принципиальную возможность увеличение скорости роста осадка за счет применения плотностей тока, превышающих стационарную предельную.

В качестве сигнала нестационарного электролиза выбран импульсный режим с заданием прямоугольного сигнала катодного тока.

Для выбора плотностей тока импульсного электролиза были проведены исследования, направленные на определения стационарной предельной плотности тока. Стационарную плотность тока определяли методом стационарных гальваностатических поляризационных кривых при этом использовали трехэлектродную ячейку[4]. В качестве источника тока использовали электрохимическую рабочую станцию Autolab PGStat 302N (Metrohm, Switzerland) с программным комплексом Nova 2.1.5. Полученная зависимость плотности тока от потенциала, представлена на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Стационарная поляризационная кривая KReO<sub>4</sub> в расплаве KF–KBF<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на платиновом проволочном электроде. Электрод сравнения: Re; противоэлектрод: Re.

# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



На основе полученных данных величина предельной стационарной плотности тока составила  $50 \text{ мА/см}^2$ . В условиях импульсного электролиза электроосаждение проводили при средней плотности тока, превышающих его предельные значения.

В таблице 1 приведены параметры электролиза, при которых были получены осадки рения на стеклоуглеродной подложке.

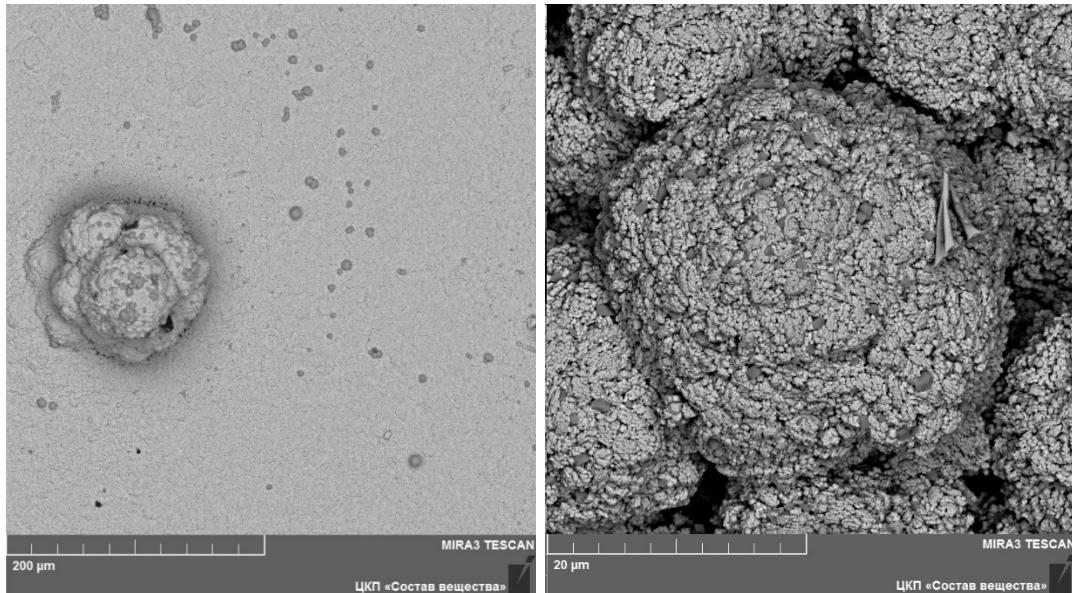
**Таблица 1.** Параметры нестационарного (импульсного) электролиза.

№ п/п	$i_k, \text{ А/см}^2$	$Q, \text{ Кл}$	$i_{cp}, \text{ А/см}^2$	Время релаксации ( $T_R$ ), мс	Время импульса ( $T_c$ ), мс	Скважность ( $S$ )	$\eta, \%$
1	0.6	1200	0.086	30	5	6	100.3
2				60	10	6	101.3
3				150	25	6	102.9
4				300	50	6	100.7
5	1.2	1200	0.172	30	5	6	98.4
6				60	10	6	103.5
7				0.300	6	2	102.3
8				0.063	90	5	103.5

Все эксперименты нормировали относительно величины количества электричества. Длительность электролиза рассчитывалась для пропускания тока в количестве 1200 Кл. Выход по току рения определяли гравиметрическим методом. Полученные значения близки к ста процентам во всем исследуемом диапазоне амплитуд и продолжительностей импульсов катодного тока. Незначительные отклонения определяемых величин  $\eta$  могут быть связаны с частичным захватом электролита в катодный осадок.

В ходе электролиза во всем диапазоне токов были получены сплошные осадки рения (рисунок 3). Однако при большем увеличении видно, что осадок состоит из сросшихся сферолитов.

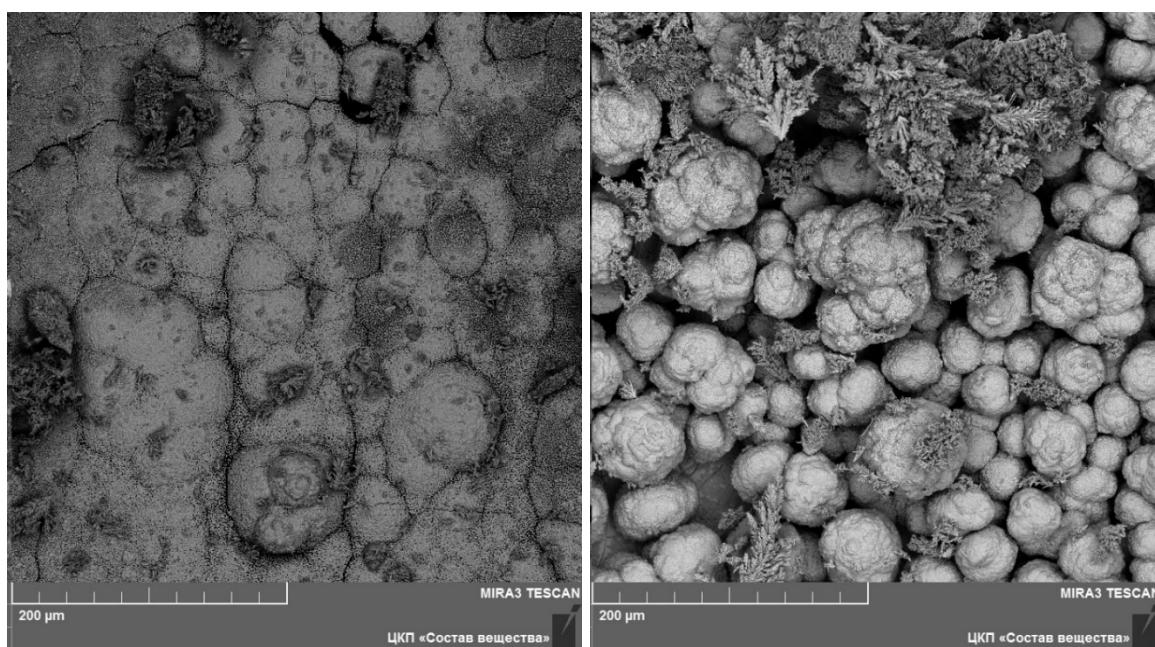
# Процессы и устройства с расплавленными солями: электролиз и рафинирование



**Рисунок 3.** Микрофотография осадка №4 (таблица 1).

Изменение продолжительности импульса и времени релаксации катодного тока при сохранении параметра скважности не вносит существенных изменений в морфологию полученных покрытий.

При увеличении амплитуды импульса катодного тока на макроуровне осадок рения, полученный на стеклоуглеродной подложке, сохраняет сферическую структуру роста. Однако, в данном случае, наблюдается формирование дендритных ветвей (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Микрофотография осадка №5 и 6 соответственно (таблица 1).



Получены компактные осадки рения в широкой области плотностей и скважностей импульсов тока из расплава KF–KBF<sub>4</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–KReO<sub>4</sub> при температуре 500 °С. Методом электронной сканирующей микроскопии показана структура и сплошность покрытий. Показано, что при плотностях тока, превышающих стационарную предельную, могут быть получены сплошные осадки рения при этом по результатам микроскопии видно, что осадки образованы путем срастания сферолитов.

### Список литературы

1. Chamelot P. et al. // J Electrochem Soc. 2000. V. 147. P. 4131.
2. Chernyshev A.A. et al. // Mater Chem Phys. 2023. V. 298. P. 127475.
3. Cohen U. // J Electrochem Soc. 1981. V. 128. P. 731–740.
4. Chernyshev A.A. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 8679.



## СЛОИСТЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

А.М.Абакумов

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия  
e-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Развитие производства электрического автомобильного транспорта в России предполагает выпуск 217.000 электромобилей к 2030 г., что эквивалентно ~10-15 ГВтч суммарной емкости литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Конкуренция между электромобилями и автомобилями с двигателями внутреннего сгорания требует преодоления технологического барьера по удельной энергоемкости ЛИА в 300 Втч/кг к 2025 г., а к 2030 г. – 350 Втч/кг, что невозможно без применения новых катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами, таких как слоистые оксиды переходных металлов с высоким содержанием никеля NMC811 и NMC9 0.5 0.5 ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ , где  $x+y+z = 1$ ), способных обеспечивать электрохимическую емкость до ~220 мАч/г. Катодные материалы NMC до сих пор являются предметом интенсивных исследований, направленных на увеличение массовой и объемной плотности энергии, циклического ресурса и работоспособности при повышенных скоростях заряда/разряда [1]. Направления оптимизации катодных материалов NMC, весьма разнообразны и включают в себя:

- создание оптимальной концентрации точечных дефектов для одновременной реализации высокой емкости, транспорта катионов Li и структурной стабильности;
- модификацию межзеренных границ для увеличения трещиностойкости агломератов первичных частиц;
- манипуляцию формой и укладкой первичных частиц в агломератах для релаксации механических напряжений и спрямления путей диффузии Li;
- направленный дизайн огранки кристаллов для увеличения насыпной плотности с утряской и объемной плотности энергии.

Эти направления будут проиллюстрированы в докладе на примерах поликристаллических катодных материалов NMC811 с модифицированными межзеренными границами [2, 3], с преимущественной радиальной ориентацией частиц [4], и на примере монокристаллических материалов со "сферической" огранкой кристаллов [5].

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 23-73-30003.*

### Список литературы

1. Savina A.A., Abakumov, A.M. // Heliyon. 2023. V. 9, e21881.

## Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики



2. Savina A.A., Orlova E.D., Morozov A.V., Luchkin S.Yu., Abakumov A.M. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 2381.
3. Skvortsova I.A., Orlova E.D., Boev A.O., Aksyonov D.A., Moiseev I., Pazhetnov E.M., Savina A.A., Abakumov A.M. // J. Power Sources. 2023. V. 583. 233571.
4. Sitnikova L.A., Savina A.A., Morozov A.V., Golubnichiy A.A., Dolzhikova E.A., Moiseev I.A., Luchkin S.Yu., Abakumov A.M. // J. Power Sources. 2024. V. 602. 234302.
5. Moiseev I.A., Savina A.A., Pavlova A.D., Abakumova T.A., Gorshkov V.S., Pazhetnov E.M., Abakumov A.M. // Energy Adv. 2022. V. 1. P. 677–681.



УДК 541.13

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИЙ-ДОПИРОВАННОГО СТАННАТА БАРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Акопян М.Т.<sup>1,2\*</sup>, Старостина И.А.<sup>1,2</sup>, Старостин Г.Н.<sup>1,2</sup>, Медведев Д.А.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: akoryan.mariam@bk.ru

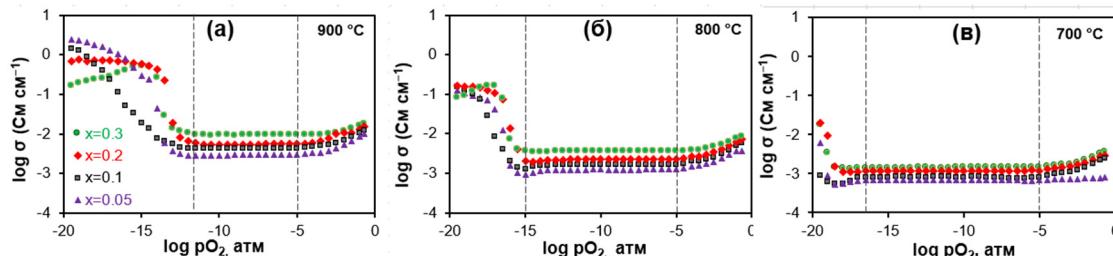
Применение протонпроводящих материалов имеет значительные преимущества, связанные со снижением рабочей температуры твердооксидных топливных элементов. Сложные оксиды, такие как  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$  и их твердые растворы являются наиболее широко изучаемыми протон-проводящими материалами, они демонстрируют высокие значения протонной проводимости [1]. Однако, эти материалы имеют ряд недостатков, препятствующих дальнейшей коммерциализации.  $\text{BaSnO}_3$  представляет собой один из перспективных классов протон-проводящих материалов, обладающий следующими особенностями: высокий уровень гидратации, формирование широкого ряда твердых растворов, отсутствие концентрационного максимума ионной проводимости при увеличении концентрации донора и т. д. [2]

В настоящей работе порошки составов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) + 0.5 масс.%  $\text{CuO}$  были получены твердофазным методом синтеза при 1100 °C, керамические образцы спекали при 1350 °C для  $x=0.05, 0.10, 0.20$ ; при 1400 °C для  $x=0.3$  в течение 5 ч.

Электропроводность образцов в зависимости от парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2$ ) была исследована четырехзондовым методом на постоянном токе для определения парциальных составляющих общей проводимости (ионной и электронной p- и n- типа) при 700, 800 и 900 °C. Также были проведены измерения в атмосферах сухого и влажного воздуха ( $p\text{H}_2\text{O} = 0.001$  атм и 0.03 атм, соответственно), влажного азота и влажного водорода ( $p\text{H}_2\text{O} = 0.03$  атм) в диапазоне температур от 500 до 900 °C.

На рисунке 1 представлены зависимости проводимости всех исследованных образцов от  $p\text{O}_2$ . В области средних значений  $p\text{O}_2$  наблюдается так называемое "ионное плато", т.е. проводимость материалов является преимущественно ионной, которая увеличивается с ростом концентрации индия при всех температурах, достигая для состава  $\text{BaSn}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  9.5, 3.6 и 1.4 мСм  $\text{cm}^{-1}$  при 900, 800 и 700°C, соответственно. В окислительной области для образцов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  реализуется смешанная ионно-дырочная проводимость, которая незначительно увеличивается с ростом концентрации донора. Дырочная проводимость была определена как разница между значениями общей проводимости и ионной (уравнение 1):

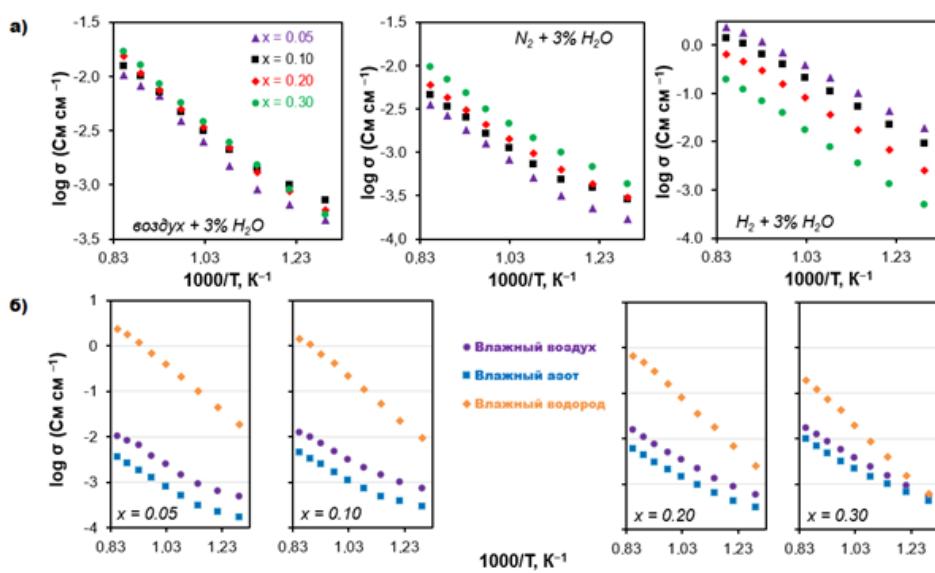
$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{p,o}} \cdot (pO_2)^{1/4}. \quad (1)$$



**Рисунок 1.** Общая проводимость керамических материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от  $p\text{O}_2$  при  $700$  (а),  $800$  (б) и  $900$   $^{\circ}\text{C}$  (в).

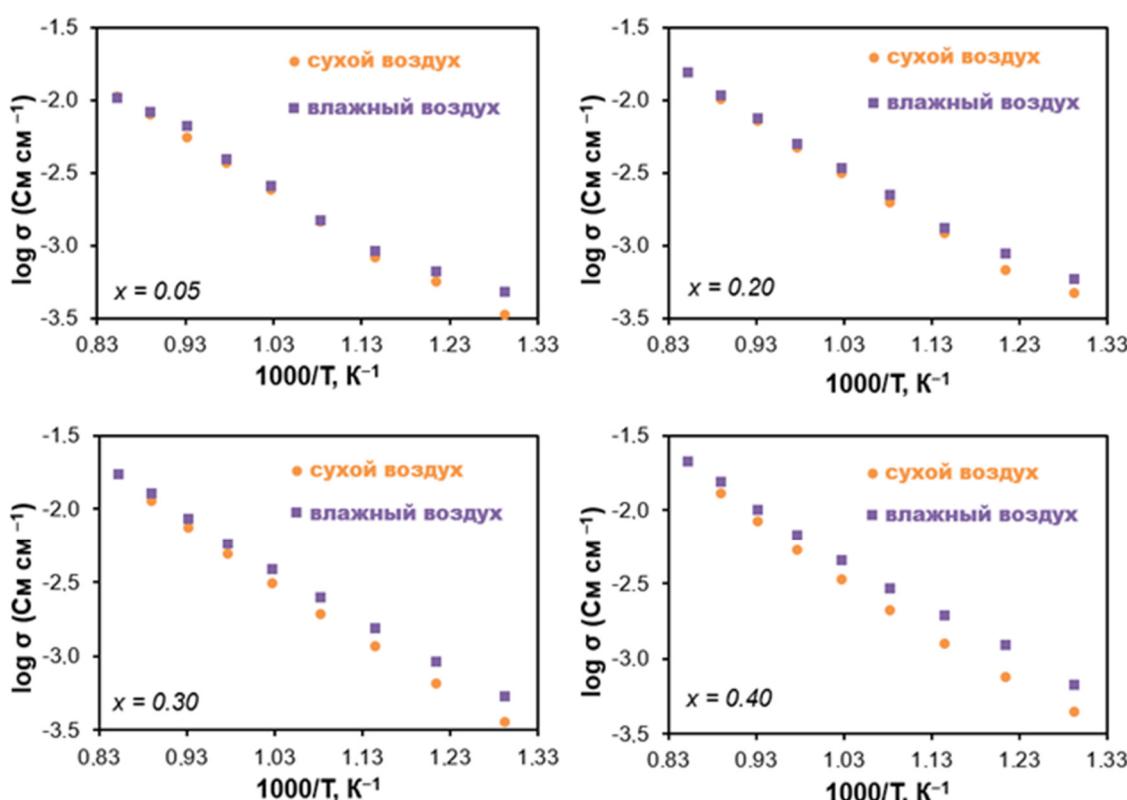
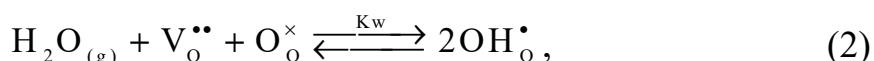
В восстановительной области наблюдается увеличение проводимости для всех исследованных составов, что связано с реализацией электронной проводимости n-типа. Стоит отметить, что для станннатов бария, акцепторно-допированных, например, катионами  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  характерно отсутствие электронной проводимости в случае сильно допированных образцов ( $x \geq 0.2$ ) [3].

Результаты измерения электропроводности в зависимости от  $p\text{O}_2$  согласуются с результатами измерений в различных газовых атмосферах. Так, во влажном воздухе общая проводимость незначительно возрастает по мере увеличения концентрации индия (рисунок 2). В атмосфере влажного азота, где общая проводимость определяется, в основном, ионной составляющей, наблюдается разница в проводимости в полпорядка величины между образцами с  $x=0.05$  и  $x=0.3$ . Во влажном водороде общая проводимость значительно выше, относительно измеренной в других атмосферах, за исключением области низких температур для сильно допированных материалов (рисунок 2б).



**Рисунок 2.** Общая электропроводность керамических материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры, измеренная в атмосферах воздуха+3%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2+3\%$   $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2+3\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Для материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Рисунок 3) показано увеличение общей проводимости с увлажнением воздуха в низкотемпературной области. Кроме того, разница между значениями проводимости во влажной и сухой атмосфере тем больше, чем выше концентрация допанта. Это связано с увеличением числа кислородных вакансий, которые могут быть заполнены водяным паром с образованием протонных дефектов (уравнение 2):



**Рисунок 3.** Температурные зависимости общей проводимости для керамических материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосферах сухого ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.001 \text{ атм}$ ) и влажного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.03 \text{ атм}$ ).

Таким образом, In-допированные стannаты бария являются смешанными ионно-электронными проводниками. В восстановительной атмосфере преобладает электронная проводимость n-типа, а в окислительной атмосфере электронная проводимость p-типа, из-за чего  $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  не может быть использован в качестве классического протонпроводящего электролита. Однако эти материалы могут быть перспективны в качестве компонента кислород-, водород-проницаемых мембран.



### Список литературы

1. *Hossain S.A, Abdalla A.M., Jamain S.N.B., Zaini J.H., Azad A.K.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 79. P. 750–764.
2. *Zvonareva IA, Starostin GN, Akopian MT, Vdovin GK, Fu XZ, Medvedev DA.* // J Power Sources. 2023. V. 565:232883.<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232883>
3. *Zvonareva I.A. et al.* // Journal of Power Sources. 2023. V. 565. P. 232883.



УДК 620.193

## КОРРОЗИЯ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСПЛАВЕ KCl-LiCl-UCl<sub>3</sub>

Р.Р. Алимгулов<sup>1\*</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>, А.В. Абрамов<sup>1</sup>, А.И. Трубченинова<sup>1</sup>,  
О.И. Ребрин<sup>1</sup>, Е.А. Бельтюков<sup>1</sup>

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: aimgulovruslan@gmail.com

Пирохимические процессы переработки ОЯТ [1] представляют собой совокупность технологий разделения делящихся материалов и продуктов деления, осуществляемых за счет высокотемпературных реакций окисления и восстановления. Неотъемлемыми стадиями процесса переработки ОЯТ являются операции электролиза или электроррафинирования, проводимые в среде неорганических расплавленных солей в контролируемой атмосфере с использованием твердых и жидкых электродов. Промышленное освоение пирохимических технологий откроет новые возможности по переработке ОЯТ с высокой удельной активностью и значительным тепловыделением, что позволит существенно сократить время выдержки ОЯТ перед переработкой по сравнению с временем, необходимым при использовании существующей водной технологии. Особенно востребованы подобные технологии для переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

По целому ряду нейтронно-физических и химических свойств наиболее подходящими рабочими средами для реализации вышеперечисленных задач являются расплавы на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl. В частности, для проведения операции электролитического рафинирования, в ходе которого обеспечивается селекция урана, плутония и других актинидов от большинства продуктов деления в качестве рабочей среды выбран расплав состава LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub>. С целью реализации данной технологической операции необходимо подобрать конструкционный материал, устойчивый к коррозионному воздействию указанной солевой среды в условиях высоких температур. Согласно литературным данным [2-7], наиболее коррозионностойкими материалами как в чистом расплаве 3LiCl-2KCl, так и в электролитах с добавками NdCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> и UCl<sub>3</sub> являются никелевые сплавы.

В настоящей работе приведены результаты исследования коррозионной стойкости никелевых сплавов Hastelloy® G-35®, XH62M и VDM® Alloy C-4, перспективных для применения в расплаве LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub>. Испытания проводили в инертной атмосфере в течение 100 часов. Для оценки влияния концентрации трихлорида урана на коррозионную активность солевой смеси было приготовлено две партии расплава, содержащего 5 и 8 мас. % трихлорида урана. Коррозионные тесты были выполнены при 550, 650 и 750 °C. Коррозионную стойкость исследуемых материалов оценивали по численным



значениям скоростей коррозии и результатам анализа микроструктуры образцов после выдержки в расплаве.

На основании полученных данных, можно заключить, что влияние урана (III) на коррозионную активность расплава LiCl-KCl несущественно, что объясняется достаточно электроотрицательным значением равновесного потенциала пары  $U^{3+}/U$ . Поскольку окислительная способность ионов лития, калия и урана (III) мала, скорость коррозии исследуемых материалов в данных электролитах незначительна и лимитируется уносом образующегося щелочных металлов из расплава в результате неизотермичности системы и выводом металлического урана в шламовую фракцию. Увеличение концентрации урана в электролите приводит к увеличению скоростей коррозии, что вызвано сдвигом равновесного потенциала  $U^{3+}/U$  в положительную область по мере роста концентрации урана в электролите.

Характер разрушения всех сплавов при 550–650 °C – сплошной, равномерный, что позволяет прогнозировать срок эксплуатации материалов, опираясь на полученные скорости коррозии. При 750 °C для всех сплавов наблюдается изменение характера разрушения поверхности – сплошная неравномерная коррозия. На некоторых образцах наблюдается локализация коррозионных процессов вдоль границ зерен, что обусловлено интенсивным формированием цепочек избыточных фаз на данных участках. Также было обнаружено, что при 550–650 °C на поверхности образцов образуется слой интерметаллидов системы U-Ni. Сплавообразование, с одной стороны, может оказать положительный эффект на коррозионную стойкость материалов, так как будет происходить пассивация поверхности материала тигля. Однако, с другой стороны, в процессе восстановления урана на поверхности тигля и последующего сплавообразования, в солевую систему попадают компоненты сплавов, в том числе, ионы никеля, которые в ходе электролиза способны мигрировать к катоду и совместно с ураном восстанавливаться на нем, образуя интерметаллиды, и тем самым загрязняя продукт электролитического рафинирования. При 750 °C эффекта сплавообразования не наблюдается. Вероятно, это связано с ростом скорости коррозии сплавов при 750 °C, в результате чего указанное выше покрытие не успевает формироваться на поверхности материалов.

По результатам выполненных испытаний коррозионной стойкости можно сделать вывод, что исследованные сплавы являются перспективными конструкционными материалами для создания контейнера для аппарата электролитического рафинирования в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$  в условиях инертной газовой атмосферы при температуре 650 °C и диапазоне концентраций хлорида урана в расплаве от 5 до 8 мас. %. Однако, в связи с возможным формированием на поверхности образцов интерметаллических покрытий на основе



системы U-Ni требуются дополнительные ресурсные испытания в условиях термоциклирования для оценки его влияния на коррозионные процессы.

## Список литературы

1. Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2013. №2.
2. Rao C.J., Shankar A.R., Ajikumar P.K., Kamruddin M., Mallika C., Mudali U.K. // Corrosion. 2015. V. 71. P. 502–509.
3. Ravi Shankar A., Mathiya S., Thyagarajan K., Kamachi Mudali U. // Metall. Mat. Trans A. 2010. V. 41 (7). P. 1815–1825.
4. Shankar A.R., Kanagasundar A., Mudali U.K. // Corrosion. 2013a. V. 69. P. 48–57.
5. Shankar A.R., Thyagarajan K., Mudali U.K. // Corrosion. 2013b. V. 69. P. 655–665.
6. Nikitina E.V., Kazakovtseva N.A., Karfidov E.A. // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. P. 152032.
7. Rao C.J., Ning Shen S., Mallika, C., Mudali U.K. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 189–199.



УДК 669.048

## К ВОПРОСУ О ЧИСТОТЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ

Б.Б. Алчагиров<sup>1\*</sup>, А.Ю. Макасеев<sup>2</sup>, Х.Б. Кушхов<sup>1</sup>, В.Б. Ахмадышев<sup>2</sup>,  
А.В. Угрюмов<sup>2</sup>, Ф.Ф. Дышекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup>АО «ТВЭЛ», Москва, Россия

\*e-mail: boris@alchagirov.ru

Щелочные металлы (ЩМ) и их сплавы обладают уникальными физико-химическими свойствами, среди которых выделяется литий, к которому за последние десятилетия проявляется все возрастающий интерес, поскольку он обладает рекордно-низкой плотностью и самой высокой капиллярной постоянной, хорошими тепло- и электропроводностью, низкой температурой плавления и широкой областью жидкого состояния [1-3].

Все это обеспечивает благоприятные условия для широкого практического применения лития и его сплавов в ядерной энергетике и аэрокосмической индустрии как легкие эффективные теплоносители, в производстве химических источников тока и топливных элементов с высокой удельной энергоемкостью и т.д. [4-6].

Свойства и применение ЩМ и их сплавов определяются их химической чистотой. В связи с тем, что щелочные металлы являются высокоактивными элементами и они достаточно схожи по своим свойствам, удаление из них примесей при их очистке, в частности, лития от примесей натрия, является сложной технологической задачей.

В связи с развитием литиевой энергетики, в том числе первичных химических источников тока на основе металлического лития, к качеству металла предъявляются еще более высокие требования по содержанию щелочных, щелочноземельных металлов, кислорода и азота для обеспечения запаса по примесям на дальнейших переделах (экструзии, производства и проката фольги толщиной около 100 мкм, напыления и т. д.).

Теоретически, с позиции классической термодинамики, осложнение решения задачи очистки металлов можно объяснить тем, что при получении веществ в состоянии повышенной чистоты отделением одного металла (в нашем случае очищаемого лития) от примесных атомов другого (натрия), подобные процессы очистки энергетически не выгодны и приводят к необходимости создавать соответствующие дополнительные условия для обеспечения возможности протекания таких реакций.

С другой стороны, процессы очистки физическими методами (дистилляция, ректификация и др.) требуют создания тонких жидкотекущих пленок металла, а



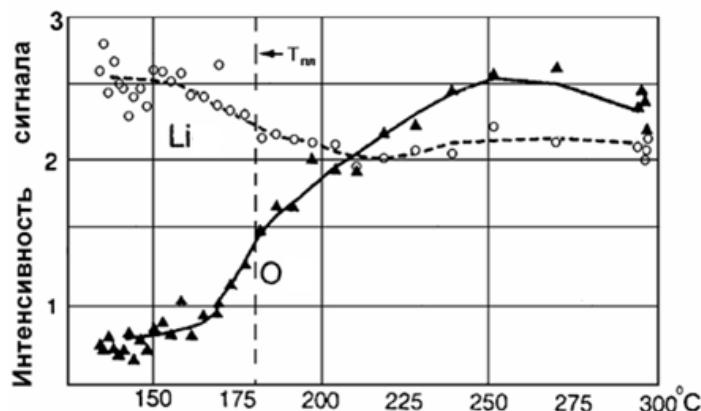
также условий для эффективного смачивания поверхности испарения и отсутствия загрязнения расплава примесями конструкционных материалов.

Используемые в настоящее время в промышленности различные технологические приемы и методы получения и очистки металлического лития и других щелочных металлов [7-9] в большинстве своем дороги, сложны и малоэффективны. Поэтому поиск и исследование альтернативных способов очистки, а также материалов, контактирующих с жидкими щелочными металлами, сейчас остается, по нашему мнению, одной из актуальных проблем современного материаловедения [10,11].

В связи с этим одной из основных целей данного сообщения является привлечение внимания научного и инженерно-технического сообщества к проблеме о необходимости дальнейшего совершенствования техники и технологии очистки лития для повышения имеющегося в настоящее время в России уровня чистоты этого элемента.

В России чистый металлический литий по ГОСТ 8774-75 марки ЛЭ-1 с содержанием 99.9% Li производится на экспорт, и лишь пока – в незначительных объемах – для внутреннего потребления. Между тем расширение производства первичных литиевых источников тока для гражданского и специального применения на основе тионил-хлоридных, марганцевых, ванадиевых и фторуглеродных систем потребует резкого увеличения внутреннего производства литиевой фольги батарейного качества. Если в области атомной и ядерной энергетики возможно применение слитков лития марки ЛЭ-1, то для научно-исследовательских лабораторий и практики изготовления тонких литиевых фольг потребуется более глубокая очистка лития от поверхностно-активных к нему примесей натрия – около 0.04 мас.%, а также еще более активного калия (0.005 мас.% K), [11-14].

Действительно, адсорбционная активность примесей натрия и калия способствуют растворению и повышению содержания в литии крайне нежелательных газовых примесей – кислорода, азота, диоксида углерода, а также паров воды и др., четко обнаруживаемые современными электронно-спектроскопическими методами анализа [15-17]. Отмеченные примеси в литии способны оказывать существенное влияние не только на температурные зависимости физико-химических и поверхностных свойств металлов и сплавов, понижая надежность получаемых результатов, но и, самое главное – существенно ухудшать их эксплуатационные характеристики [18]. Согласно [19], процесс сегрегации и выхода изначально растворенного кислорода из объема лития на поверхность зависит от температуры и усиливается с ее повышением. В результате содержание кислорода на поверхности жидкого лития становится существенно выше, чем при комнатной температуре в твердом состоянии. Об этом свидетельствует график на нижнем рисунке:



**Рисунок.** Температурная зависимость интенсивности сигнала от степени содержания кислорода на поверхности лития Li чистотой 99.9%, полученная методом низкоэнергетической ионно-отражательной спектроскопией (зондирующий пучок He<sup>+</sup> с энергией 500 эВ) [15]

При повышении температуры до 265°C (533 K) содержание кислорода возрастает в два раза. При этом положение осложняется тем, что в «рабочих» для лития температурных интервалах, в которых чаще всего используется, он должен находиться в жидком состоянии в этих же интервалах температур, т.е. с повышенным содержанием кислорода, что очень нежелательно.

## Выводы

1. В связи с ожидаемым ускоренным развитием в России потребности в первичных источниках тока на основе лития потребуется создание собственного производства металлического лития и изделий из него с чистотой выше 99,98 %.

2. Примеси натрия и калия в литии марки ЛЭ-1 при их содержании в пределах допустимых по нормам ГОСТ 8774-75 количествах, могут оказывать негативное воздействие на эксплуатационные свойства изделий из-за увеличения содержания кислорода и азота в приповерхностных слоях лития.

3. Основными методами, позволяющими добиться чистоты выше 99,98 % без значительного влияния на себестоимость, являются высококачественная подготовка сырья – гидроксида и хлорида лития, а также высокая культура производства и упаковки металла.

4. Развитие финишных методов очистки готового металла путем дистилляции и лучевого переплава требуют разработки новых материалов и конструкций аппаратуры для снижения стоимости передела и снижения энергопотребления. Одним из вариантов повышения эффективности дистилляции металлического лития при очистке от примесей натрия и калия является также использование в дистилляционном оборудовании смачиваемых вольфрамовых покрытий.



## Список литературы

1. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2007. № 4. С. 13.
2. Jeppson D. W., Ballif J.L., Yuan W.W., Chou B.E. Lithium literature review: lithium's properties and interactions. 1978. (Hanford engineering development laboratory. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract No. EY-76-C-14-2170).
3. Becker C. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. 2018. P. 580–590. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11050-9>
4. Приказчикова А.А., Ульянов В.В., Кремлёва В.С. // Тезисы докладов XVIII Международной научно-практической конференции «Будущее атомной энергетики». – Обнинск, ИАТЭ НИЯУ МИФИ, 2022. С. 88-89.
5. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
6. Varzi A., Thanner K., Scipioni R., Di Lecce D., Hassoun J., et. al. // J. of Power Sources. 2020. V. 480. P. 228803.
7. Патент Франции № 2581080, Al, Metaux Speciaux S. A., 31.10.86 г., МКИ С 22 В 26/12.
8. Патент DE, 2603945, A1, ANVAR, 19.08.76, С 22 В 26/12.
9. Патент РФ № 2139363 С1 С22B26/12, 9/02, 9/04, 9/05 10.10.1999. Муратов Е.П., Шевкунов В.П., Шипунов Н.И., Мухин В.В., Снопков Ю.В., Иванов В.Б., ПАО «НЗХК».
10. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конф., Нижний Новгород. Под ред. акад. РАН М.Ф. Чурбанова. 2015. 208 с.
11. Ажажа В.М., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н. // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2007. № 4. (16). С. 3–12.
12. Иванов В.А., Соловьев В.А. Растворимость элементов в литии: Аналитический обзор ОБ-35. Обнинск: ФЭИ, 1977. С. 3–58.
13. Ricci E., Novacovich R., Ratto M., Arato E. // Transactions of JWRI, Osaka: Osaka University. 2001. V. 30. Special Is. P. 179.
14. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов. Нальчик: КБГУ. 2004. 58 с.
15. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Кегадуева З.А., Архестов Р.Х., Чочаева А.М. // Вестник Академии наук Чеченской Республики. Физика. 2012. №. 2 (17). С. 40–44.
16. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Кегадуева. З.А, Архестов Р.Х. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1198–1200.

## Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики



17. Furukawa T., Hirakawa Y., Kondo H., Kanemura T., Wakai E. // Fusion Engineering and Design. 2015. V. 98. P. 2138.
18. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Дышекова Ф.Ф., Архестов Р.Х. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 135.
19. Bastasz R., Whaley J.A. // Fusion Engineering and Design. 2004. V. 72. P. 111.



УДК 541.13

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.В. Антипов

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

e-mail: evgeny.antipov@gmail.com

Бурный прогресс в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для крупных электрохимических источников энергии (стационарных накопителей для энергетики, в электромобилях) диктует необходимость интенсификации исследований в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые наряду с очевидным недостатком (меньшей величиной удельной энергии) в сравнении с ЛИА обладают целым рядом важных преимуществ, включая более низкую стоимость, большую удельную мощность, возможность использования алюминиевых токосъемников на обоих электродах и др.

Удельные энергетические характеристики НИА, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. В настоящее время основное внимание уделяется двум типам катодных материалов: сложным оксидам и полианионным соединениям. Последние демонстрируют более широкое структурное разнообразие, что открывает большие возможности для дизайна новых материалов, которые демонстрируют лучшую циклическую и термическую стабильность в сравнении с оксидными материалами.

Структуры типа NASICON и  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР), которые могут быть получены с различными переходными металлами с варьированием их электродных потенциалов, демонстрируют быстрый трехмерный транспорт ионов  $\text{Na}^+$ , что является необходимым требованием к электродным материалам. Несколько представителей этих семейств электродных материалов ( $\text{NaNbV(PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{MnV(PO}_4)_3$  и  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ) и новая модификация пирофосфата ( $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ ) будут обсуждены в докладе с особым акцентом на взаимосвязи «состав-структура-электрохимические свойства».

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № AAAA-A21-121011590088-4.*



УДК 544.015; 544.016.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ  
ДОБАВОК (ХИМ. ПРИРОДА, СТРУКТУРА, РАЗМЕРНОСТЬ)  
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
ИОННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТ КАЛИЯ**

М.Б. Атаев\*, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров  
Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: a\_mansur@mail.ru

Исследования влияния инертных твердых добавок (главным образом наноразмерных порошков) на физико-химические характеристики ионных конденсированных систем приобретают чрезвычайную актуальность ввиду того, что в ряде случаев «наполнение» ионной соли частицами оксида приводит к росту ионной проводимости в так называемых нанокомпозитных ионных систем (НИС) по сравнению с исходной солью [1]. Использование многокомпонентных солевых систем - эвтектик - позволяет получать относительно низкотемпературные электролиты, что открывает широкие возможности для развития технологий синтеза новых ион проводящих композитных систем на основе ионных солей и оксидов различного состава, размера и т.д. Это имеет важное прикладное значение, имея в виду широкое их использование в качестве электрохимических систем в различных устройствах. Эффект гетерофазного наполнения ионных систем зависит от размера частиц твердого наполнителя и такое допиривание может привести к заметным изменениям структуры и фазового состава солевой компонента композита. В частности, в ряде работ [2–4] показано, что гетерогенное допиривание приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей, образующихся на границе раздела двух компонент соль – наноразмерный инертный оксид. В некоторых случаях наночастицы способствуют образованию в композите новых относительно стабильных кристаллических фаз солевой подсистемы композита [5]. Поэтому для полноценного понимания строения НИС необходимы детальные исследования их фазового состава и структуры методом рентгеновской дифракции.

В качестве таких систем были взяты системы с нитратом калия, поскольку его структура вместе с его модификациями достаточно хорошо известна и изучена [6,7]. Известно, что помимо комнатной фазы II ( $Pnma$ ) и высокотемпературной фазы I ( $R\bar{3}m$ ) при определенных условиях он может кристаллизоваться в структуре метастабильной фазы III ( $R3m$ ). Солевая компонента НИС представляла собой  $KNO_3$ , а также его эвтектическую смесь с нитратом лития  $0,42LiNO_3-0,58KNO_3$  (здесь и далее все соотношения указаны в мольных долях). Оксидными добавками были:  $\gamma-Al_2O_3$  (удельная поверхность  $S_{уд}=120\text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер зерна  $r=15-20\text{ нм}$ ),  $\alpha-Al_2O_3$  ( $S_{уд}=10\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $r=150\text{ нм}$ ),

аморфный- $\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}}=450 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $r=15 \text{ нм}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ., размерность неизвестна). Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике [3,8-9]. Был приготовлены и исследованы следующие составы композитов: 1.  $(1-x)\cdot\text{KNO}_3 + x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5; 0,7$ ); 2.  $(1-x)\cdot\text{Li}0.42\text{K}0.58\text{NO}_3 - x\cdot\text{R}$  ( $\text{R} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ , аморф- $\text{SiO}_2$ ), ( $x = 0; 0,5; 0,7$ ).

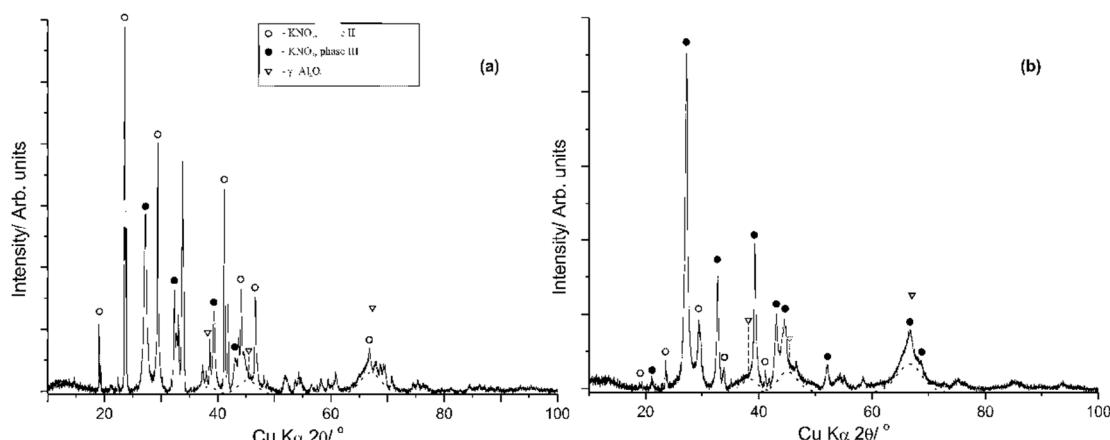
В таблице 1 дан пересчет содержаний каждого из компонент в весовых долях.

**Таблица 1.** Массовые доли компонентов в исследованных композитах.

состав	массовые соотношения, %		
	$\text{KNO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
0.5 $\text{KNO}_3$ -0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$	49.8	0	50,2
0.3 $\text{KNO}_3$ -0.7 $\text{Al}_2\text{O}_3$	29.8	0	70,2
0.58 $\text{KNO}_3$ -0.42 $\text{LiNO}_3$	66.94	33.06	0
0.5(0.58 $\text{KNO}_3$ -0.42 $\text{LiNO}_3$ )-0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$	30.94	15.28	53.79
0.3(0.58 $\text{KNO}_3$ -0.42 $\text{LiNO}_3$ )-0.7 $\text{Al}_2\text{O}_3$	18.02	8.90	73.09
0.5(0.58 $\text{KNO}_3$ -0.42 $\text{LiNO}_3$ )-0.5 $\text{TiO}_2$	35.01	17.29	47.70
0.5(0.58 $\text{KNO}_3$ -0.42 $\text{LiNO}_3$ )-0.5 $\text{SiO}_2$	21.03	10.38	68.59

На рисунках 1 (a,b) и 2 (a-f) представлены дифрактограммы НИС  $(1-x)\cdot\text{KNO}_3 + x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и  $(1-x)\cdot\text{Li}0.42\text{K}0.58\text{NO}_3 - x\cdot\text{R}$  соответственно.

В таблице 2 приведены уточненные параметры решетки и примерное содержание (C, wt%) каждой из фаз включая и определение аморфной фазы после проведенного количественного уточнения структур методом Ритвельда.

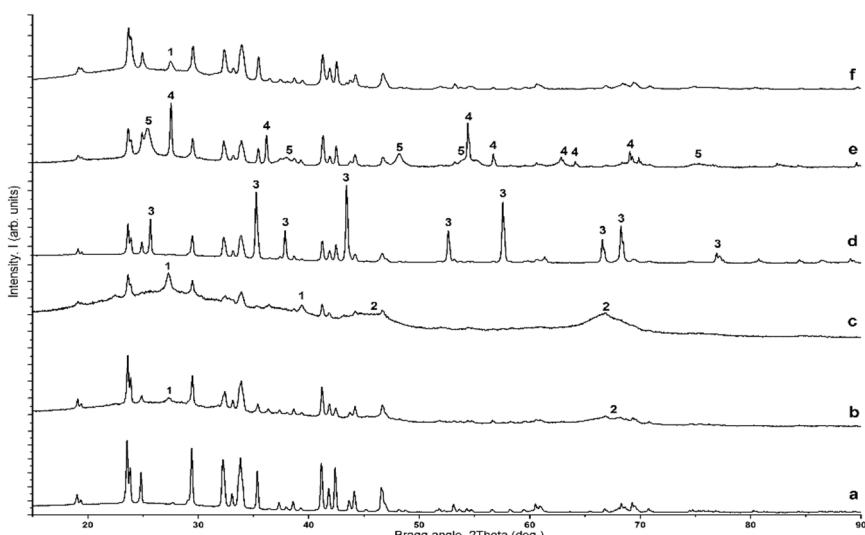


**Рисунок 1.** Дифрактограммы нанокомпозитов  $(1-x)\cdot\text{KNO}_3 + x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **a** –  $x=0.5$ ; **b** –  $x=0.7$ . Пустые круги –  $\text{KNO}_3$ –фаза II, черные круги –  $\text{KNO}_3$ –фаза III, треугольники –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пунктирные линии – уточненные профили  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Почти во всех композитах, за исключением композита с оксидом титана была обнаружена высокотемпературная фаза  $\text{KNO}_3$  (фаза III). В композите с  $\text{TiO}_2$

были обнаружены пики, принадлежащие двум полиморфным модификациям оксида титана – рутилу и анатазу. При этом если пики анатаза достаточно широкие, размытые и слабые, то пики рутила напротив, узкие и достаточно интенсивные, их полуширина сравнима с инструментальной. Т.е. на самом деле использованный порошок оксида титана  $\text{TiO}_2$  только частично является наноразмерным. Из таблицы 2 видно, что фаза III  $\text{KNO}_3$  образуется в НИС с достаточно малыми размерами оксидных добавок, причем как для частиц с кристаллической структурой ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  15нм), так и для аморфного  $\text{SiO}_2$  (15 нм).

При этом в системе с более крупноразмерным  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (размерность ~150нм) метастабильная фаза  $\text{KNO}_3$  (III) определяется с большим трудом, практически на пределе обнаружения, что видно по вычисленному значению массовой доли, указанной в таблице 2. В системе с частично наноразмерным  $\text{TiO}_2$  фаза-III  $\text{KNO}_3$  не обнаружена совсем.



**Рисунок 2.** Дифрактограммы композитов  $(1-x)\cdot\text{Li}0.42\text{K}0.58\text{NO}_3 - x\cdot\text{R}$ , где: **a** –  $x=0$ ; **b** –  $x=0,5$   $\text{R} = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15нм); **c** -  $x=0,7$   $\text{R} = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15нм); **d** -  $x=0,5$   $\text{R} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (150нм); **e** -  $x=0,5$   $\text{R} = \text{TiO}_2$ ; **f** -  $x=0,5$   $\text{R} = \text{SiO}_2$  (15 нм, аморфный).  
**1** -  $\text{KNO}_3$ , метастабильная фаза III, пр. группа  $\text{R}3m$ ; **2** -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пр. группа  $\text{Fm}-3m$ ; **3** -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), пр. группа  $\text{R}-3c$ ; **4** -  $\text{TiO}_2$  (рутил), пр. группа  $\text{P}42/\text{mn}m$ ; **5** -  $\text{TiO}_2$  (анатаз), пр. группа  $\text{I} 41/\text{amd}$ .

Можно сделать предварительный вывод, что в исследованных образцах появление дополнительной метастабильной фазы  $\text{KNO}_3$  (фазы III) определяется главным образом, размерностью (а не структурой либо химической природой) наноразмерного допанта.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН при финансовой поддержке гранта РНФ №24-23-00202.



### Список литературы

1. *Uvarov N. F., Ulihin A. S., Mateyshina Y. G.* // Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy. 2019. P 393–434.
2. *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V.120. P.1289–1292.
3. *Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 577-580.
4. *Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., и др.* // Журнал структурной химии. 2015. Т.56. С. 457–465.
5. *Uvarov N.F., Brezhneva L.I., Hairetdinov E.F.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1267-1272.
6. *Nimmo J.K., Lucas B.W.* // Journal of Physics C:Solid State. 1973. V.6. P. 201–211.
7. *Nimmo J.K., Lucas B.W.* // Acta Cryst. 1976. V. B32. P. 1968–1971.
8. *Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М., и др.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 12. С. 2336–2339.
9. *Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Ataev M. B. [et al.]* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. Vol. 257. P. 119765.



УДК 541.13

## РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОУСТАНОВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИТИЙ-СЕРНОГО ПРОТОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА

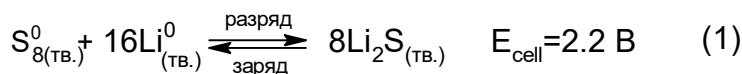
М.А. Ахмедов<sup>1\*</sup>

Институт Физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

В настоящее время, в мире существует острая потребность в недорогих, безопасных и надежных батареях высокой емкости для систем хранения энергии. В этом отношении литий-серные стали многообещающим решением для хранения энергии благодаря высокой теоретической емкостью 1675 мА·ч/г и мощности энергии 2500 Вт·ч/кг (или ~2800 Вт·ч /л) в сочетании с низкой стоимостью (0,1 кг/\$) серы по сравнению с традиционными литий-ионными батареями. Эти инновационные батареи могут революционизировать способы хранения и распределения энергии, делая возобновляемые источники энергии более надежными и доступными в больших масштабах [1, 2].

Электрическая энергия накапливается и выделяется в них, за счет процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития и процессов окисления/восстановления (т.е. заряда/разряда) серы ( $S_8$ ) на катоде.



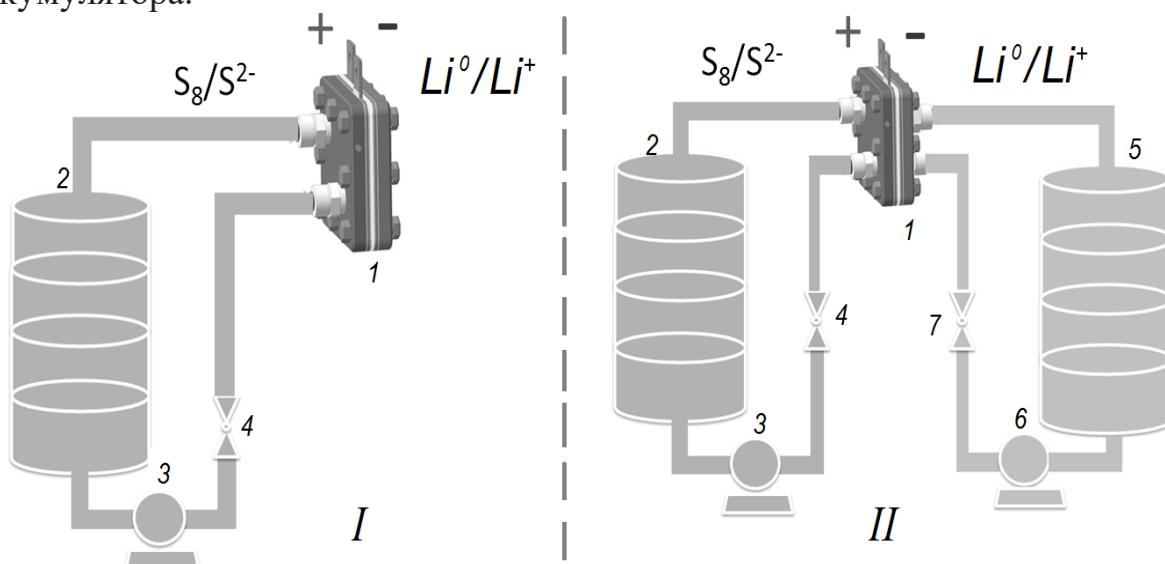
При разряде серного катода происходит реакция восстановления, где степень окисления серы снижается, за счет разрыва связи сера-серо, а во время зарядки за счет реакции окисления степень окисления серы увеличивается и связь сера-серо снова образуется. Тем не менее, низкий срок службы, высокая реакционная способность лития и растворимость соединений серы в электролите делают эти батареи нестабильными, что затрудняет их практическую реализацию [3-5].

Одним из основных препятствий на пути массового внедрения литий-серных батарей является обеспечение их высокой емкости и долговечности. Решение таких проблем, как деградация электродов, стабильность электролита и производственные затраты, будет иметь решающее значение для продвижения данных инновационных систем хранения энергии для широкого коммерческого использования.

Ранее в исследованиях [6-8] для увеличения срока службы были предложены ячейки литий-полисульфидной батареи в проточном исполнении, в которых: катодное и анодное пространства разделены ионообменной мембраной; в качестве катода и католита используются полисульфиды лития, растворенные в аprotоном растворителе (таком как ТГФ, ДМСО и другие). Для уменьшения «челночного эффекта» авторами [7] предложено наносить на

катодную и анодную стороны мембранны дополнительный углеродный слой. Данных подход, позволил достичь более чем 7500 циклов заряда/разряда, энергоемкость составила 110-150 Вт·ч/кг, КПД 80%, что позволило [7,8].

Авторами [9] разработан прототип литий-серного проточного аккумулятора (ЛСПА) с улучшенными техническими характеристиками: удельная мощность 250-400 Вт·ч/кг; количество выдерживаемых циклов заряда/разряда более 8000; энергоэффективность от 80 %. Электролит в проточном варианте литий-серной ячейки непрерывно прокачивается между электродами, а следовательно и концентрация электролита остается все время высокой, что в свою очередь обеспечивает лучшие показатели энергоемкости и мощности проточного аккумулятора.



**Рисунок 1.** Литий-серный проточный аккумулятор с однопоточной (*I*) и с двух поточной (*II*) схемой, где: 1 –электродная ячейка, 2,5 – резервуар для электролита, 3,6 - насосы; 4,7 —задвижка.

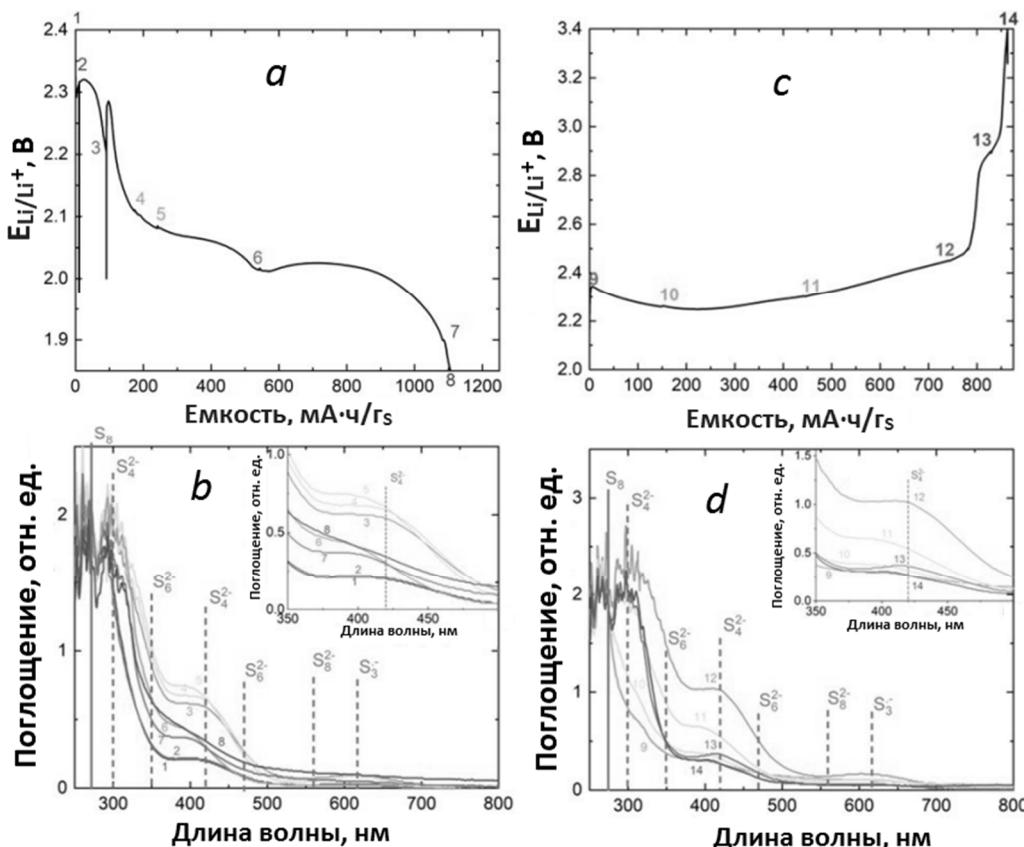
Преимущества литий-серной ячейки в проточном исполнении в сравнении с литиевыми и проточными ванадиевыми батареями является: устранение процесса миграции серы от катода к аноду и подавление роста дендритов лития; высокая удельная мощность, системные компоненты являются недорогими и менее токсичны. Следует отметить, что будущие перспективы ЛСПА многообещающие, с потенциальным их применением в электромобилях, создания надежной и стабильной технологии накопления и передача энергии для объектов возобновляемой энергетики: солнечных, ветряных и др. электростанций.

В связи с этим целью данной работе являлось разработка и создание энергоустановок на базе литий-серного проточного аккумулятора.

Одной из основных задач являлось использование новых подходов и технических решений, связанных с разработкой и исследование мембрально-

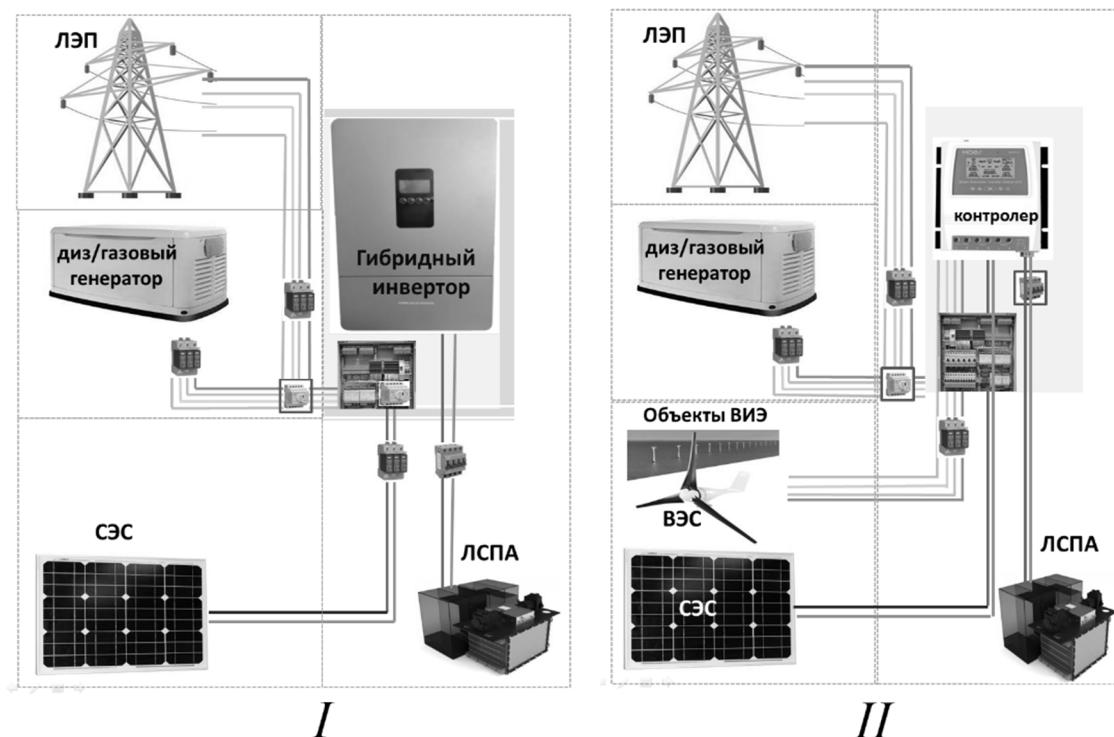
электродных блоков и компонентов сборки прототипов литий-серного проточного аккумулятора для длительного хранения энергии и срока службы.

На рис.2 представлены кривые разряда и заряда, а также соответствующие к ним УФ-спектры электролита во время циклирования, показывающие изменения концентрации полисульфида в зависимости от хода реакции.



**Рисунок 2.** Кривая разряда (а) и соответствующий к нему УФ-спектр электролита (б); кривая заряда (с) и УФ-спектр соответствующий к нему электролита (д).

Задачами также являлось: в для сборки ЛСПА составление технологических схем основного и дополнительных узлов приборов и электрооборудования, электрических схем; расчету конструкции мембрano-электродного блока (МЭБ) и схемы, основных узлов энергоустановки (рис. 2).



**Рисунок-3.** Схема подключения литий-серного проточного аккумулятора к электрооборудованию, через: I – гибридный солнечный инвертор; II – СМАРТ - контроллер.

В ходе работы были разработаны схемы, которые позволили согласовать работу отдельных элементов электрооборудования;. исследованы и проанализированы возможности подключения литий-серного проточного аккумулятора к различному электрооборудованию, использующийся объектам возобновляемой энергетики (ВИЭ) и создания на их основе новых энергоустановок.

*Работа выполнена при поддержки Гранта Главы РД договор 20 от 25.12.2023 г (Распоряжение Главы РД № 687-р от 22.12.2023 г.).*

### Список литературы

1. Liu J., Xiao J., Yang J., Wang W., Shao Y., Liu P., Whittingham M.S. // Next Energy. 2023. V. 1. P. 100015.
2. Tang Sh., Li X., Fan Q., Zhang X., Wang D.-Y., Guo W., Fu Y. // J. Electrochemical Society. 2022. V. 169. P. 040525
3. Zhu J., Zhu P., Yan C., Dong X., Zhang X. // Progress in Polymer Science. – 2019. V. 90. P.118.
4. Кулова Т.Л., Ли С.А., Рыжикова Е.В., Скундин А.М. // Электрохимия. 2022. Т.58. С. 203-210.



5. Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Чудова Н.В., Иванов А.Л., Колосницаин В.С.// Электрохимия. 2021. Т. 57. № 3. С. 131-141.
6. Bugga R.V., West W.C., Kindler A., Smart M.C. Pat. US 8889300 B2 (USA). 2014.
7. Pallawela P.M. Pat. US11316220B2 (USA). 2020.
8. Meyerson M.L., Rosenberg S.G., Small L.J. // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. P. 4202.
9. Ахмедов М.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амаев М.Б., Ахмедова А.Д. Пат. 2023101357 (Россия). 2023.



УДК 541.13

## ВЛИЯНИЕ ПОМОЛА ПОРОШКА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СОСТАВ ДВУХФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Р.М. Бастиров<sup>1,2\*</sup>, М.И. Тюшняков<sup>1,2</sup>, Д.О. Поливода<sup>1,2</sup>,

М.А. Машковцев<sup>1,2</sup>, Н.А. Таракова<sup>1,2</sup>

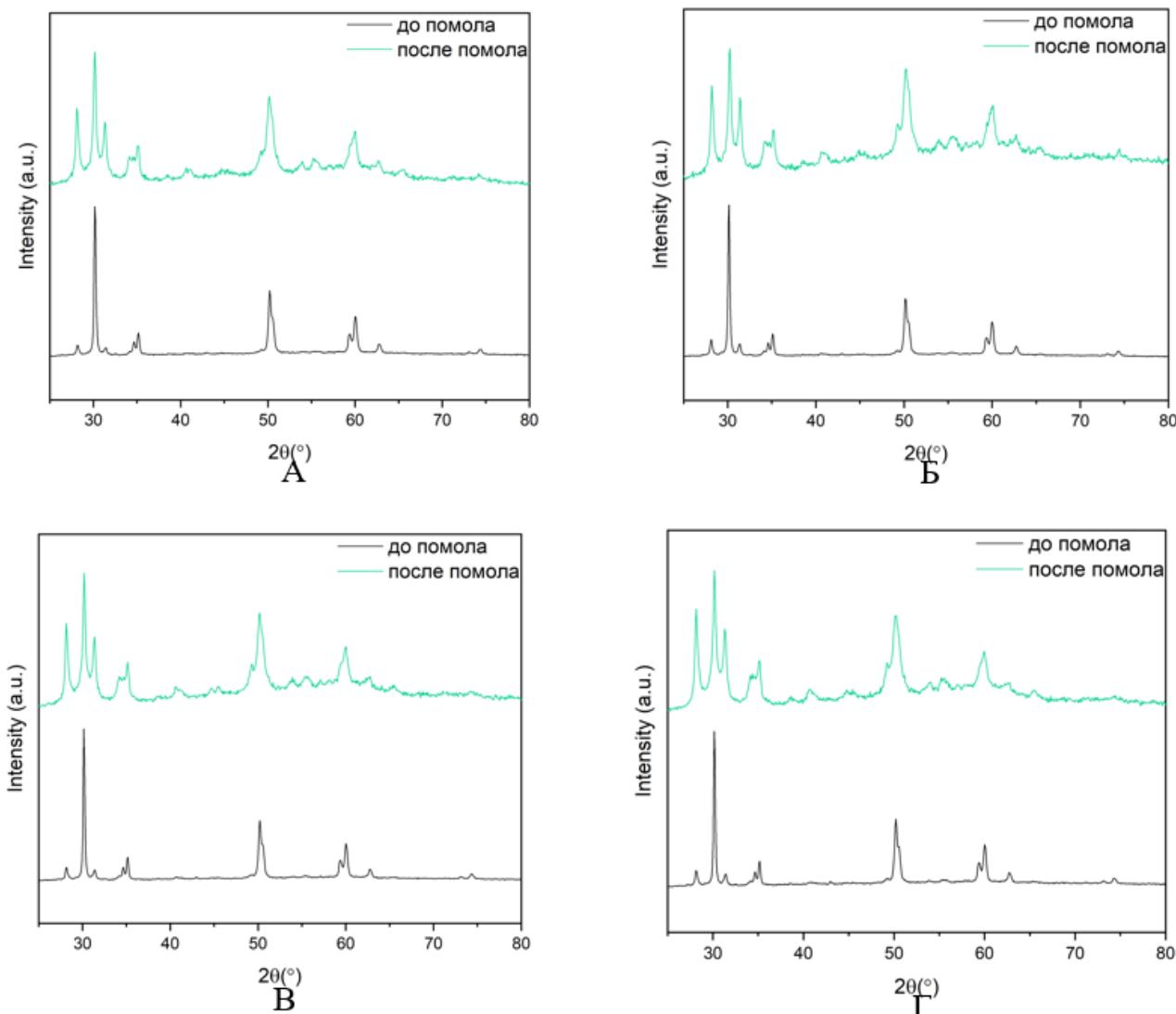
<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: romanbastrikov@gmail.com

Диоксид циркония является основой керамики различного назначения за счет высокой коррозионной стойкости, повышенной термостабильности и устойчивости к механическим воздействиям. Помимо этого, порошки на основе стабилизированного диоксида циркония при нагревании обеспечивают высокую кислородную электропроводность, что делает материалы на их основе рабочим телом в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1]. Несмотря на давнюю известность диоксида циркония как твердого электролита в ТОТЭ, на сегодняшний день продолжаются разработки в области повышения эффективности и долговечности работы электролита на основе диоксида циркония, допированного оксидами кальция, магния, иттрия и скандия, а также механизма влияния допанта на структуру, процесс спекания и электрофизические свойства конечного материала [2].

Целью данной работы является исследование влияния помола порошка стабилизированного диоксида циркония, обожженного при разных температурах, на фазовый состав кристаллической структуры стабилизированного диоксида циркония. Синтез порошка проводили с помощью контролируемого двухструйного осаждения, когда одновременно в реактор подается азотнокислый раствор циркония с нитратом иттрия и водный раствор аммиака. На протяжении всего процесса осаждения pH среды сохраняется постоянным на уровне 8. Получившийся осадок фильтровали на нутч-фильтре и промывали до значений  $p\text{NO}_3^-$  не менее 2. Далее осадок подвергали гидротермальной обработке с последующей фильтрацией. Обжиг порошка проводили при 1050, 1100, 1150, 1200 °C. Далее в планетарной мельнице в течение 120 минут проводили помол каждого образца с одинаковыми условиями. После помола отбирали пробы образцов и исследовали методом рентгенофазового анализа, получившиеся результаты и сравнительные дифрактограммы представлены на рисунке ниже.



**Рисунок 1.** Дифрактограммы образцов порошка, обожженных при разных температурах (А – 1050; Б – 1100; В – 1150; Г – 1200 °С), до помола и после

Как видно из графиков, представленных на рисунке 1, при помоле всех образцов происходит увеличение доли моноклинной фазы, так как большие частички с преобладающими в них долями тетрагональной фазы разбиваются на более мелкие. Так, например, у образца, обожженного при 1050 °С, перед помолом доля моноклинной фазы составляет 19 %, а тетрагональной – 81 %, тогда как после помола у этого же образца доля тетрагональной фазы – 41 %, моноклинной – 59 %. У образца, обожженного при 1200 °С, до помола доля тетрагональной фазы – 70 %, моноклинной – 30 %, после завершения помола доля тетрагональной фазы – 40 %, моноклинной – 60 %. При этом область когерентного рассеивания в процессе помола снижается. Например, для образца 1100 °С область когерентного рассеивания перед помолом - 39,6 нм, тогда как



после – 28,1 нм. У образца 1200 °С перед помолом – 50,9 нм, а после помола – 19,0 нм.

### **Список литературы**

1. *Maiti T., Majhi J., Singh J., Dixit P., Rohilla T., Ghosh S., Bhushan S., Chattopadhyay S.* // Environ Sci Pollut Res Int. 2022. V. 29(43). P. 64489-64512. doi: 10.1007/s11356-022-22087-9.
2. *Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пацков О.Д., Кучеряев К.А.* // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36.



УДК 541.13

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НАНОСФЕР $ZnFe_2O_4$ В КАЧЕСТВЕ АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ф.С. Волков<sup>1\*</sup>, С.Н. Елисеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: Sokkorat@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются основными системами хранения энергии благодаря высокой удельной энергии и длительному сроку службы. Эти качества делают ЛИА незаменимыми в широком спектре приложений, включая портативную электронику, электромобили и системы хранения возобновляемой энергии. Постоянное совершенствование этих технологий требует разработки новых электродных материалов, способных обеспечить превосходную производительность, стабильность и безопасность.

Среди различных компонентов ЛИА анод играет важную роль в определении общей производительности аккумулятора. Традиционно в качестве материала для анода используется графит благодаря его отличной циклической стабильности и проводимости. Однако относительно низкая теоретическая ёмкость графита ( $372 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и проблемы с безопасностью при высоких скоростях заряда способствуют активным исследованиям альтернативных материалов с лучшими электрохимическими свойствами [1,2].

Оксиды переходных металлов являются перспективными кандидатами для создания анодных материалов нового поколения благодаря их высокой теоретической ёмкости, разнообразным кристаллическим структурам и относительно низкой стоимости. В частности, феррит цинка ( $ZnFe_2O_4$ ) привлекает значительное внимание исследователей благодаря своим благоприятным электрохимическим свойствам, включая высокую теоретическую ёмкость ( $\sim 1000 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), умеренный потенциал 1.5 В (относ. Li/Li<sup>+</sup>) и высокую термическую и структурную стабильность этого материала. Однако  $ZnFe_2O_4$  имеет ряд недостатков: низкая кулоновская эффективность, быстрое снижение удельной ёмкости вследствие низкой электронной проводимости и значительных изменений в объёме, связанных с конверсионным механизмом [3].

В данной работе было проведена серия одностадийных сольвтермальных синтезов по следующей схеме [4]: 4 ммоль  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и 2 ммоль  $ZnCl_2$  растворяли в этиленгликоле при постоянном перемешивании. Затем к раствору медленно добавляли 4,8 г тригидрата ацетата натрия ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ) и перемешивали в течение одного часа. Полученный раствор переносили в автоклав из нержавеющей стали с тefлоновым покрытием емкостью 40 мл и нагревали в печи при  $200^\circ\text{C}$  в течение 15 часов. Полученный продукт был выделен центрифугированием, несколько раз промыт этанолом и водой и

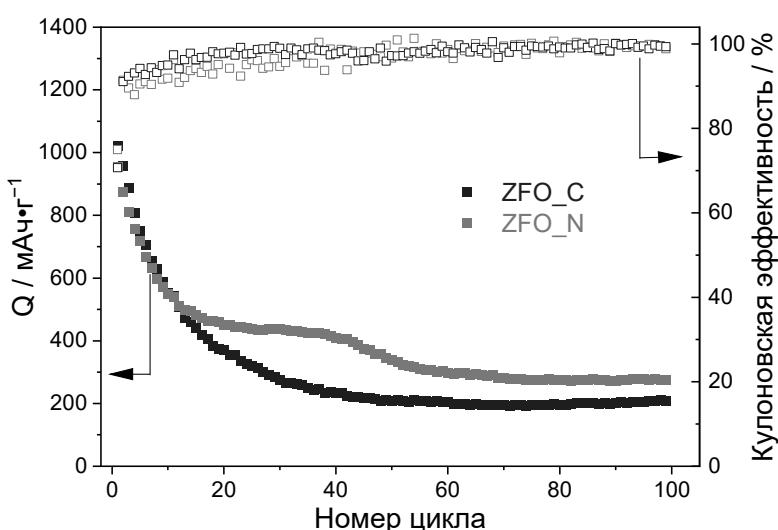


высущен в сушильном шкафу при 60 °C в течение 12 ч. Получили коричневатый порошок (далее обозначен как ZFO\_C). Используя нитраты цинка и железа ( $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$  и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) вместо хлоридов по аналогичной процедуре получили материал ZFO\_N.

Полученные образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) и представляли собой однофазные образцы без каких-либо примесей. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), образец ZFO\_C представляет собой полые наносферы с диаметром 100-200 нм, а ZFO\_N – плотные сферические частицы с диаметром порядка 300-500 нм.

Электроды на основе полученных ферритов были приготовлены путем гомогенизации электроактивного материала ( $ZnFe_2O_4$ , 70 % масс.), ацетиленовой сажи (20 % масс.) и связующего ПВДФ (10 % масс.). Полученная вязкая суспензия была нанесена на медную фольгу с помощью аппликатора с зазором 150 мкм. Полученный электродный материал прессовали вальцом и разрезали на диски диаметром 12 мм. Полученные электроды были собраны в ячейки типа CR2032 против металлического лития.

Несмотря на высокую начальную удельную ёмкость порядка 1000  $mA\cdot\text{ч}\cdot g^{-1}$  (рис. 1), стабильность в ходе длительного циклирования оказалась неудовлетворительной – наблюдалось быстрое падение ёмкость вплоть до 276  $mA\cdot\text{ч}\cdot g^{-1}$  для ZFO\_N и 210  $mA\cdot\text{ч}\cdot g^{-1}$  для ZFO\_C.



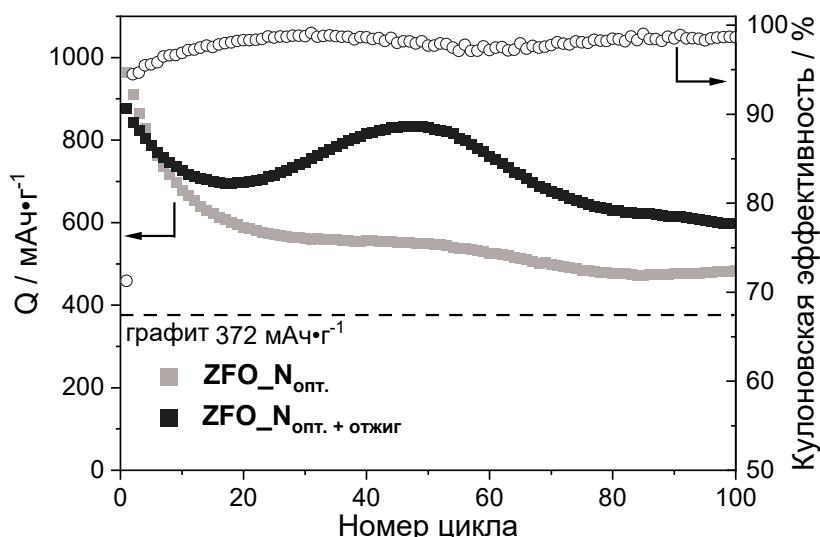
**Рисунок 1.** Стабильность ёмкости электродов на основе  $ZnFe_2O_4$  в ходе длительного циклирования ( $I = 0.2 A\cdot g^{-1}$ ).

В дальнейшем синтез с использованием нитратов железа и цинка был оптимизирован путем замены  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  на безводный  $CH_3COONa$  с целью уменьшения размера частиц. Дополнительно была введена стадия отжига в атмосфере Ar при  $T = 500$  °C в течение 2 часов для удаления сорбированных

органических молекул после синтеза и формирования углеродсодержащего композита.

Согласно данным РФА, образцы также представляли собой монофазные образцы феррита цинка без каких-либо примесей. По данным СЭМ образцы представляли собой сферические частицы диаметром порядка 140 нм, после отжига морфология частиц не изменилась.

Уменьшение размера частиц позволило повысить стабильность поведения анода на основе  $ZnFe_2O_4$ . Так, для  $ZFO_{N_{\text{опт}}}$  ёмкость на 100-м цикле составила  $485 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (рис. 2), в то время как для  $ZFO_{N_{\text{опт}} + \text{отжиг}}$   $598 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Рисунок 2.** Ёмкость ZFO-электродов в ходе длительного циклирования плотностью тока  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 23-23-00245. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и Междисциплинарному центру по направлению «Нанотехнологии».

### Список литературы

1. Cesano F., Uddin M. J., Lozano K., Zanetti M., Scarano D. // Front. Mater. 2020. V. 7.
2. Qi W., Shapter J.G., Wu Q., Yin G., Gao G., Cui D. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5 P. 19521-19540.
3. Bini M., Ambrosetti M., Spada D. // Appl. Sci. 2021. V. 11, 11713.
4. Yu M., Huang Y., Wang K., Han X., Wang M., Zhu Y., Liu L. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462 P. 955-962.



УДК 544.1

**КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ  
АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ  
МИНИ ЭНЕРГЕТИКИ**

М.М. Гафуров

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Институт физики,

Махачкала, Россия

e-mail: malik52@mail.ru

Экспериментальная апробация гибридных систем распределенной мини энергетики в местах, где отсутствует централизованное электроснабжение, показала, что главная проблема для их широкого тиражирования связана с необходимостью иметь эффективные и энергоемкие устройства аккумулирования электрической энергии (в рамках доклада предполагается демонстрация видеоролика о гибридной системе электроснабжения высокогорного лагеря в Дагестане). Твердотельные вторично-ионные аккумуляторы на основе композитных твердых электролитов (КТЭ) способны удовлетворить растущие потребности в новых способах хранения энергии. Эффективность и эксплуатационные свойства современных устройств накопления энергии во многом определяются физико-химическими свойствами КТЭ и прежде всего ион проводящими свойствами электролита. Поэтому подавляющее число публикаций, посвященных электролитам вообще и КТЭ в частности посвящены изучению ионной проводимости в зависимости от используемых ионных солей, активных и инертных добавок, условий их синтеза и т.д. Наряду с измерением электропроводности часто используют методы термического и рентгенофазового анализа. В случае электролитных систем, содержащих многоатомные молекулярные ионы весьма полезными с точки зрения извлечения информации о динамических взаимодействиях частиц, природе кинетических единиц и о молекулярно-релаксационных процессах в электролитных системах представляются методы колебательной спектроскопии – инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. На основе анализа формы контуров колебательных полос, отвечающих внутренним колебаниям молекулярных ионов в электролитах, удается из экспериментальных спектров получить перечисленную выше информацию и на этой основе создать динамическую картину строения КТЭ. Эти динамические процессы, протекающие в пикосекундных временных интервалах, непосредственно проявляются в форме контуров колебательных полос молекулярных ионов электролита, поскольку частота их колебательных переходов варьирует в том же временном интервале [1- 4].

В целом форма контуров колебательных полос в спектрах конденсированных систем определяется как ориентационным движением самих



молекул, так и релаксацией колебательных возбуждений за счет динамических (упругих и не упругих) взаимодействий с окружающими частицами. При этом чтобы получить информацию о временных параметрах релаксационных процессов в электролитной системе удобно переходить от частотного описания контура полосы к его временному описанию, который осуществляется с привлечением аппарата так называемых временных корреляционных функций (ВКФ) –  $G(t)$ . В докладе приведен ряд конечных формул для расчетов соответствующих характеристических времен ориентационной и колебательной релаксации молекулярных ионов, энергетических барьеров их переориентаций, эффективных моментов инерции кинетических частиц и других динамических процессов модуляции частоты колебательной моды.

Характеристические времена ориентационной и колебательной релаксации молекулярных ионов в КТЭ находят путем интегрирования соответствующих ВКФ:

$$\tau_2^{\text{оп}} = \int G_{2r}(t) dt \quad \text{и} \quad \tau_2^{\text{кол}} = \int G_{2v}(t) dt. \quad (1)$$

Полуширина колебательной полосы складывается из ориентационного и чисто колебательного вкладов и может быть записана в виде уравнения:

$$\Delta\vartheta_{1/2} = (\Delta\vartheta_{1/2})_{\text{кол}} + A \exp(-\frac{U}{kT}). \quad (2)$$

Решая это уравнение и используя экспериментальные данные по температурной зависимости полуширины колебательной полосы можно найти предэкспоненциальный множитель  $A$ , и энергию активации переориентации  $U$  молекулярного иона или ион ассоциированного комплекса (ИАК).

Кроме того, время ориентационной релаксации  $\tau_{\text{оп}}$  связано со временем между двумя последовательными столкновениями рассматриваемой молекулы с окружающими её соседями  $\tau_{\text{в.с.}}$  следующим соотношением:

$$\tau_{\text{в.с.}} = I^* [l(l+1)kT\tau_{\text{оп}}]^{-1}, \quad (3)$$

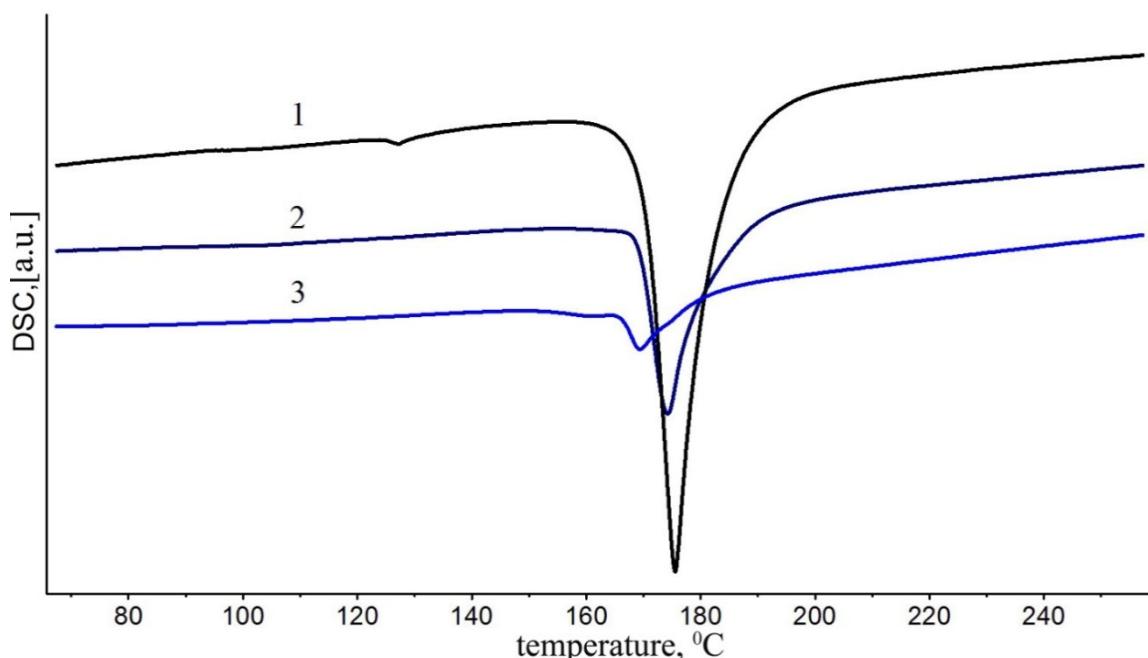
где  $l=1$  в случае ИК спектра и  $l=2$  для спектра КР. Зная величину  $\tau_{\text{в.с.}}$  и среднюю скорость вращающегося ротора  $\omega = (\frac{kT}{I})^{1/2}$ , можно вычислить угловой шаг диффузии  $\epsilon = \tau_{\text{в.с.}} \omega$  – средний угол, на который молекулярный ион или ИАК поворачивается между двумя последовательными столкновениями.

Важную информацию о природе переориентирующейся частицы в конденсированных средах даст анализ спектральных моментов.

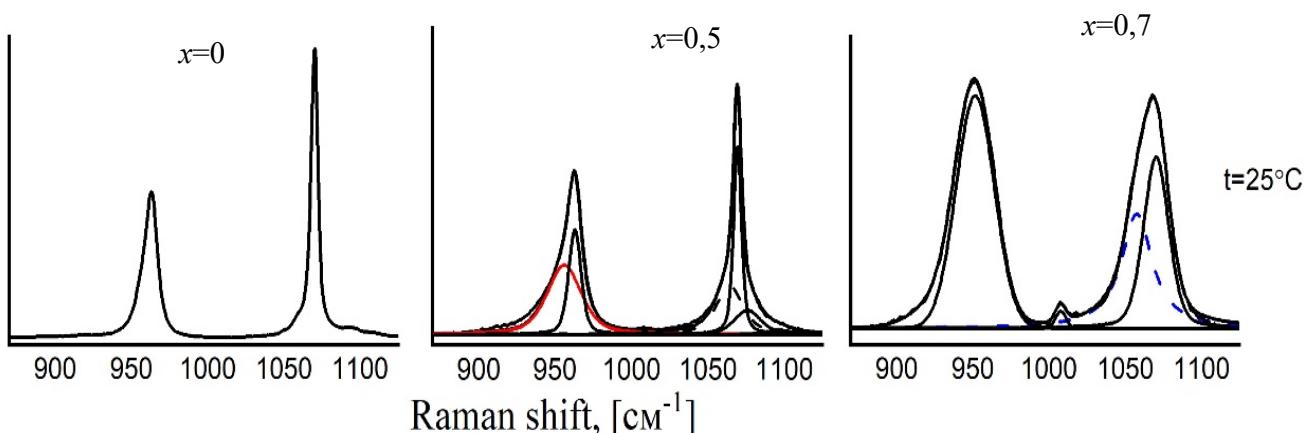
Например, для контуров спектра КР

$$M_{\text{оп}}(2) = M_{\text{аниз}}(2) - M_{\text{изотр}}(2) = \frac{6kT}{(2\pi c)^2 I_{\text{эфф}}}. \quad (4)$$

Зная величину второго спектрального момента  $M_{\text{оп}}(2)$  легко определить величину  $I_{\text{эфф}}$  - эффективного момента инерции переориентирующейся частицы, по которой можно судить о природе кинетических единиц КТЭ. Если в электролитной системе, упругие динамические взаимодействия, приводящие к сбою фазы колебательной моды молекулярного иона происходят при неизменном характере его локального окружения (быстрая модуляция частоты), то соответствующий контур полосы хорошо описывается функцией Лорентца и такое уширение полосы называется однородным. В случае, когда сбой фазы происходит при переходе молекулярного иона из одного локального окружения в другое, то соответствующий контур имеет гауссовую форму (медленная модуляция), а уширение называется неоднородным [5,6]. Зная значения однородного и неоднородного уширения колебательной полосы в спектре КР КТЭ можно судить о характере стабильности микроструктуры электролита. Из всего выше изложенного следует, что внутримолекулярные колебательные моды сложных ионов в КТЭ могут служить надежными информационными зондами о динамических взаимодействиях и процессах релаксации колебательных возбуждений в КТЭ. В заключении в докладе представлены некоторые расчеты динамических и релаксационных характеристик КТЭ на примере системы  $(1-x)[(\text{LiNO}_3)_{0.5}-(\text{LiClO}_4)_{0.5}]^+ + x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 1.** Кривые ДСК системы  $(1-x)[(\text{LiNO}_3)_{0.5}-(\text{LiClO}_4)_{0.5}]^+ + x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ : 1)  $x=0$ ; 2)  $x=0.5$ ; 3)  $x=0.7$ .



**Рисунок 2.** Спектры КР композитов  $(1-x)[(LiNO_3)_{0.5}-(LiClO_4)_{0.5}]+x \cdot Al_2O_3$  ( $x=0; 0.5; 0.7;$ ) в области полносимметричных валентных колебаний нитрат и перхлорат ионов.

**Таблица 1.** Спектральные и релаксационные характеристики колебания  $v_1(A_1')$   $NO_3^-$  в композите  $(1-x)[(LiNO_3)_{0.5}-(LiClO_4)_{0.5}]+x \cdot Al_2O_3$ .

$x$ ( $Al_2O_3$ )	$t, ^\circ C$	$v, cm^{-1}$	$\delta, cm^{-1}$	$M2, cm^{-2}$	$\tau_v, ps$	$\tau_c, ps$	$\delta_h, cm^{-1}$	$\delta_i, cm^{-1}$
0	25	1070.2	5.34	78.85	2.27	0.102	2.94	3.57
	200	1065.06	28.37	425.55	0.43	0.024	23.35	8.31
0.5	25	1069	5.94	100.6	2.06	0.091	5.35	2.13
		1062	23.46	2354.23	0.48	0.026	23.06	2.82
	200	1064	30.87	463.05	0.38	0.021	26.86	7.80
0.7	25	1069.6	19.33	1096.9	0.65	0.036	14.78	6.6
		1056.4	23.35	2165.2	0.49	0.026	21.17	4.96
	200	1060.9	31.25	3108	0.39	0.021	24.46	9.92

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-23-00202.

### Список литературы

1. Mikhailov G.P. // Russ. J. Phys. Chem. 2013.V. 7. P. 705–707.
2. Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. // Spectrochimica Acta Part A. 2013. V. 114. P 563.
3. Рабаданов К. Ш., Гафуров М. М., Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Кириллов С. А.// Расплавы. 2011. Т. 11. С. 67-76

## Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики



4. Буян Г.П., Погорелов В.Е., Кондиленко // Оптика и спектроскопия. 1969. 27. С. 248.
5. Kato T., Takenaka T. // Molec. Phys. 1985. V. 54. P. 1393
6. Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Ataev M. B. [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. V. 257. P. 119765.



УДК 541.13

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.Н. Елисеева<sup>1\*</sup>, Ф.С. Волков<sup>1</sup>, К.И. Раширова<sup>1</sup>, О.М. Осмоловская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяются в настоящее время, поскольку они демонстрируют наиболее высокие величины удельной емкости и энергии, а также имеют длительный срок службы. Для улучшения свойств аккумулятора ведутся разработки новых типов электродных материалов с целью увеличения ёмкости и срока службы при сохранении рыночной стоимости. На данный момент в качестве анода для ЛИА используют графит, однако его ёмкость ( $372 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) относительно невелика и, кроме того, в ходе продолжительного циклирования наблюдается её заметное снижение. Таким образом, важной задачей является разработка новых типов анодных материалов, обладающих высокой гравиметрической ёмкостью, а также улучшенной стабильностью в ходе циклирования.

Среди перспективных экологичных, недорогих материалов можно выделить феррит цинка ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> за счёт таких уникальных свойств, как химическая и термическая стабильность и пониженная токсичность цинка по сравнению с другими металлами. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> относится к анодным материалам с так называемым гибридным механизмом, то есть после протекания основной конверсионной реакции протекает реакция между литием и цинком с образованием сплава. Таким образом, в ходе общего электрохимического процесса переносится до 9 электронов, что приводит к высокой теоретической ёмкости (до  $1000 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Анодный материал такой высокой ёмкости позволит существенно уменьшить массу конечного аккумулятора при сохранении его характеристик. Однако из-за ряда проблем ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, таких как быстрое падение ёмкости и низкая эффективность на высоких токах вследствие низкой проводимости, значительной агломерации и больших изменений объёма в ходе литирования/делитирования, электродные материалы на основе феррита не находят коммерческого применения. Данная работа направлена на решение проблемы неудовлетворительных эксплуатационных характеристик существующих анодных материалов на основе ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для литий-ионных аккумуляторов.

Нами был осуществлён сольватермальный синтез в безводном растворе этиленгликоля из нитратов цинка и железа при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Затем для удаления оставшихся после отмычки органических соединений было проведено прокаливание материала в трубчатой печи при  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере аргона.

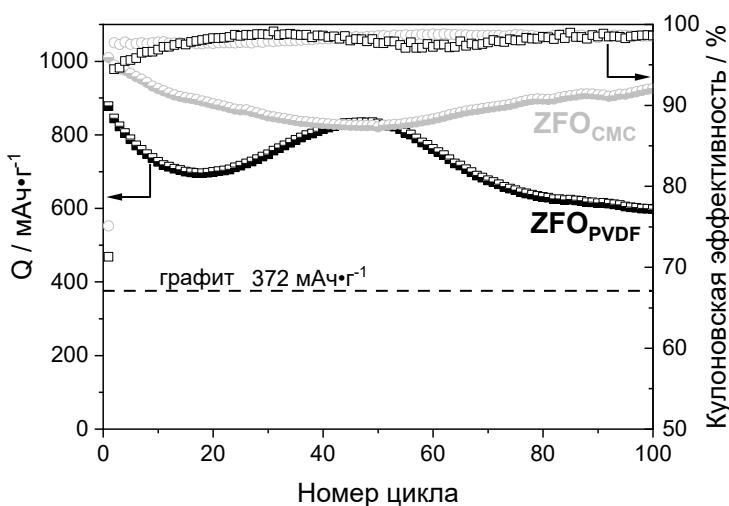


После прокаливания по данным CHN-анализа присутствие водорода не наблюдается, а содержание углерода снижается до 0.5-0.7 %, что свидетельствует об образовании углеродной оболочки и удалении сорбированных органических молекул с поверхности частиц. Таким образом, применение сольватермального синтеза  $ZnFe_2O_4$  с последующим отжигом позволяет сформировать углеродную оболочку на поверхности наночастиц. Образцы представляют собой сферические частицы со средним размером около 140 нм. Эти частицы состоят из кристаллитов с размерами менее 20 нм.

Для приготовления электродов широко используется поливинилиденфторид (PVDF) благодаря его химической стабильности и хорошей адгезии. Однако PVDF легко набухает, образуя гели или растворяясь в неводных жидкых электролитах, что приводит к шелушению частиц электрода и снижению ёмкости, а также сокращению срока службы электродов [1]. Более того, низкая гибкость PVDF не способствует достижению лучшей циклической стабильности анодных материалов из-за разрыва связей между активным материалом и проводящим углеродом из-за расширения/сжатия электроактивного материала в ходе циклирования [2].

Другой тип связующего, часто используемый для приготовления электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов – это натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (СМС). Основным преимуществом СМС является возможность использования воды для приготовления электродных дисперсий, вместо дорогостоящего и токсичного растворителя N-метилпирролидона (NMP) для PVDF. Кроме того, этот вид водорастворимого связующего более дешёвый и его легко утилизировать по окончанию срока службы аккумулятора, что определённо способствует более эффективной и экологически чистой обработке электродов после эксплуатации. Более того, СМС обладает лучшей адгезией и гибкостью, чем PVDF [3–5]. Из-за очевидных преимуществ СМС был широко исследован в качестве связующего для различных катодов и анодов, во всех случаях при использовании СМС вместо PVDF было продемонстрировано улучшение удельной ёмкости и стабильности электродных материалов [6–9].

Как видно из представленных на рис. 1 зависимостей удельной ёмкости от номера цикла, установлено улучшение циклической стабильности для  $ZnFe_2O_4$ -электродов, где в качестве связующего материала была использована карбоксиметилцеллюлоза (СМС) вместо традиционно используемого связующего – поливинилиденфторида (PVDF). Материал ZFO<sub>CMC</sub> демонстрирует начальную удельную ёмкость заряда/разряда приблизительно 1010/1344 мАч·г<sup>-1</sup>, достигая кулоновской эффективности 75 %. Затем наблюдается плавное снижение ёмкости заряда до 830 мАч·г<sup>-1</sup> к 50-му циклу, за которым следует дальнейшее постепенное увеличение до 926 мАч·г<sup>-1</sup> к 100-му циклу. Отметим, что сохранение ёмкости для образца ZFO<sub>CMC</sub>, составляет 92 %, что выше 68 %, наблюдавшихся для образца ZFO<sub>PVDF</sub>.



**Рисунок 1.** Зависимость удельной ёмкости от номера цикла при токе  $0.2 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  для  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -электродов со связующими разного типа.

Выражаем благодарность за финансовую поддержку Российской научный фонд грант РНФ № 23-23-00245. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и Междисциплинарному центру по направлению «Нанотехнологии».

### Список литературы

1. S. Zhang, T. Jow // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 422–426.
2. A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib // J. Power Sources. 2007. V. 163 P. 1047–1052.
3. Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 1–8.
4. V. Sivasankaran, C. Marino, M. Chamas, P. Soudan, D. Guyomard, J.C. Jumas, P.E. Lippens, L. Monconduit, B. Lestriez // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 5076.
5. J. Li, Z. Wu, Y. Lu, Y. Zhou, Q. Huang, L. Huang, S. Sun // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7.
6. C. Zhang, Q. Zhou, H. Wang, J. Liu, Y. Zhang, S. Wang // Ionics. 2023. V. 29. P. 3573–3584.
7. S. Hitomi, K. Kubota, T. Horiba, K. Hida, T. Matsuyama, H. Oji, S. Yasuno, S. Komaba // ChemElectroChem. 2019. V. 6. P. 5070–5079.
8. S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, E.G. Tolstopyatova, V. V. Kondratiev // Energies. 2020. V. 13. P. 2163.
9. M.A. Kamenskii, A.I. Vypritskaya, S.N. Eliseeva, A.I. Volkov, V.V. Kondratiev // Mater. Lett. 2021. V. 282. P. 128658.



УДК 544.43+544.421.032.4+544.723.55+544.723.54

## МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «ГАЗ–La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-z</sub>»

Д.М. Захаров\*, Е.В. Гордеев, К.А. Федорова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: stall92@mail.ru

В последние годы, всё большее внимание исследователей в области возобновляемой и экологически чистой энергетики привлекают электрохимические устройства на основе протонно-керамических мембран (ПКЭУ). Данные устройства способны преобразовывать энергию окислительно-восстановительной реакции между водородсодержащим топливом и окислителем для получения электрической энергии и практически важных продуктов с высокой добавочной стоимостью. Успешная коммерческая реализация ПКЭУ требует решения ряда задач, одной из важнейших среди которых является поиск и изучение разнообразных классов оксидных электрохимических материалов компонентов ПКЭУ. Оксиды типа A(III)B(III)O<sub>3</sub> (где B – Al, Ga, In, Sc, Y, Yb) являются одним из наиболее перспективных классов материалов для ПКЭУ. Среди АВO<sub>3</sub> первовскитов, значительный интерес привлекают

твёрдые растворы

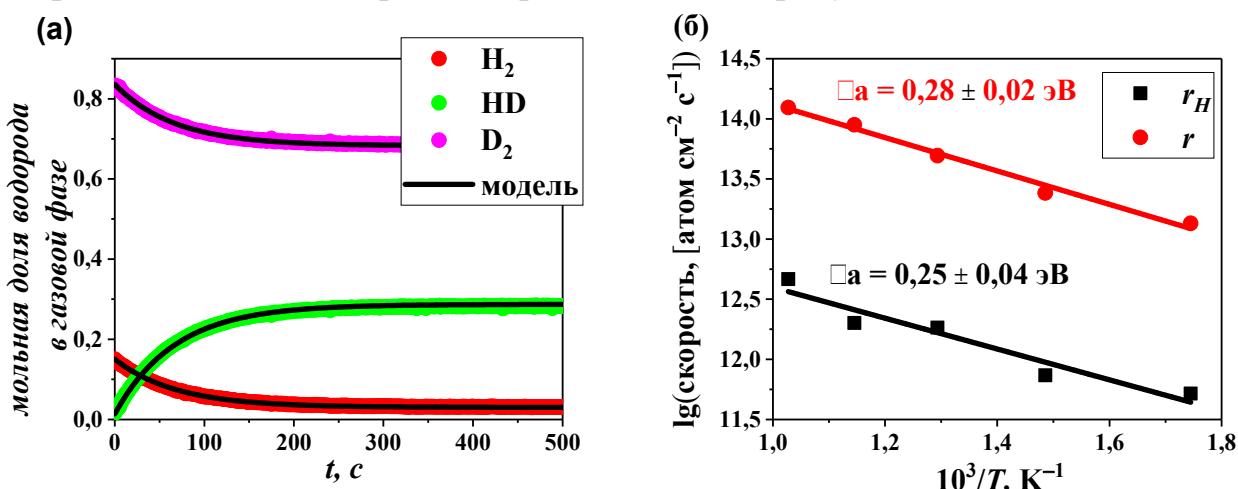
La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-z</sub> (LSGM). LSGM известен как превосходный кислород-ионный проводник [1]. В работах [2, 3] было показано, что LSGM обладает протонной проводимостью в H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O атмосферах, а также обладает каталитической активностью по отношению к реакции синтеза аммиака. Тем не менее, информация о механизме взаимодействия LSGM с водородсодержащими компонентами газовой фазы в литературе представлена слабо. Поэтому, целью данной работы было изучение механизма межфазного обмена водорода в системе «Газ–LSGM».

Получение образов LSGM с  $x, y = 0.2$  выполняли методом сжигания с добавлением глицина. в водный раствор азотной кислоты последовательно помещали навески в стехиометрическом соотношении Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 9H<sub>2</sub>O (99.9 мас.%), MgO (99.9 мас.%), SrCO<sub>3</sub> (99.99 мас.%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99 мас.%) и глицина [NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH] (99.9 мас.%), молярное отношение глицина к катионам металлов составляло 1 : 1. Полученную смесь перемешивали до образования прозрачного раствора. Раствор нагревали при 320 °C до полного выпаривания растворителя и начала реакции горения. Образовавшуюся золу перетирали в яшмовой ступке и последовательно обжигали при 1000 и 1500 °C в течении 6 ч.

Аттестацию образца LSGM осуществляли методами порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Удельную поверхность образца определяли методом Брунауэра Эммета Теллера.

По результатам измерения было установлено, что LSGM обладает удельной поверхностью  $1.07 \pm 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ , со средним размером частиц  $14.5 \pm 1 \text{ мкм}$ .

Исследование механизма межфазного обмена водорода между газовой фазой и LSGM выполняли методом изотопного обмена водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы. Измерения выполняли в интервале температур  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  в атмосферах, содержащих газообразный молекулярный водород и метан, в интервале давлений  $1\text{--}2 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ . Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием статистической теории изотопного обмена в рамках концепций трёх (в случае  $\text{H}_2$ ) и пяти (в случае  $\text{CH}_4$ ) типов обмена водорода [4, 5]. Типы обмена отвечают количеству атомов водорода, переносимых между случайной молекулой в газовой фазе и LSGM. Так, для молекулы  $\text{H}_2$  существуют три типа обмена:  $r_0$ -тип отвечает реакции изотопного обмена в адсорбционном слое без участия водорода LSGM;  $r_1$ -и  $r_2$  типы обмена отвечают реакциям обмена с участием одного и двух атомов водорода LSGM, соответственно. Аналогично, для метана доступно пять типов обмена по числу атомов водорода в молекуле. Пример обработки экспериментальных данных по изотопному обмену водорода между 2 мбар  $\text{H}_2$  и LSGM при температуре  $600^\circ\text{C}$  представлен на рисунке 1(а). Рассчитанные по результатам обработки значения общей скорости обмена водорода  $r$  и скорости межфазного обмена водорода  $r_H$  представлены на рисунке 1 (б).



**Рисунок 1.** (а) Зависимости мольных долей изотопологов молекулярного водорода в газовой фазе от времени (точки – эксп. данные, линии – результаты обработки); (б) Температурные зависимости общей скорости обмена водорода ( $r$ ) и скорости межфазного обмена водорода ( $r_H$ ), полученные при  $p\text{H}_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ .

По результатам экспериментов в атмосферах, содержащих молекулярный водород обнаружено, что LSGM способен поглощать водород из газовой фазы. Полученные значения скорости межфазного обмена водорода на 1.5 порядка ниже значений общей скорости обмена водорода. Данные результат указывает



на то, что лимитирующая стадия межфазного обмена водорода между молекулярным водородом и LSGM может быть связана с инкорпорированием водорода в структуру оксида. Механизм взаимодействия метана и молекулярного водорода с LSGM обсуждается в докладе.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-23-20001, <https://rscf.ru/project/24-23-20001/>*

## Список литературы

1. Morales M., Roa J.J., Tartaj J., Segarra M. // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 1–16.
2. Ma G., Zhang F., Zhu J., Meng G. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 6006–6011.
3. Zhang F., Yang Q., Pan B., Xu R., Wang H., Ma G. // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4144 – 4148.
4. Ananyev M.V., Zakharov D.M. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P.3561–3571.
5. Zakharov D.M., Ananyev M.V. // Int. J. Hydrogen. Energ. 2022. V. 47. P. 16824–16839.



УДК 544.63

## ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ В КОНТАКТЕ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ $\text{LiPF}_6$

Е.А. Ильина<sup>1\*</sup>, Л.С. Першина<sup>1,2</sup>, Т.А. Кузнецова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина,

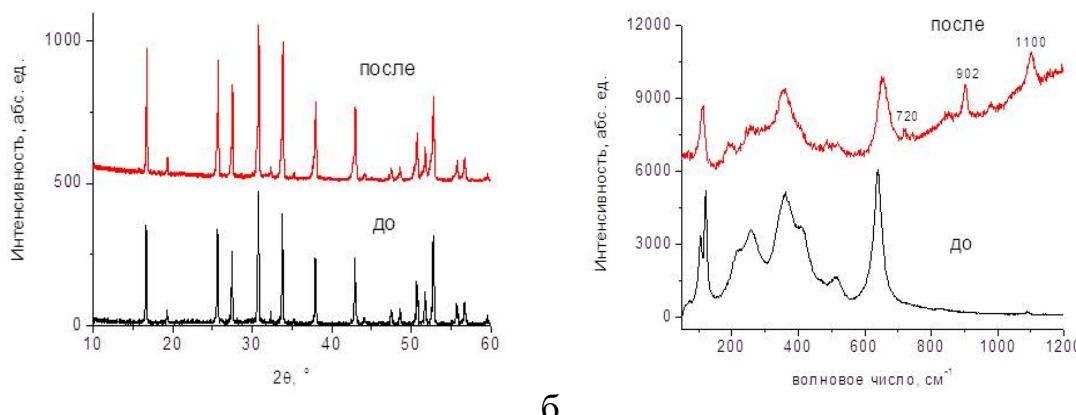
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: ilyina@ihte.ru

В наши дни большой интерес во всем мире вызывают разработки постлитиевых полностью твердофазных источников тока. Наиболее перспективным твердым электролитом является  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) и его соединения, обладающие высокими значениями литий-ионной проводимости ( $\sim 10^{-4}$  См/см при 25 °C) и устойчивостью к Li [1]. Переход от традиционных для литий-ионных аккумуляторов жидких электролитов к твердым позволит использовать в качестве анода – металлический литий, обладающий большим значением энергоемкости (теоретическая удельная емкость - 3680 мА·ч·г<sup>-1</sup>). Но при разработке подобной конструкции источника тока возникает проблема плохого контакта между двумя твердыми телами – катодом и электролитом, приводящая к большим сопротивлениям на границе раздела [2]. В качестве одного из способов решений данной проблемы может быть применение буферных слоев – введение жидких или полимерных электролитов на границу раздела фаз.

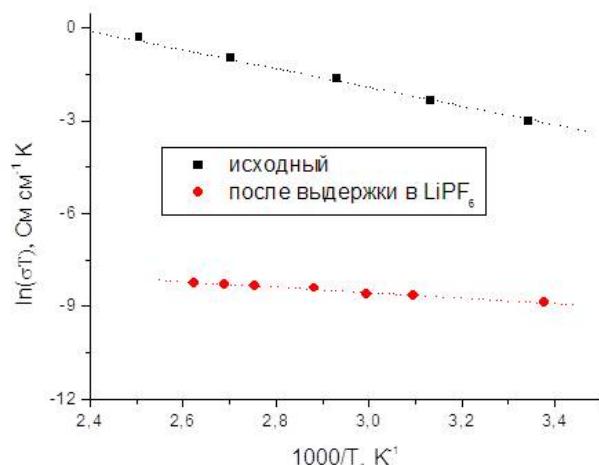
Целью работы являлось исследование химической устойчивости твердого электролита LLZ с традиционным для литий-ионных аккумуляторов – литий-проводящим электролитом –  $\text{LiPF}_6$ , растворенным в органическом растворителе (смеси карбонатов), который может быть применен в качестве буферного слоя на границе твердый электролит|электрод.

Твердый электролит  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  кубической модификации, допированный алюминием, был синтезирован по отработанной ранее золь-гель методике [3]; керамические образцы были выдержаны в жидким электролите в течение 60 дней. Поверхность LLZ после контакта с жидким электролитом была изучена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и рамановской спектроскопии (КР). По данным РФА, на дифрактограммах не наблюдаются какие-либо дополнительные пики, свидетельствующие о взаимодействии твердого электролита с жидким (рис.1а). Но на КР-спектрах поверхности LLZ после его выдержки появились дополнительные пики при 720 и 902 см<sup>-1</sup> и интенсивный пик при 1100 см<sup>-1</sup>, относящийся к карбонату лития (рис.1б).



**Рисунок 1.** РФА поверхности LLZ (а) и КР-спектры LLZ (б) после выдержки в  $\text{LiPF}_6$  в течение 60 дней.

Сопротивление твердого электролита после выдержки в жидком электролите было измерено методом электрохимического импеданса. По температурным зависимостям (рис.2) видно, что проводимость LLZ уменьшается на три порядка величины при комнатной температуре, что может быть вызвано деградацией твердого электролита и появлением небольших количеств плохопроводящих примесных фаз, что подтверждено данными КР.



**Рисунок 2.** Температурные зависимости проводимости LLZ до и после выдержки в  $\text{LiPF}_6$ .

### Список литературы

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411.
2. Jiang Y, Lai A, Ma J, Yu K, Zeng H, Zhang G, Huang W, Wang C, Chi SS, Wang J, Deng Y// ChemSuSChem. 2023. V. 16. P. e202202156.
3. Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Antonov B.D. // Journal of Power Sources. 2013. V. 238. P. 48–52.



УДК 541.13

## ПРИЧИНЫ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ И ГРАФИТА С НОМИНАЛЬНОЙ ЕМКОСТЬЮ 22 А·ч

Н.С. Каторова<sup>1</sup>, А.С. Галушко<sup>1</sup>, Ю.В. Бурыкина<sup>1</sup>, А.Н. Фахрутдинов<sup>1</sup>,  
В.В. Клюев<sup>2</sup>, В.А. Булюкина<sup>2</sup>, И.Ю. Крамарев<sup>2</sup>, Е.М. Пажетнов<sup>2</sup>,  
А.М. Абакумов<sup>2</sup>, В.П. Анаников<sup>1</sup>, Е.В. Антипов<sup>1-3</sup>

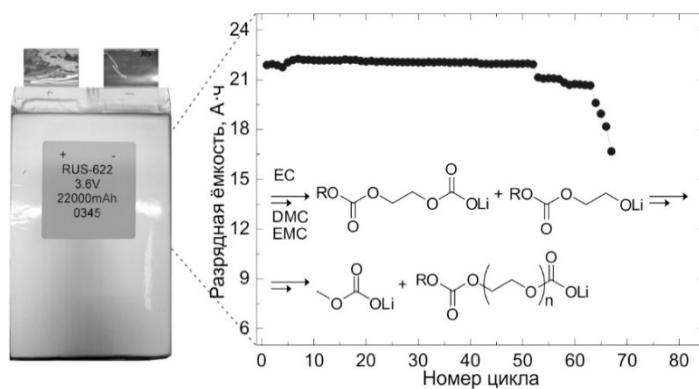
<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

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

\*e-mail: natalia.katorova@ioc.ac.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на основе слоистого оксида лития с высоким содержанием никеля  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.5$ ) и графита являются эффективной технологией электрохимического накопления энергии для электротранспорта. Однако, ЛИА подвергаются деградации в процессе ресурсных испытаний. В работе изучено изменение состава электролита после гальванического циклирования ячейки ЛИА с катодом на основе  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC622) и анодом на основе графита с номинальной емкостью 22 А·ч с целью установления причин резкого уменьшения разрядной емкости (Рис.1). Комбинация методов ЯМР-спектроскопии с внешним стандартом и масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МСВР) позволила установить непрерывное разложение диметилкарбоната (DMC) и метилэтилкарбоната (EMC), связанное с нарушением образования защитных поверхностных слоев на графитовом электроде. Кроме того, наличие воды в следовых количествах приводит к образованию кислоты HF, которая растворяет компоненты поверхностной пленки с регенерацией  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя «открытую» поверхность на графите, на которой впоследствии происходит электрохимическое разложение карбонатов [1].



**Рисунок 1.** Деградация емкости ячейки ЛИА в мягком корпусе в процессе ресурсных испытаний и схема реакций в объеме электролита.



### Список литературы

1. Каторова Н.С., Галушкино А.С., Бурыкина Ю.В., Фахрутдинов А.Н., Клюев В.В., Булюкина В.А., Крамарев И.Ю., Пажетнов Е.М., Абакумов А.М., Анаников В.П., Антипов Е.В. // Изв. АН. Сер.хим. 2024. Т. 73, № 5. С.1136-1148.



УДК 541.13

**NMC-ОКСИДЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ КАК  
КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО  
АККУМУЛЯТОРА: СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

М.М. Клименко\*, А.Е. Медведева, Ю.А. Политов,

А.А. Курлыкин, Е.В. Махонина

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,

Москва, Россия

\*e-mail: mashalpshn@gmail.com

Важной задачей энергетической отрасли является разработка и совершенствование способов накопления и хранения энергии. В настоящее время нишу аккумуляторов для устройств, требующих высокой мощности, заполняют литий-ионные аккумуляторы. Их главными преимуществами считаются высокая удельная энергия и рабочее напряжение, широкий температурный интервал эксплуатации, а также длительный срок службы. На данный момент лимитирующим фактором для электрохимических характеристик аккумулятора являются параметры катодного материала. Одним из наиболее распространенных классов катодных материалов является литированный слоистый оксид переходных металлов Ni, Co и Mn (NMC). Увеличение доли никеля в составе (например, материал NMC811 состава  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ) позволяет достичь высоких значений удельной ёмкости ( $\sim 200 \text{ мАч/г}$ ) и рабочего напряжения. Но в то же время существует ряд проблем, возникающих при изготовлении и эксплуатации аккумуляторов на основе NMC. В частности, во время циклирования может наблюдаться существенное снижение ёмкости, обусловленное структурными перестройками и фазовыми переходами: катионное смешение  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$  в кристаллической структуре, миграция переходных металлов, выделение шпинельной фазы типа  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Побочные реакции на поверхности катода могут приводить к выделению газа и разложению электролита, что также снижает безопасность эксплуатации и ухудшает электрохимические характеристики. Кроме того, такие материалы требуют сухой инертной атмосферы, так как поверхность частиц NMC легко загрязняется примесями  $\text{LiOH}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при контакте с атмосферными  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Примеси негативно сказываются на адгезионных свойствах катодного материала, нарушается контакт с токосъемниками и уменьшается срок службы батареи.

Одним из основных методов синтеза катодного материала является метод соосаждения, который включает в себя стадию осаждения карбонатного или гидроксидного прекурсора с последующей твердофазной реакцией с источником лития в ходе высокотемпературного отжига. Условия синтеза, в том числе

## Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики



морфология частиц получаемого прекурсора, оказывают ключевое воздействие на характеристики итогового катодного материала. Сложность химического состава и получаемой структуры требует особого внимания исследователей к выбору метода и параметров синтеза.

Данная работа посвящена изучению влияния параметров синтеза на функциональные свойства катодного материала при получении прекурсора методом соосаждения. В качестве исходных солей использовали сульфаты переходных металлов для получения карбонатного прекурсора, и нитраты переходных металлов для получения гидроксидного прекурсора. Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: СЭМ, РФА, ДТА, ИК-спектроскопия, электрохимические испытания. Показано, что частицы конечного катодного материала в целом наследуют морфологию прекурсора. Фазовый состав полученных соединений подтвержден методом рентгенофазового анализа, заложенное соотношение элементов подтверждено методами ЛРСМА и АЭС-ИСП. Электрохимические характеристики синтезированных катодных материалов исследовали методом гальваностатического циклирования, циклической вольтамперометрии и гальваностатического прерывистого титрования, для этого изготавливали ячейки в дисковых аккумуляторных корпусах. Установлена взаимосвязь условий синтеза прекурсора с морфологией и электрохимическими характеристиками исследованных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*



УДК 544.431.1+66.081.6+549.641.1

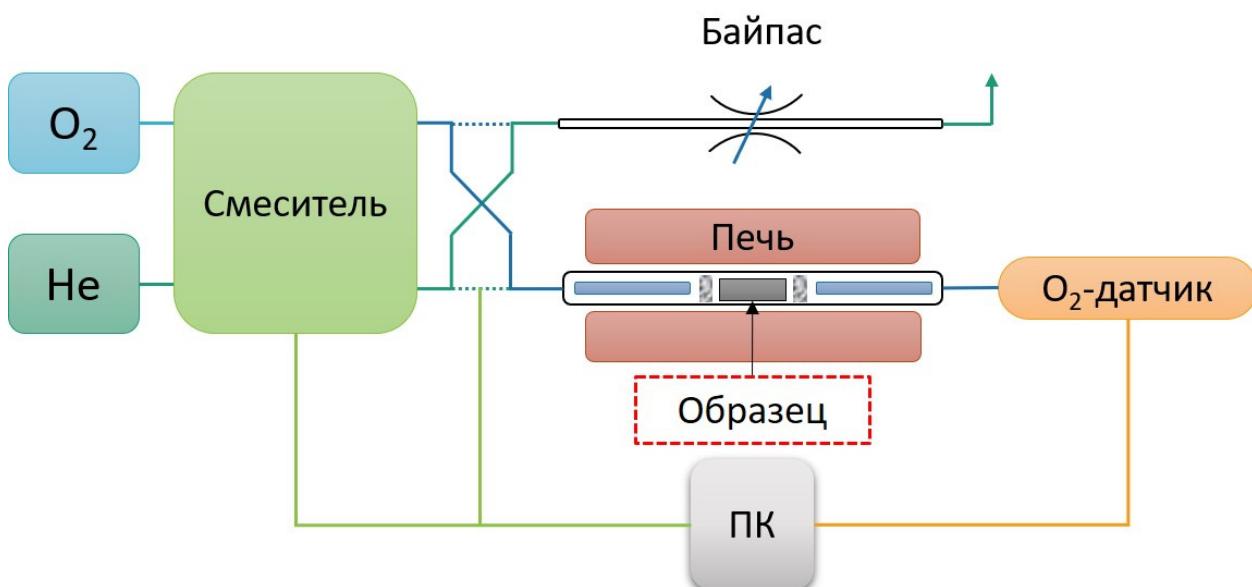
**КИНЕТИКА КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА  
В ЭЛЕКТРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$**   
И.В. Ковалев\*, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
\*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

На сегодняшний день перовскитоподобные оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) не только являются перспективными электродными материалами твердооксидных топливных элементов/электролизеров, но также могут быть использованы во многих высокотемпературных процессах, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-4] Несмотря на большой объем накопленной экспериментальной и теоретической информации механизм кислородного обмена в СИЭП оксидах до сих пор до конца не изучен. Из этого возникает следующий ряд проблем: отсутствие возможности определить функциональные параметры материала, значит отсутствие прямых корреляций между свойствами материала и его составом, что не позволяет эффективно управлять характеристиками материала. С целью решения обозначенных выше проблем, ранее были разработаны новые методы и теоретические модели [5, 6] для определения функциональных характеристик материалов на основе СИЭП оксидов.

Таким образом, целью настоящей работы было определение кинетических параметров перовскитоподобного СИЭП оксида в зависимости от температуры и содержания кислорода с использованием предложенного подхода. В качестве объекта исследования нами был выбран широко известный СИЭП оксид  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , допированный сегнетоактивным катионом  $\text{W}^{6+}$ , исследование которого позволит детально изучить влияние допирования на кинетику кислородного обмена в СИЭП оксидах. Полученные ранее результаты однозначно указывают на положительное влияние подобного допирования [7], однако, истинные причины подобного влияния и меры по управлению функциональными параметрами материалов до сих пор неизвестны.

Для исследования кинетики кислородного обмена в оксидах использовали метод релаксации парциального давления кислорода [5]. Спеченные плотные керамические образцы цилиндрической формы заданного диаметра помещали в кварцевый реактор (Рисунок 1). Далее нагревали реактор до рабочей температуры и выдерживали несколько часов. Затем подавали в реактор газовую смесь гелия и кислорода с некоторым парциальным давлением  $p\text{O}_2^{\text{исходное}}$  до установления равновесия между содержанием кислорода в образце и в газовой фазе. После осуществляли резкое переключение газового потока на поток с иным

парциальным давлением  $pO_2^{\text{конечное}}$  (как правило  $pO_2^{\text{исходное}}/pO_2^{\text{конечное}} \approx 1.5$ ) и образец снова выдерживали до установления нового равновесия. Далее алгоритм повторяли в обратном направлении. Сигнал с кислородного датчика при этом записывался на компьютер через аналого-цифровой преобразователь. Измерения проводили в температурном диапазоне 750–850 °C. Диапазон съемки  $pO_2$  0.07–0.002 атм. Далее экспериментально подбирали объемный расход газовой смеси в зависимости от температуры и  $pO_2$  для увеличения доли полезного сигнала.



**Рисунок 1.** Схема установки для исследования высокотемпературного выделения кислорода из СИЭП оксидов.

После нагрева экспериментальных образцов до рабочей температуры проводили изотермическое изучение кинетики кислородного обмена в смешанном режиме с применением следующей модели Tanks-in-series [8]:

По итогам обработки экспериментальных данных вышеуказанной моделью, были рассчитаны равновесная скорость поверхностного обмена  $R_0$  и коэффициент объемной диффузии  $D_{\text{chem}}$ , а также рассчитаны энергии активации процессов равновесного поверхностного обмена  $R_0^0$  и диффузии кислорода в объеме  $D_0$ . Установлено наличие линейной зависимости эффективной энергии активации Гиббса лимитирующей стадии кислородного обмена и стандартной энергии Гиббса реакции поглощения кислорода оксидом.

### Список литературы

1. Marques F. M. B. et al. // Solid State Ion. 2006. V. 177. №. 19-25. P. 1697–1703.
2. Pei S. et al. // Catal. Letters. 1994. V. 30. P. 201–212.
3. Mahato N. et al. // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141–337.
4. Leo A., Liu S., da Costa J. C. D. // Int. J. Greenh. Gas Con. 2009. V. 3. №. 4. P. 357–367.



5. Chizhik S. A. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136724.
6. Chizhik S. A. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. P. 137970.
7. Chizhik S. A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. №. 2. P. 1072–1081.
8. Chizhik S. A. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. P. 127711.



УДК 544.653

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР Ge–Co–In

Е.В. Ковтущенко<sup>1\*</sup>, И.М. Гаврилин<sup>1,2</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>

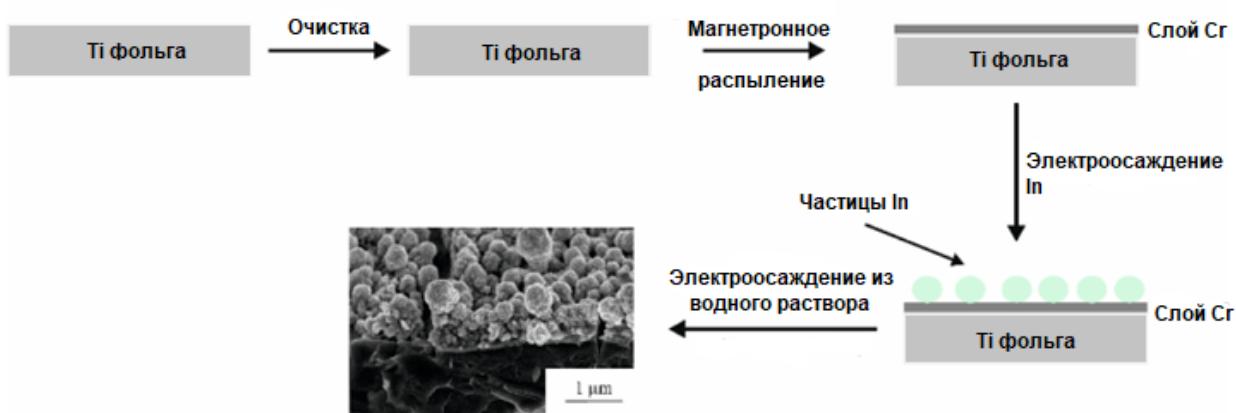
<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

\*e-mail: jeny4880523@gmail.com

Растущий спрос на автономные источники питания вызван потребностью в использовании все большего количества техники и устройств для различных применений. Литий-ионные аккумуляторы на данный момент являются самыми универсальными источниками тока, емкостные характеристики которых уже практически близки к своему теоретическому пределу, однако до сих пор многие исследователи занимаются их модернизацией.

В данной работе будут представлены результаты электрохимических измерений анодного материала на основе структур Ge–Co–In, синтезированных методом электрохимического катодного осаждения из водного раствора, содержащего диоксид германия и сульфат кобальта. Синтез материала проводился в различных температурных условиях (+20, +40, +60 и +80 °C) с целью выявить оптимальную методику получения наноструктур. Схема синтеза представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Схематическое изображение формирования наноструктур Ge–Co–In.

Также будут продемонстрированы результаты потенциодинамических измерений структур Ge–In, Ge–Co и Ge–Co–In. Сравнительный анализ кривых ЦВА, а также емкостные характеристики при длительном циклировании выявили явное превосходство наноструктур Ge–Co–In.

На основе данных сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа были определены структурные



свойства и элементный состав полученных образцов Ge–Co–In, синтезированных при комнатной температуре [1]. По данным EDX-анализа, исследуемый образец содержал 84 % Ge, 7,6 % In и 8.4 % Co. При условии, что литий внедряется только в индий и германий, теоретическая удельная емкость Ge–Co–In составляет 1440 мАч/г.

Электрохимические измерения проводились в герметичных трехэлектродных ячейках, содержащих рабочий электрод (nanoструктуры Ge–Co) площадью 1 см<sup>2</sup>, противоэлектрод и электрод сравнения (металлический литий, накатанный на сетку из нержавеющей стали). Электроды разделялись полипропиленовым сепаратором. В качестве электролита использовался 1 М LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат – диметоксиэтан (7:3). Количество воды в электролите проверялось с помощью кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm) и не превышало 20 ppm. Навеска nanoструктур составляла от 100 до 400 мкг/см<sup>2</sup>.

Измерения удельной емкости проводились в гальваностатическом режиме. Плотность тока соответствовала режиму С/6. Скорость развертки потенциала при циклической вольтамперометрии составляла 0,1 мВ/с. Пределы циклирования составляли 0,01–3,0 В.

Электрод на основе Ge–Co–In, синтезированный при:

- 1) +20 °C продемонстрировал удельную емкость 1400 мАч/г;
- 2) +40 °C – удельную емкость 1200 мАч/г;
- 3) +60 °C – удельную емкость 800 мАч/г;
- 4) +80 °C – удельную емкость 980 мАч/г.

Таким образом, синтез при комнатной температуре привел к получению nanoструктур с удельной емкостью, близкой к теоретической 1400 мАч/г, а также достигнувший 76% кулоновского КПД уже на первом цикле. Такие nanoструктуры также способны обратимо внедрять ионы лития при высоких плотностях тока 23 А/г (240 мАч/г). Благодаря своей стабильности во время циклирования (спад емкости не превышает 0.04 % за цикл) nanoструктуры можно рассматривать как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-79-10312, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10312/>*

## Список литературы

1. Gavrilov S.A., Gavrilin I. M., Martynova I.K., Kulova, T.L., Kovtushenko E.V., Skundin A.M., Poliakov M.V., Volkova L.S., and Novikova S.A. // Batteries. 2023. V. 9, No. 9. P. 445.



УДК 621.1

## ВЛИЯНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ БАТАРЕИ

Г.В. Кузнецов, Е.В. Кравченко\*

Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*e-mail: kevatp@tpu.ru

Ранее установлено, что в период работы основных базовых элементов электрохимических систем хранения электрической энергии – аккумуляторных батарей, перепад температур в поперечных сечениях последних, может составлять в зависимости от условий работы от 4 до 10° С [1]. Поэтому при анализе работоспособности таких систем нельзя оценивать уровень рабочих температур электролита, анода и катода по температуре внешней поверхности корпуса. Но эти оценки были сделаны по результатам математического анализа процессов теплопереноса в условиях выделения только Джоулем тепла.

В настоящем исследовании анализируются тепловые режимы электрохимической системы хранения электрической энергии при совместном Джоулем нагреве ( $Q_{\text{Joule}}$ ) и окислительно-восстановительных экзотермических реакциях ( $Q_{\text{redox}}$ ) между анодом, катодом и электролитом для типичных режимов работы широко используемых аккумуляторных батарей и варьировании характеристик теплообмена аккумуляторной системы с внешней средой: температуры внешней среды и интенсивности теплообмена.

**Применение электрохимических накопителей в распределенной энергетике.** Аккумуляторные ESS в настоящее время находят применение в решении группы задач (таблица 1): сглаживание пиковых всплесков потребления электроэнергии; стабилизация частоты сети; накопление и последующая выработка электрической энергии в качестве резервного источника; накопление энергии источников нерегулярной генерации электроэнергии (SIEG – source of irregular electricity generation) с последующим преобразованием электрической энергии в сеть. По прогнозам Rystard Energy суммарная ёмкость аккумуляторных батарей такого назначения в мире к 2030 году может увеличиться в 10 раз, по сравнению с 2022 годом, и достичь 400 гигаватт-час.

Как правило, базовые элементы системы помещены в замкнутое пространство (аккумуляторную сборку), и характерной температурой, определяющей интенсивность теплоотвода от базового элемента является не температура окружающей всю сборку среды ( $T_{\text{ambient}}$ ), а температура воздуха внутри аккумуляторной сборки ( $T_{\text{surround}}$ ). Поэтому, учитывая возможное при больших нагрузках значительное тепловыделение от каждой базовой ячейки электрохимической системы хранения, необходимо обеспечивать регламентный температурный режим в условиях реально возможной интенсивности теплообмена батареи с внешней средой. Экспериментально установлено, что



нарушение регламентированного теплового режима аккумуляторной ячейки приводит к перегреву батареи и её возможному физическому разрушению вследствие теплового разгона с дальнейшим высоковероятным каскадным эффектом распространения аварии на всю систему хранения [1].

**Таблица 1.** Примеры реализации систем хранения электрической энергии с применением свинцово-кислотных батарей (LAB) [1].

Location / Type of Battery	Rated Power, MW / MWh	application	Description of BESS
Tibet, China / Lead-carbon Battery	30/20	Frequency Regulation	The installation uses 9,600 of Shoto's long life lead-carbon batteries, housed in 16 40 ft ESS containers. The LLC-1000 batteries can reach 4,000 cycles at 70% depth of discharge.
Bamyan, Afghanistan / Advanced Lead Battery	1/1.4	Frequency Regulation	It has 38 strings at 4,500 AH 48 VDC and 118 Sunny Island inverters and 55 Sunny Tripower inverters.
Turpan City, Xinjiang, China/ Lead-carbon Battery	1/2	Time Shift/Storage	The whole power system can be operated under both on-grid and off-grid mode, to centrally manage energy and peak shave.
Wuxi City, China / Lead-carbon Battery	20/160	Time Shift/Storage	The 20 MW project provides time shift/storage services for a modern industrial zone serving more than 50,000 people working in industries including precision electronics, communications and manufacturing.
Jinling, China/ Lead-carbon Battery	12/48	Frequency Regulation	Battery energy storage used for grid-side power stations provides support for the stable operation of regional power grids. lead-carbon batteries to provide a reliable energy storage solution for the 12 MW system, to deliver increased resiliency for the power grid and guaranteed emergency power supply for users in the power station.



Location / Type of Battery	Rated Power, MW / MWh	application	Description of BESS
Shiura, Japan/ Advanced Lead Battery	4.5/10	Time Shift/Storage	The LL-W is a specially developed VRLA battery to be used at Partial State of Charge suited for stabilizing the output fluctuation from the wind generation, and with an expected lifetime of 17 years.
Haryana, India/ Advanced Lead Battery	0.5/1.5	Microgrid	system features 200kWp of solar panels connected to an energy storage combination of 614.4 kWh Lithium batteries with 480kWh tubular-gel lead batteries. The 1 MWh hybrid energy storage system is recharged by solar power throughout the day and used during power outages and at night hours.
Delhi, India/ Lead-carbon Battery	1/1	Frequency Regulation	In August 2015, Power Grid of India announced Narada would install the projects of energy storage for regulation and peak modulation.
South Korea / Lead Battery	0.15/0.28	Time Shift/Storage	The system consists of 288 kWh (lead) battery capacity combined with a 150 kW power conversion system. The installation will be utilized for voltage drop compensation, grid backup, and measuring for grid voltage sag/swell.
Missouri, USA/ Advanced Lead Battery	2.5/1	Peak shaving	A community-owned electricity supplier in Missouri, serving more than 100,000 people, is being supported by an energy storage solution powered by lead batteries.
Missouri, United States/ Advanced Lead Battery	0.012	Microgrid	Missouri S&T has installed two new advanced lead battery microgrid systems at the campus's EcoVillage, a "living laboratory" that is home to



Location / Type of Battery	Rated Power, MW / MWh	application	Description of BESS
			solar-powered houses designed and built by Missouri S&T students.
Maine, United States/ Advanced Lead Battery	0.5/3	Time Shift/Storage	Located in a small coastal town with a population of 2,000 people is the first non wires alternative (NWA) application of battery based storage for utility infrastructure in the US , using advanced lead batteries

Тепловыделение батареи ( $Q_{battery}$ ) на I участке (рис.1) кривой теплового разгона батарей имеет линейный характер зависимости от температуры и зависит от значения тока заряда или разряда аккумуляторных ячеек. Другими словами, при отклонении электрохимической системы от равновесного состояния (в результате заряда или разряда батареи) основными рабочими элементами гальванической ячейки выделяется Джоулево тепло ( $Q_{Joule}$ ), определяемое как [9]:

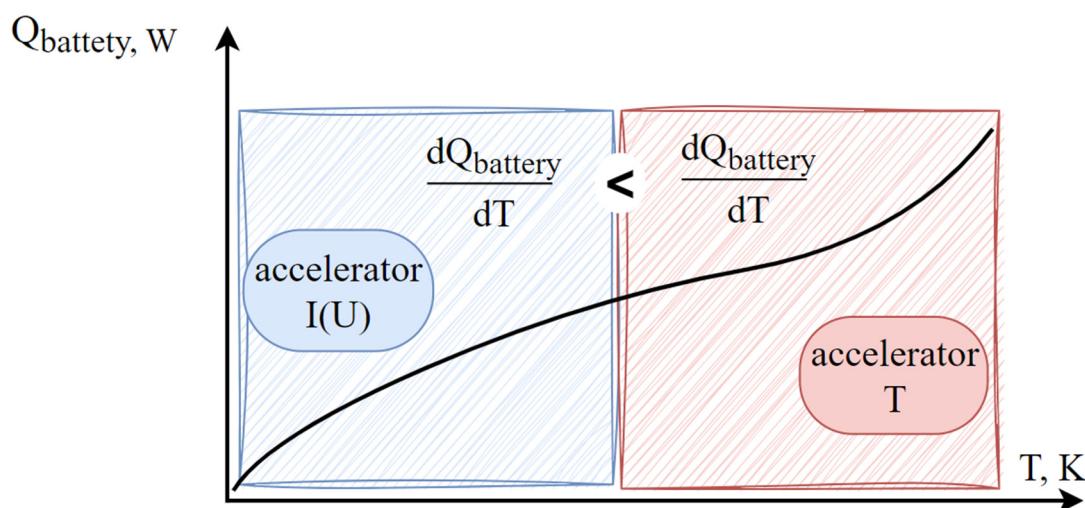
$$Q_{Joule} = I \cdot (U_H - U), \quad (1)$$

где:  $I$  – ток заряда/разряда в Амперах;  $U_H$  – номинальное напряжение базового элемента в Вольтах;  $U$  – предельное напряжение заряда/разряда в Вольтах.

На втором участке кривой разгона (рис.1) акселератором роста тепловыделения в батареи уже является температура, а тепловыделение имеет экспоненциальный характер зависимости от  $T$ . При этом тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций ( $Q_{redox}$ ) и описывается законом Аррениуса [1].

$$Q_{redox} = Q_0 \cdot \exp^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (2)$$

где:  $Q_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – константа;  $T$  – температура.



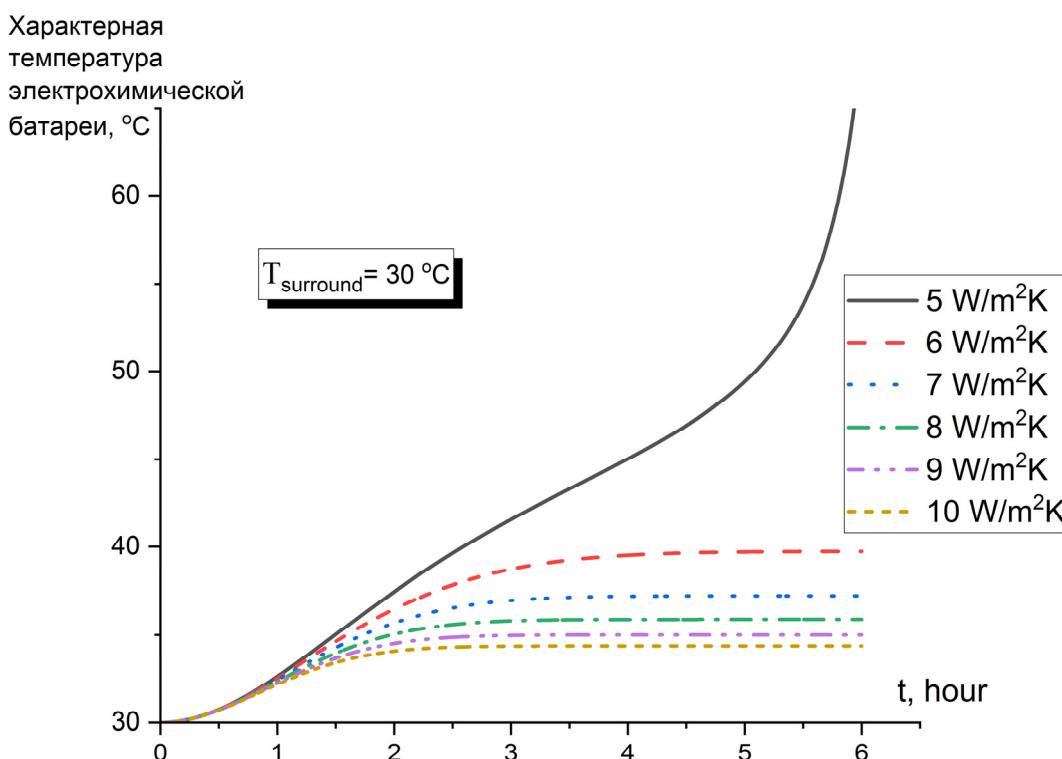
**Рисунок.1** Характерная кривая теплового разгона электрохимических источников тока (представление адаптировано на основе экспериментальных данных [4]).

В общем виде суммарное тепловыделение электрохимических источников тока ( $Q_{battery}$ ) можно определить, как [21]:

$$Q_{battery} = Q_{Joule} + Q_{redox}. \quad (3)$$

Математическая и физическая постановки задачи анализа влияния экзотермических электродных химических реакций на характерные температуры химического источника тока аналогичны [1].

**Результаты численного анализа и обсуждение.** В условиях снижения интенсивности теплообмена аккумуляторной ячейки с внешней средой аккумуляторной сборки в диапазоне изменения значений коэффициентов естественной конвекции (при фиксированном значении  $T_{surround}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) от  $5\text{ Vt}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  до  $10\text{ Vt}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  имеет место соответствующий рост температуры аккумуляторной ячейки системы хранения электрической энергии. При этом при  $\alpha=(6-10)\text{ Vt}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  значения температур аккумуляторной ячейки находятся в пределах от  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Превышение максимально допустимой температуры ( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) электрохимической батареи (тепловой разгон батареи) происходит при значении  $\alpha=5\text{ Vt}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  и времени работы аккумуляторной ячейки более 5 ч.



**Рисунок 2.** Зависимости температуры аккумуляторной ячейки системы хранения электроэнергии от времени при разной интенсивности естественной конвекции с учетом экзотермической химической реакции и Джоулем нагрева при  $T_{surround}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Анализ влияния выделяющейся при электрохимических реакциях теплоты на тепловой режим базовой ячейки аккумуляторной сборки показал, что этот процесс может оказывать существенное влияние на температуры базовой ячейки. Но для достоверного прогноза степени этого влияния необходимы данные по кинетическим параметрам рассматриваемых реакций и их тепловых эффектах. Поэтому при анализе тепловых режимов электрохимических систем хранения электрической энергии необходимы сведения о кинетических параметрах и тепловых эффектах реакций в диапазоне температур от 20 до 50-70  $^{\circ}\text{C}$ . Верхняя граница этого диапазона Т должна соответствовать предельно допустимым для конкретных СХЭ температурам.

### Список литературы

1. Kuznetsov G.V., Kravchenko E.V. Influence of the air gap between two cells of the storage battery on the thermal conditions of its operation: Numerical analysis and reliability assessment. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2023 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117688>.



УДК 541.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $\text{LiClO}_4$ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА (КРС)

З.Ю. Кубатаев\*, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, АЦКП ИФ, Махачкала, Россия

\*e-mail: kzu-05@ya.ru

В последнее время гетерогенные системы становятся важными объектами научных исследований. Твердые композиционные электролиты (ТКЭ) - это особый тип электролитов, который состоит из твердой матрицы и включает в себя ионы проводимости. Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах путем изменения типа и концентрации гетерогенной добавки эти материалы обладают уникальными свойствами, которые делают их перспективными для применения в различных областях, таких как электрохимические устройства, аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы и другие.

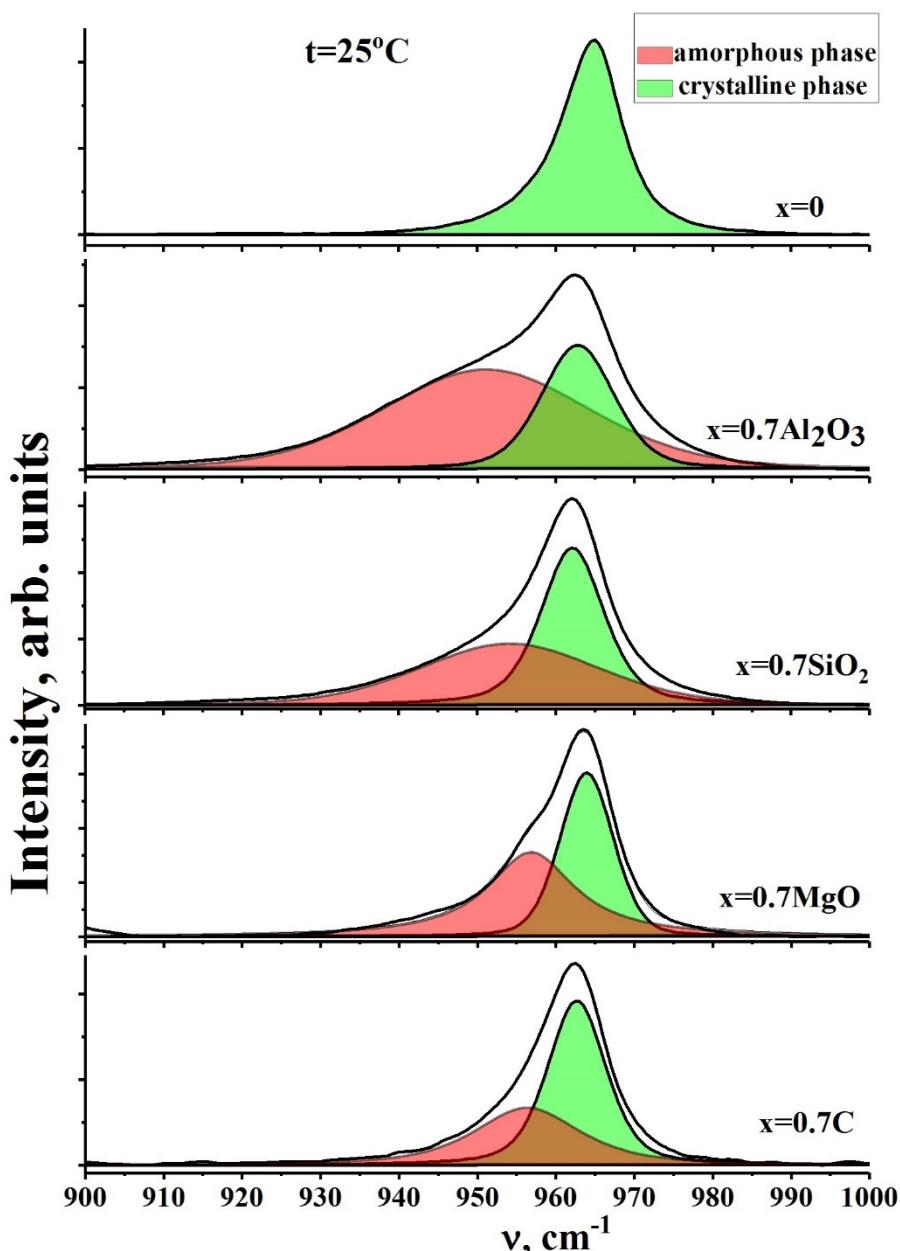
Методы колебательной спектроскопии являются наиболее информативными в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах подобных композитов.

Изучение структурно-динамических свойств ТКЭ позволяет понять и оптимизировать их поведение в различных условиях эксплуатации, что является ключевым аспектом при разработке и применении ТКЭ в различных электрохимических устройствах.

Целью настоящей работы является спектроскопическое исследование твердых композиционных электролитов на основе  $\text{LiClO}_4$  допированных наноразмерными порошками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и С) для получения данных о структурных особенностях при различных фазовых состояниях.

В качестве наполнителей были выбраны порошки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, «ABCR») с величиной удельной поверхности  $120 \text{ m}^2/\text{г}$  и средним размером частиц 15-20 нм,  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью  $400 \text{ m}^2/\text{г}$  и средним размером частиц 15 нм, нанокристаллический  $\text{MgO}$  с удельной поверхностью  $209 \text{ m}^2/\text{г}$  и наноалмаз С с удельной поверхностью  $294 \text{ m}^2/\text{г}$  и размером частиц 8.2 нм, которые также предварительно прокаливались при температуре  $500^\circ\text{C}$  для дегидратации поверхности.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) индивидуальной соли и композиционных систем использовали конфокальный КР микроскоп Senterra при лазерном возбуждении на  $\lambda = 532 \text{ nm}$  и мощностью лазера 20 мВт. Спектральный диапазон  $75\text{--}1530 \text{ cm}^{-1}$ , используемый объектив микроскопа – 10x; число сканов – 20.



**Рисунок 1.** Спектры КРС композитов  $0.3\text{LiClO}_4 + 0.7\text{R}$  (где  $\text{R} = \text{Al}_2\text{O}_3; \text{SiO}_2; \text{MgO}$  и  $\text{C}$ (наноалмаз)) снятых при  $T = 25^\circ\text{C}$  в области полносимметричного колебания  $\nu_1 \sim 963 \text{ см}^{-1}$  перхлорат иона.

При сравнении спектров КРС снятых при комнатной температуре чистого перхлората лития и композитов  $0.3\text{LiClO}_4 + 0.7\text{R}$  (где  $\text{R} = \text{Al}_2\text{O}_3; \text{SiO}_2; \text{MgO}$  и  $\text{C}$  (наноалмаз)) мы видим, что полоса  $\nu_1(\text{LiClO}_4)$  принимает сложную форму [1].

То есть обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при  $\nu_1 \sim 954 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям  $\text{ClO}_4^-$ , локализованным в приповерхностной области наночастиц [2]. Большое значение полуширины дополнительной компоненты говорит нам, что эта компонента может быть отнесена к аморфной фазе образующаяся межфазной области соль-оксид [1].



*Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного  
пользования ДНЦ РАН и при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-  
00202.*

### **Список литературы**

1. Kubataev Z.Yu., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. V. 87, No. S1. P. S21-S28.
2. Kubataev Z. Yu., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh. [et al.] // Electrochemical Materials and Technologies. 2024. V. 3, No. 1. P. 20243030.



УДК 544.653

## АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ю.О. Кудряшова<sup>1\*</sup>, И.М. Гаврилин<sup>1</sup>, Е.В. Ковтушенко<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: Yulia.kudryashova@mail.ru

Переход к зеленой энергетике, направленный на снижение негативного воздействия на климат и окружающую среду, неизбежно влечет за собой необходимость в выработке больших объемов электрической энергии. Переход от ископаемых видов топлива, таких как нефть, уголь и газ к возобновляемым источникам тока является приоритетной задачей человечества. Химическим источникам тока уделяется все больше внимания, поскольку невозможно представить жизнь современно человека без использования портативной электроники (смартфон, ноутбук, умные наручные часы, отслеживающие биологические процессы пользователя и т.д.). Работоспособность космической отрасли, а также стремительно развивающегося электротранспорта так же обеспечивают накопители электроэнергии.

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее популярными химическими источниками тока. Они обладают высокой энергетической плотностью, отсутствием эффекта памяти, способностью быстрой зарядки, длительным сроком службы и, конечно, они экологичны.

Для удовлетворения растущего спроса на литий-ионные аккумуляторы, помимо расширения производственных мощностей, необходимо разрабатывать новые технологии производства аккумуляторов, а именно создавать новые высокоеемкие материалы для положительных (катодных) и отрицательных (анодных) материалов, а также разрабатывать альтернативные электрохимические системы хранения электрической энергии.

В последние годы ведется активное развитие натрий-ионных аккумуляторов, хотя изобретены они были еще в начале 2000-х годов. Принцип их действия аналогичен работе литий-ионных аккумуляторов и различается лишь составом электродных материалов и электролитом. Удельные характеристики натрий-ионных аккумуляторов немного уступают литий-ионным аккумуляторам, поэтому их применение нацелено на обеспечение электроэнергией маломощных потребителей, например, для подключения систем аварийного освещения или электросамокатов.

Германий (Ge) является материалом, который может быть использован в качестве анодов как литий- так и натрий-ионных аккумуляторов. Ge обладает высокой электронной проводимостью, низкой плотностью и относительно низкой стоимостью. Для улучшения электрохимических характеристик

германий используется в наноструктурированном виде – это позволяет увеличить активную площадь поверхности с образованием микропор.

Анодные материалы на основе наноструктурированного германия в натрий-ионных аккумуляторах могут успешно конкурировать с твердым углеродом [1], при обратимом внедрение/экстракции натрия их удельная емкость составила около 590 мАч/г, что вдвое больше емкости твердого углерода.

Наноструктуры германия были получены методом электролиза водного раствора из  $\text{GeO}_2$  с использованием титановой подложки, на которой были произведены затравки In выступающие в роли центров кристаллизации. Германиевый анод представлял собой массив кристаллических нанопроволок диаметром около 20 нм [1].

Гальваностатические исследования германиевых электродов в стандартной электрохимической ячейке в электролитах 1M  $\text{LiClO}_4$  в смеси растворителей пропиленкарбонат (ПК) – диметоксиэтан (ДМЭ) (1:1) и 1 M  $\text{NaClO}_4$  в смеси растворителей этиленкарбонат (ЭК) – пропиленкарбонат (ПК) (1:1) показали, что добавка 2 масс. % винилиденкарбоната приводит к существенному снижению потерь необратимой емкости на первом формировочном цикле и увеличению стабильности при циклировании на протяжении 80 циклов, что показано на рис.1.

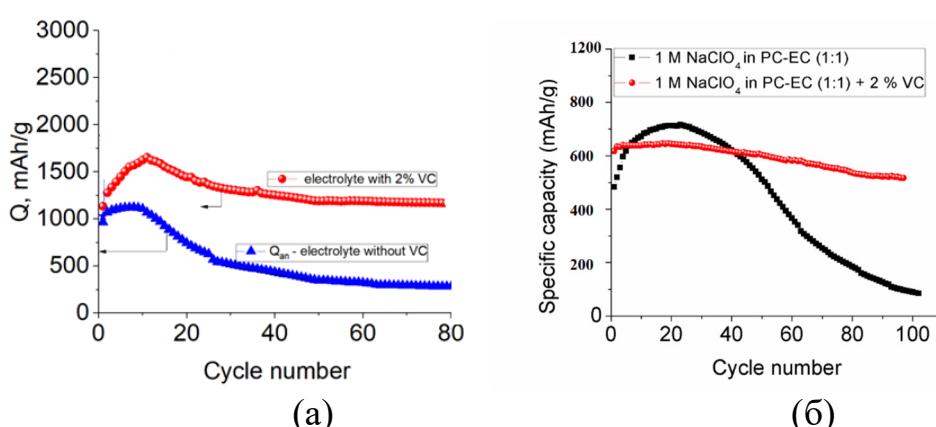


Рисунок 1. Зарядно-разрядные кривые германиевого анода с литиевым (а) и натриевым (б) противоэлектродом в разных электролитах.

Изготовленные в лаборатории макеты литий- и натрий-ионных аккумуляторов со среднем напряжением около 3 и 2 В соответственно, содержали один положительный и один отрицательный электрод, разделенные сепаратором. Площадь поверхности каждого электрода составляла 6  $\text{cm}^2$ . Удельная разрядная энергия литий-ионного аккумулятора системы  $\text{Ge} - \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  составила 380 Втч/кг [2], а удельная разрядная энергия натрий-ионного аккумулятора системы  $\text{Ge} - \text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  составила 150 Втч/кг.



Таким образом синтезированные катодные и анодные материалы и влияние добавок на электрохимические свойства электродных материалов приводят к их значительному улучшению характеристик при длительном циклировании, обеспечивая стабильную работу электрохимических систем накопления энергии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-79-10312,  
<https://rscf.ru/en/project/20-79-10312/>*

## Список литературы

1. Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Yu., Kulova T.L., Kuz'mina A.A., Skundin, A.M. // Mendeleev Commun. 2018. 28. P. 659-660.
2. Kulova, Tatiana L., Ilya M. Gavrilin, Yulia O. Kudryashova, and Alexander M. Skundin. Mendeleev Communications. 2020. V. 30. № 6. P. 775–776.



УДК 621.357

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ СПЛАВОВ ВАНАДИЙ-ТИТАН ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия  
[s.kuznetsov@ksc.ru](mailto:s.kuznetsov@ksc.ru)

Водородная энергетика невозможна без решения проблемы эффективного хранения водорода как топлива. Хранение водорода в твердом состоянии за счет взаимодействия с металлами и сплавами с образованием гидридов металлов является перспективным методом. Действительно, этот тип хранения показал большую волюметрическую эффективность, чем хранение водорода в жидком или газообразном состоянии в форме чистого элемента.

Металлический ванадий—один из немногих элементов, который поглощает водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. Перспективными для хранения водорода являются сплавы ванадия с титаном. Одной из практических проблем получения титановых сплавов является высокая стоимость их изготовления. Титан получают металлотермическим восстановлением тетрахлорида титана, остальные металлы восстановлением их оксидов. Затем металлы смешивают, выплавляют при высокой температуре в виде слитков, сплав гомогенизируют длительное время при определенной температуре, переводят в порошок нужного гранулометрического состава и, наконец, активируют в потоке сухого водорода.

Многопередельность процесса получения сплавов, наличие отходов и большие затраты энергии делают актуальным поиск других подходов для производства сплавов для хранения водорода. В последнее время для производства сплавов титана успешно используется механическое легирование.

Известно, что свойства сплавов в значительной степени зависят от их состава и гомогенности, в то же время, при производстве соединений титана традиционными металлургическими методами трудно получить сплавы с постоянным соотношением компонентов, не говоря уж о получении сплавов строго стехиометрического состава.

Этот недостаток может быть преодолен при использовании электрохимических методов формирования сплавов с использованием расплавленных солей.

Использование электролита, содержащего  $K_2TiF_6$ , позволяет получить соли ванадия *in situ* и при использовании растворимого анода из ванадия синтезировать сплавы V-Ti в одну стадию при существенном уменьшении энергетических затрат.

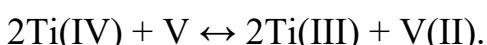


Электродные процессы изучались методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» и пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировали от 0.050 до 2.0 В·с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировали на платиновом электроде диаметром 1 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода (СУ-2000) и, наоборот, если рабочим электродом был стеклоуглерод, то квази-электродом сравнения служила плата.

Начальная катодная плотность тока составляла 0.3-1.5 А·см<sup>-2</sup>, температура электролиза варьировалась в пределах 973-1073 К. Анодным материалом служил металлический ванадий в виде порошка марки ВЭЛ-II, а материалом катода являлся пруток металлического молибдена диаметром 6 мм.

Гранулометрический состав порошков изучали по металлографическим шлифам с помощью системы автоматического анализатора изображения Thixomet для панорамных исследований микроструктуры материалов. Пробу для шлифов приготавливали методом квартования. Шлифование начинали в водных порошках с постепенным снижением размера абразива с 40 до 5 (по ГОСТ 6458-82), полировку проводили на алмазной пасте 2/1 (ГОСТ 9206-80). В качестве характеристики размера кристаллов был выбран параметр – максимальный размер диаметра кристалла.

Исследованы электродные процессы в расплаве NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, находящемся в контакте с металлическим ванадием. С использованием метода линейной вольтамперометрии [1, 2] определена константа равновесия реакции:



Установлено, что равновесие реакции нацело сдвинуто в правую сторону. Методом стационарной вольтамперометрии определена зависимость предельной диффузионной плотности тока комплексов V(II) от концентрации ванадия в расплаве NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и температуры. Показано, что при использовании катодной плотности тока выше предельной диффузионной разряда комплексов ванадия на электроде формируются ванадий-титановые сплавы [3]. Анализ рентгенограмм катодных осадков как металлического ванадия, так и ванадий-титановых сплавов показал, что в процессе водной отмычки осадков от электролита наблюдается наводораживание с образованием гидридов состава V<sub>2</sub>H.

Было изучено влияние катодной плотности тока на размер кристаллов сплавов ванадия с титаном и установлено увеличение размера кристаллов с повышением катодной плотности тока.



### Список литературы

1. Кузнецов С.А., Поляков Е.Г., Стангрил П.Т. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. С. 653-656.
2. Кузнецов С.А. Электрохимические исследования химических реакций в солевых расплавах. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2023.
3. Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2012. V. 50(11). P. 181-190.



УДК 669.715+ 669.85/.86

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИГАТУР С НЕОДИМОМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

К.В. Максимцев<sup>1\*</sup>, И.Б. Половов<sup>1</sup>, А.В. Крылосов<sup>1</sup>, О.И. Ребрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

\*e-mail: k.v.maksimtsev@urfu.ru

Алюминиевые сплавы получили широкое применение в авиатехнике и аэрокосмической промышленности благодаря комплексу механических, физических и коррозионных свойств.

Лигатуры на основе алюминия, содержащие РЗМ, широко используются для производства легких алюминиевых сплавов с целью улучшения их механических характеристик. Традиционным способом приготовления подобных композиций является прямое сплавление индивидуальных редкоземельных металлов и алюминия. Для предотвращения окисления металлов плавку ведут в инертной атмосфере или под защитой солевого флюса при температуре, значительно превышающей температуру плавления алюминия, что вследствие интенсивного испарения последнего осложняет получение составов лигатур регламентированного состава. Кроме того, высокая стоимость легирующего редкоземельного металла высокой чистоты определяет значительную стоимость изготавливаемой готовой продукции [1-4].

В качестве альтернативного варианта производства неодим-содержащих лигатур на основе алюминия в настоящей работе предложен способ их синтеза в ходе алюмотермического восстановления фторида неодима в среде фтористых солей щелочных металлов. Предложенный способ позволяет максимально упростить организацию процесса, минимизировать затраты и трудоемкость передела получения лигатур, при этом одновременно обеспечив неизменность качества конечного продукта.

В рамках настоящей работы проведен полный цикл исследований, начиная с термодинамического обоснования возможности протекания обменной реакции в системе между фторидом неодима и металлическим алюминием. На следующем этапе осуществлен синтез лигатур «алюминий-неодим» методом алюмотермического восстановления при варьировании условий проведения процесса (температуры, содержания легирующего компонента в реагенте, соли, др.) Также нами изучены основные физические свойства полученных образцов лигатуры алюминий-неодим, химический и фазовый состав лигатуры, а также микроструктура материалов, синтезированных в различных условиях.

Показано, что разработанный и примененный в настоящем исследовании метод синтеза лигатур, основанный на обменной реакции между металлическим алюминием и фторидами РЗМ, позволяет получить лигатуры требуемого состава



и однородной микроструктуры, что дает возможность эффективно использовать синтезируемый продукт при производстве легких сплавов на основе алюминия для авиакосмической и ракетостроительной отрасли.

## Список литературы

7. Gao M.C., Necip Ünlü, Shiflet G.J., Mihalkovic M.// Metallurgical And Materials Transactions A. 2005. V. 36A. P. 3269–3279.
8. Baoan Sun, Xiufang Bian, Jing Hu, Tan Mao, Yane Zhang // Materials Characterization. 2008. V. 59. P. 820-823.
9. Sarkara J., Saimotob S, Mathewa B., Gilmana P.S. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 479 P. 719-725.
10. Okamoto H. // Phase Equilib. Diffus. 2016. V. 37. P. 350–362.



УДК 541.13

## СООТНОШЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ ОКСИДОВ

А.Е. Медведева\*, М.М. Клименко, А.А. Курлыкин,

Ю.А. Политов, Е.В. Махонина

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: anna.ev.medvedeva@gmail.com

Обогащенные литием слоистые оксиды (LR оксиды) – материалы, в последние годы, претендовавшие на звание одних из самых перспективных катодных материалов литий-ионного аккумулятора за счет сочетания высоких значений рабочего напряжения (до 4.8 В) и удельной разрядной емкости (~ 250 мАч/г). Высокие показатели достигаются за счет содержания в структуре большего количества лития, по сравнению с традиционными слоистыми оксидами типа  $\text{LiMO}_2$  (M – Ni, Co, Mn), а дополнительная емкость образуется в результате редокс процесса кислорода. Сложную структуру LR оксидов рассматривают и как твердый раствор  $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})(1-x)/3\text{O}_2$  и как состоящую из двух фаз  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ . На сегодняшний день LR оксиды не вышли за пределы лабораторных исследований из-за непреодоленных до сих пор недостатков, связанных с изменениями структуры, которое происходит в процессе циклирования, и приводящих к резкому падению электрохимических показателей.

Методом соосаждения карбонатов переходных металлов (ПМ) с последующим твердофазным синтезом с источником лития были синтезированы несколько составов LR оксидов, в которых исследовалось различное соотношение ПМ в фазе  $\text{LiMO}_2$ , и влияние соотношений фаз  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMO}_2$  на их конечные электрохимические свойства. Серия образцов LR35 с соотношением фаз 0.35/0.65 содержит составы:  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.277}\text{Mn}_{0.574}\text{O}_2$  (LR35-1),  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.332}\text{Mn}_{0.519}\text{O}_{1.95}$  (LR35-2),  $\text{Li}_{1.149}\text{Ni}_{0.221}\text{Mn}_{0.519}\text{Co}_{0.111}\text{O}_2$  (LR35-3), а серия образцов LR50 (0.50/0.50) включает следующие составы:  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_{2.13}$  (LR50-1),  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_{2.09}$  (LR50-2),  $\text{Li}_{1.28}\text{Ni}_{0.26}\text{Mn}_{0.51}\text{Co}_{0.09}\text{O}_{2.09}$  (LR50-3).

Соотношение ПМ оказывает значительное влияние на электрохимические свойства катодных материалов на основе LR оксидов. Предварительные результаты электрохимических испытаний показали, что разрядная емкость возрастает с увеличением содержанием Mn в образцах. Вместе с тем, при одинаковом содержании Mn в оксидах, большую емкость показал образец с Со в его составе, однако при увеличении скорости циклирования этот образец циклируется хуже (см. Таблицу 1).



**Таблица 1.** Значения удельной разрядной емкости и остаточная емкость в процентах после циклирования.

Образец	$Q_{раз.}$	$Q_{раз.}$	$Q$	$Q_{раз.}$	$Q_{раз.}$	$Q_{ост, \%}$
	1 цикл / 0.1C	40 цикл / 0.1C	ост, % 0.1C	1 цикл / 0.5C	40 цикл / 0.5C	0.5C
LR35-1	253.4	238.3	94.1	207.8	182.1	87.6
LR35-2	224.2	205.9	91.9	201.0	179.1	89.1
LR35-3	251.3	246.1	98.0	225.0	182.2	81.0
LR50-1	264.8	246.4	93.8	231.4	221.2	95.6
LR50-2	237.2	245.4*	~100	201.1	205.93	~100
LR50-3	220.6	224.7**	~100	186.2	176.36	93.63

\* значение удельной разрядной емкости после 14 циклов

\*\* значение удельной разрядной емкости после 34 циклов

В данном исследовании была сделана попытка более точного описания трансформаций структур бескобальтовых и содержащих кобальт составов обогащенных литием оксидов, происходящих в процессе формирования материалов (постепенное поднятие напряжение на начальных циклах при малом токе) и при длительном циклировании. Для этого были проанализированы кривые  $dQ/dV$  на различных циклах, а также использованы методы РФА (исходный катодный материал, катод после завершения циклирования), в том числе *in situ* на начальных циклах. Применение совокупности методов позволило отследить превращения исходной слоистой фазы, происходящие в процессе циклирования и оказывающие влияние на электрохимическое поведение LR оксидов. Исключение кобальта из состава позволило определить вклады никеля и марганца в электрохимическую емкость материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*



УДК 544.6

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

С.П. Джавадова, В.А. Меджидзаде\*, С.Ф. Джафарова, А.Ш. Алиев, Д.Б. Тагиев

Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева, Баку, Азербайджан

\*e-mail: vuska\_80@mail.ru

Селенид - висмута ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) - это полупроводниковое соединение, обладающее рядом интересных физических свойств, таких как высокая подвижность носителей заряда и наличие поверхностных состояний, которые могут быть полезными для различных приложений в электронике и фотонике. Например, его поверхностные состояния могут использоваться в квантовых вычислениях и создании новых типов электронных устройств. Кроме того, селенид висмута также привлекает внимание в области термоэлектрики, где его свойства могут быть использованы для преобразования тепловой энергии в электрическую [1-2].

Цель работы состоит в изучении электрических свойств тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Для изучения температурной зависимости электропроводности этих пленок при интервале температур 300 - 458К, измерены сопротивление полученных образцов на Ni электродах.

В изученном интервале температур наблюдаются два прямолинейных участка с различными наклонами. Такая зависимость характерна для полупроводников с примесной проводимостью. Одна из линий соответствует температурному интервалу 300-353К, где электропроводность полупроводника определяется в основном примесной удельной электропроводностью, т.е. концентрацией и подвижностью основных носителей заряда. При температурах выше 353 К, примесные центры можно считать полностью ионизированными и за счет этого, происходит переход примесной проводимости в собственную.

По формуле  $E_g = 2ktg\alpha$ , используя температурную зависимость электропроводности для тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  вычислена ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ). Для собственной проводимости тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $E_g = 0.25$  эВ, а для примесной проводимости  $E_g = 0.08$  эВ. На основе полученных значений  $E_g$  по формуле  $B = Eg/k$  вычислен коэффициент температурной чувствительности. А, по найденному значению B, используя формулу  $\alpha = B/T^2$  при выбранных температурах вычислены температурные коэффициенты электросопротивления ( $\alpha$ ).



### Список литературы

1. Haimer Ch. E., Lghazi Y., Bahar J., Youbi B., Himi M.A., Aynaou A., Bimaghra I. // J. Electroanal. Chem., 2022. 925. 116906
2. Javadova S.P., Majidzade V.A., Aliyev A.Sh., Azizova A.N., Tagiyev D.B. // J. Electrochem. Sci. Eng. 2021. 11(1). P. 51–58. <https://doi.org/10.5599/jese.914>



УДК 621.355.9

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВАНАДИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОБОЧНОГО ИОННОГО ТРАНСПОРТА И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДИСБАЛАНСА ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

А.Р. Перекатов\*, Р.Д. Пичугов

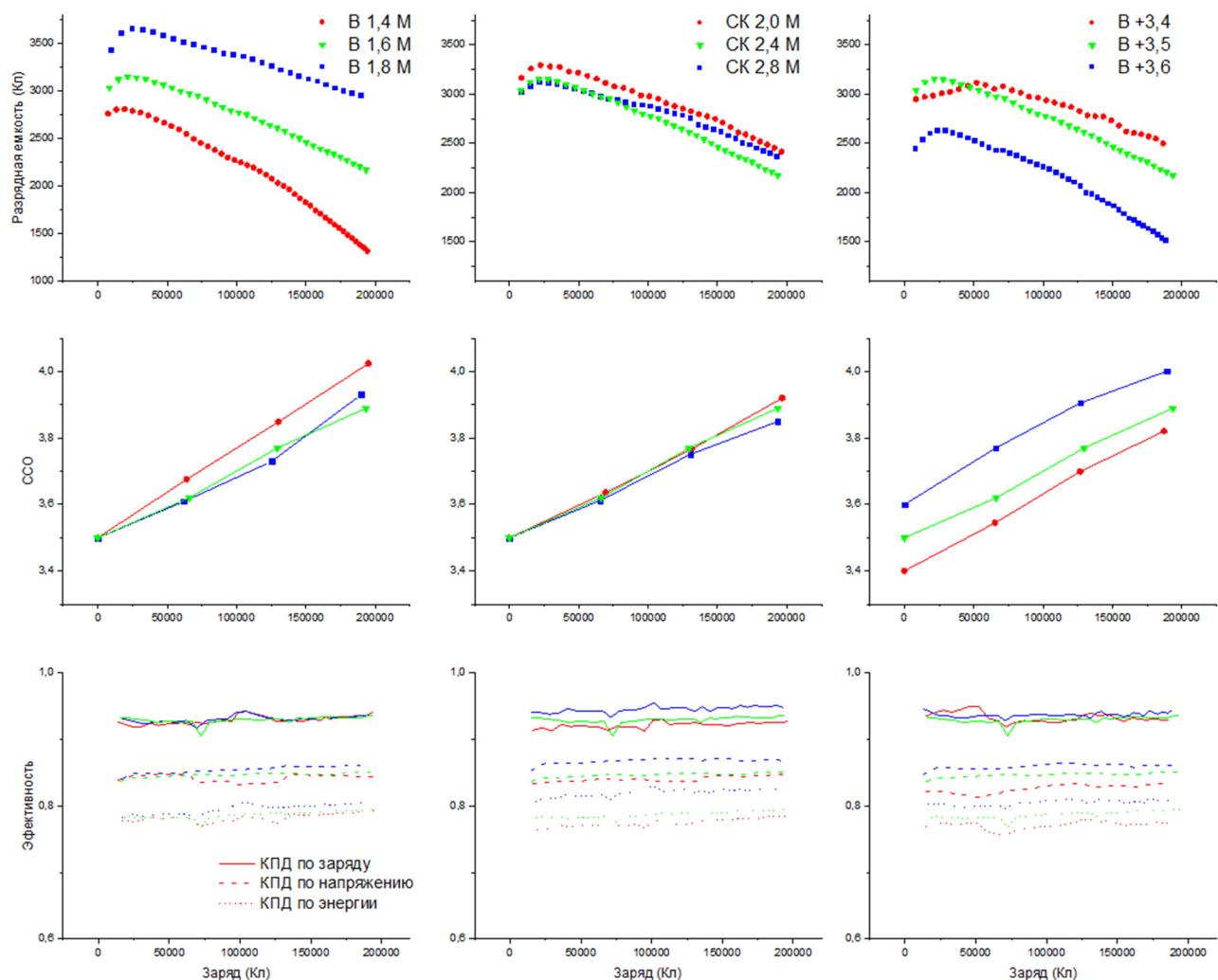
Российских химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: antonpere00@yandex.ru

С увеличением доли использования альтернативной энергетики возрос спрос и на стационарные системы хранения и преобразования энергии, способные сглаживать недостатки нерегулярного производства и потребления электроэнергии. Одной из наиболее перспективных технологий накопления энергии являются ванадиевые проточны редокс-батареи (ВПРБ). Несмотря на то, что потенциальный срок службы ВПРБ измеряется десятками лет, разрядная емкость таких батарей со временем начинает постепенно снижаться [1]. Выделяют несколько основных причин потери разрядной емкости, одна из которых, дисбаланс ионов ванадия между электролитами, обусловленный кроссовером ионов ванадия и воды через мембрану. Другой причиной являются побочные реакции выделения кислорода и водорода, что отражается на изменении степеней окисления электролитов и, как следствие, возникновении дисбаланса их доступной емкости. Исследование описанных процессов и разработка способов минимизации их влияния на разрядную емкость имеют большое значение при проектировании промышленных ВПРБ.

Работа направлена на изучение тенденций изменения разрядной емкости и дисбаланса электролитов в зависимости от их состава. Составы попарно различаются по трем показателям: концентрациям ванадия, концентрациям серной кислоты и средними степенями окисления ванадия. С помощью *in situ* кулонометрических датчиков в процессе циклических заряд-разрядных испытаний на ячейках ВПРБ регистрировали степень окисления и концентрацию ионов ванадия в обеих полужеячейках. Регистрируя изменение объема положительного (посолита) и отрицательного (неголита) электролита ВПРБ, рассчитывали интегральный поток ионов ванадия через ионселективную мембрану. По результатам циклических заряд-разрядных испытаний в режиме постоянного тока плотностью 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , рассчитаны основные эксплуатационные характеристики ВПРБ для электролитов разного состава.

# Функциональные материалы и электрохимические устройства для распределенной энергетики



**Рисунок 1.** Изменение разрядной емкости (верхний ряд), ССО (центральный ряд) и эффективностей (нижний ряд) в ходе циклирования в зависимости от концентраций ванадия, концентраций серной кислоты и средних степеней окисления ванадия.

В результате показано, что увеличение концентрации ванадия в электролите снижает селективность ионного переноса и приводит к увеличению кроссовера ионов ванадия из неголита в посолит. Увеличение концентрации серной кислоты с 2.4 М до 2.8 М повышает эффективность батареи по напряжению, заряду и энергии, снижает кроссовер ванадия в неголит и интенсивность окислительного дисбаланса. Рост скорости окислительного дисбаланса и интенсивности кроссовера существенно сказывается на величину падения емкости: так для состава 2.4 М и 2.8 М скорость падения емкости отличается на 24%. Изменение начальной величины средней степени окисления ванадия в электролите существенно влияет на производительность батареи и интенсивность кроссовера. Повышение средней степени окисления снижает интенсивность



реакции выделения водорода, но ограничивает ресурс батареи на длительном масштабе времени.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30029 (ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/21-73-30029/>).*

## Список литературы

1. Rodby K.E. Carney T.J., Ashraf Gandomi Y., Barton J.L., Darling R.M., Brushett F.R. // J. Power Sources. 2020. V. 460. P. 227958.



УДК 541.13

## **КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ДИНАМИКА В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ**

**К.Ш. Рабаданов\*, М.М. Гафуров, З.Ю. Кубатаев, А.М. Амиров**

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: rksh83@mail.ru

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Например, при получении электролизом многих активных металлов, в том числе редкоземельных, в качестве электролитов в высокотемпературных химических источниках тока, для синтеза нанопрошков и выделения многих функциональных материалов, в качестве теплоаккумулирующих материалов, для переработки отработавшего ядерного топлива с помощью расплавленных солей и т. д. [1-3]. Эвтектики нитратных солевых смесей используются в солнечной энергетике [4-5]. Нитраты и перхлораты щелочных металлов используются также для синтеза твердых композитных электролитов состава «соль-оксид» [6]. Известно, что ионная проводимость в солевых системах может быть индуцирована как подвижными катионами, так и анионами. Хотя проводимость в системах аккумулирования энергии, как правило, обусловлена движением катионов металла, тем не менее, информация о подвижности анионной подсистемы может оказаться крайне важной для поиска путей повышения катионной проводимости электролитной системы. Дело в том, что наиболее сильные межчастичные взаимодействия в твердых электролитах связаны с кулоновскими анион-катионными взаимодействиями. Они приводят к образованию контактных ионных пар, неспособных к переносу заряда, или малоподвижных ион-ассоциированных комплексов. В этой связи исследования тройных солевых систем с различными анионами в определенной степени проливают свет на динамические особенности анионных подсистем и способствуют поиску путей повышения катионной подвижности в многокомпонентных твердых электролитах.

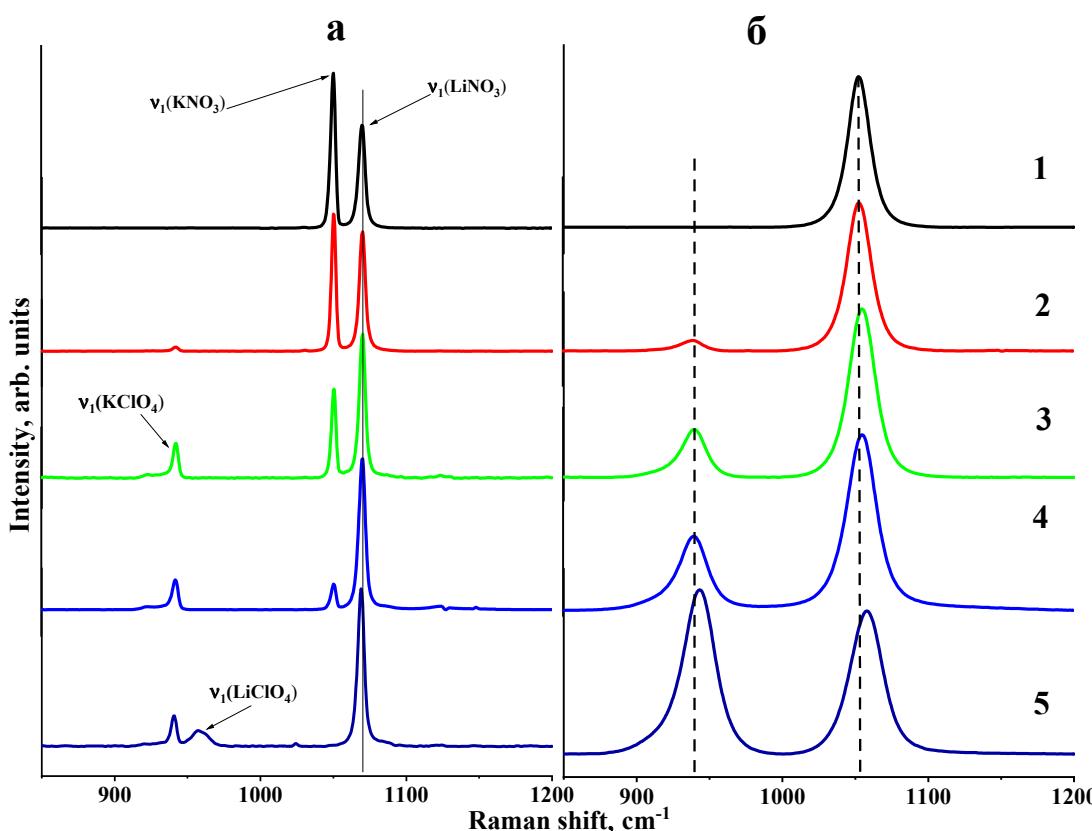
Системы, содержащие различные ионы, изучены гораздо меньше, и потому исследования многокомпонентных солевых систем представляют значительный интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения. Вместе с тем имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена в так называемых взаимных системах приводит к целому ряду существенных особенностей. В свете сказанного представляют интерес исследования многокомпонентных солевых систем, содержащих различные анионы.

В качестве объекта данного исследования была выбрана нитратная эвтектика  $0.42\text{LiNO}_3-0.58\text{KNO}_3$  с добавками  $\text{LiClO}_4$ .

Физико-химические свойства системы во многом определяются строением и характером поведения анионов системы. Для более полной интерпретации эффектов добавок перхлората лития на структуру эвтектики  $\text{LiKNO}_3$  были исследованы спектры комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном КР-микроскопе Senterra («Bruker», Германия). Измерения КРС-спектров проводились от комнатной температуры до 350 °C на сконструированной нами термоприставке для конфокального спектрометра [30] с лазерным возбуждением ( $\lambda=532$  нм и мощностью 20 мВт), спектральный диапазон измерения 50-1500  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 3-5  $\text{cm}^{-1}$ , время интегрирования каждого скана 20 с. Образцы запаивались в ампулы из пирекса, предварительно откачивав из них воздух и влагу с помощью вакуумного насоса при температуре 373 K.

Молекулярные ионы имеют внутренние степени свободы, которым соответствуют свои собственные колебания и которые отражаются на спектрах комбинационного рассеяния света. Это можно использовать в качестве индикатора, позволяющего фиксировать межчастичные взаимодействия и изменения в структуре в зависимости от температуры, концентрации различных добавок и т.д.



**Рисунок 1.** Спектры комбинационного рассеяния системы  $(1-x)(\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3)-x\text{LiClO}_4$  в твердом (а) и расплавленном состоянии (б) при концентрациях: 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0.1$ ; 3)  $x = 0.2$ , 4)  $x = 0.3$ , 5)  $x = 0.5$ , в области колебаний  $v_1(A_1^{\perp})$  нитрат и перхлорат ионов



Как видно из рисунка, в твердом состоянии значения частоты  $\nu_1$  нитрат иона ( $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$ ) не зависят от содержания перхлората. Для расплавов наблюдается концентрационное изменение значений частоты полносимметричных валентных колебаний  $\nu_1(\text{NO}_3)$ . При концентрации  $x = 0.5$  значение  $\nu_1(\text{NO}_3)$  увеличилось на  $5 \text{ см}^{-1}$  при одной и той же температуре. Смещения частот в спектрах комбинационного рассеяния солевых расплавов указывают на изменения межмолекулярного взаимодействия при изменении состава и температуры. Рост значений частоты  $\nu_1$  и интенсивности означает усиление взаимодействия ионов лития с нитрат ионом смеси.

*Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Института физики ДФИЦ РАН.*

## Список литературы

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. Думка, 1988.
2. Dolan T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy – Elsevier, 2017. .
3. Degtyarev A. Myasnikov A., Ponomarev L. // Progress in Nuclear Energy. 2015. V. 82. P. 33–36.
4. Roget F., Favotto C., Rogez J. // Solar Energy. 2013. V. 95. P. 155–169.
5. Fang Xu, Juntao Wang, Xiaoming Zhu, Xiaoling Liu. / New Journal of Chemistry. V. 41(18). P. 10376–10382. doi:10.1039/c7nj02051a
6. Gafurov M.M., Rabadanov K.S., Ataev M.B., et al // Spectrochimica Acta. 2021. V. 257. P.119765.



УДК 541.13

## ВЛИЯНИЕ ЗАМОРОЗКИ НА ЁМКОСТЬ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА NMC-ТИПА

К.В. Римский\*, М.К. Исаев, А.В. Колесников

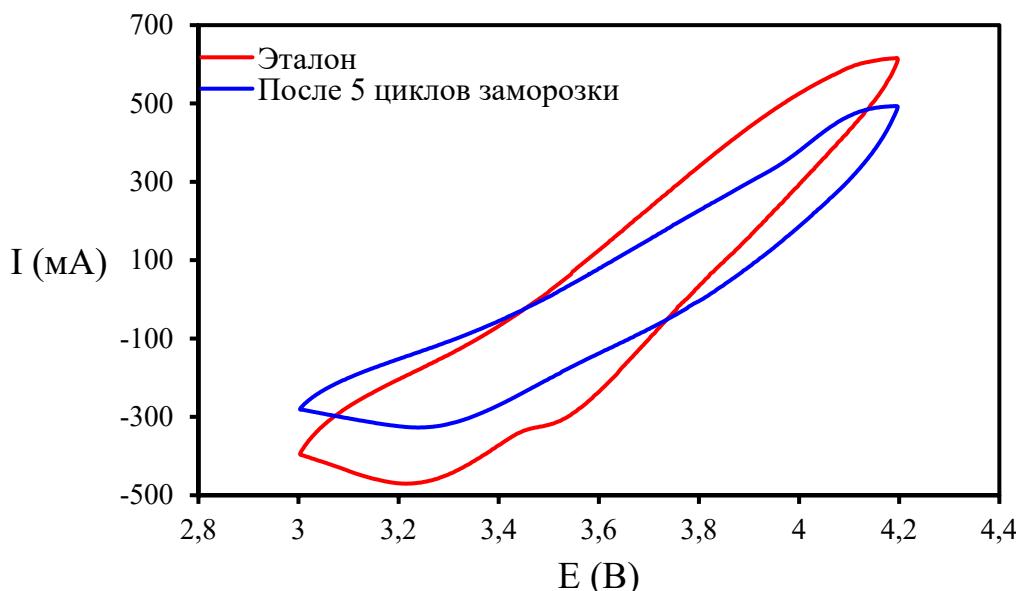
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: KlimentiyRim@yandex.ru

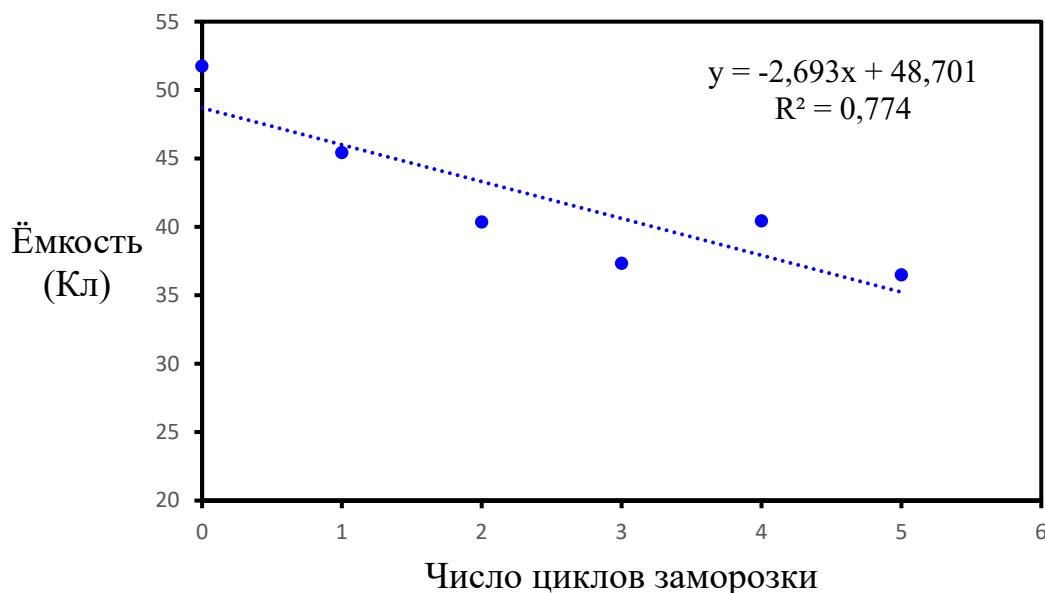
Низкие температуры могут значительно влиять на характеристики аккумуляторов. Испытание гальванического элемента заморозкой является стандартным тестом на определение морозостойкости [1, 2]. В некоторых случаях заморозка может привести к необратимым последствиям в аккумуляторе, например, к снижению рабочей электрохимической ёмкости или отслаиванию электродного материала от токосъёмника, что приводит к увеличению внутреннего сопротивления [3, 4]. В литературе представлено мало данных о воздействии большего числа циклов заморозки на аккумуляторы. В особенности, на перспективные для электромобилей аккумуляторы NMC-типа.

В данной работе объектом исследования является литий-ионный аккумулятор, в котором используется катод NMC-811 и графитовый анод. Электролит представляет собой 1M раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси органических растворителей LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC (1:1). Для заморозки аккумулятора использовали низкотемпературную морозильную камеру LTF-225 компании "ARCTIKO". Заморозку проводили при -50°C в течении 3 часов. Исследование влияния заморозки на ёмкость литий-ионного аккумулятора проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Циклическую развёртку осуществляли в диапазоне потенциала от 3,0 В до 4,2 В. Данный диапазон был определён производителем. Измерения проводили при скоростях сканирования 5, 20, 50, 100 и 1000 мВ/с. Шаг развёртки составлял 0.581 мВ. Обработку данных проводили в программе OriginPro 2021.

Было обнаружено, что при низких скоростях сканирования, псевдоёмкостные процессы в аккумуляторе становятся менее выраженными (Рис. 1). Ёмкость аккумулятора линейно убывает с увеличением числа циклов заморозки при скоростях сканирования 5 мВ/с и 20 мВ/с (Рис. 2). После пяти циклов заморозки ёмкость падает на 30% от исходного значения при низких скоростях сканирования и практически не изменяется при высоких скоростях сканирования.



**Рисунок 1.** Сравнение ЦВА NMC-аккумулятора до заморозки и после 5 циклов заморозки при скорости сканирования 5 мВ/с.



**Рисунок 2.** Изменение ёмкости NMC-аккумулятора в зависимости от числа циклов заморозки при скорости сканирования 20 мВ/с.

### Список литературы

1. Grandjean T. R. B., Groenewald J., Marco J. //Journal of Energy Storage. 2019. V. 21. P. 202-215.
2. Grandjean T. R. B. et al. // 2020 Fifteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER). – IEEE, 2020, P. 1–5.
3. Grandjean T. R. B. et al. //Journal of Energy Storage. 2019. V. 24. P. 100804.
4. Nandini K. et al. //Journal of Energy Storage. 2018. V. 17. P. 409–416.



УДК 544.654.2

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> В ГАЛЬВАНОИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Ю.А. Парасотченко<sup>1,2</sup>, А.В. Сузальцев<sup>1,2\*</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: ustinova.yulia@yandex.ru

Кремний и материалы на его основе находят все большее применение в металлургии, микро- и нано-электронике, солнечной энергетике, а также выступают перспективными материалами анодов литий-ионных источников тока с повышенной удельной емкостью [1]. Расширение областей применения кремния обуславливает необходимость разработки новых энергоэффективных способов его получения. В частности, перспективными являются электролитические способы, которые при сокращении количества стадий и энергопотребления позволяют получать осадки кремния разного размера (от нанотрубок и нанонитей до сплошных осадков толщиной около 1 мм) с требуемой морфологией и содержанием микропримесей [2]. Несмотря на это сохраняется интерес к поиску электролита, обеспечивающего низкую химическую агрессивность и чистоту получаемого кремния. Ранее нами была показана принципиальная возможность электроосаждения кремния в легкоплавком малофторидном расплаве LiCl-KCl-CsCl с добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в диапазоне температур 300-550°C [3].

В данной работе изучено влияние параметров гальваностатического и гальваноимпульсного электролиза расплава LiCl-KCl-CsCl с добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на морфологию осадков кремния на стеклоуглероде.

Электроосаждение кремния проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона в кварцевой реторте, которую размещали в печи сопротивления. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым электролитом размещали на дне кварцевой реторты, которую закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами для термопары и электродов. В качестве рабочего электрода использовали пластины из стеклоуглерода. Противоэлектродом и квазиэлектродом сравнения выступали бруски из поликристаллического кремния чистотой 99,99%. Электролиз проводили с использованием потенциостата-гальваностата AutoLAB 302N и ПО Nova 2.1.5 (The MetrOhm, Нидерланды). Перед электролизом производили кратковременную (5 с) обработку поверхности рабочих электродов анодным импульсом (10 mA/cm<sup>2</sup>) с целью удаления возможных адсорбированных примесей.

Параметры электроосаждения кремния в гальваностатическом и гальваноимпульсном режимах были выбраны на основании ранее выполненных хроновольтамперных и хроноамперных исследований [3]. Электроосаждение



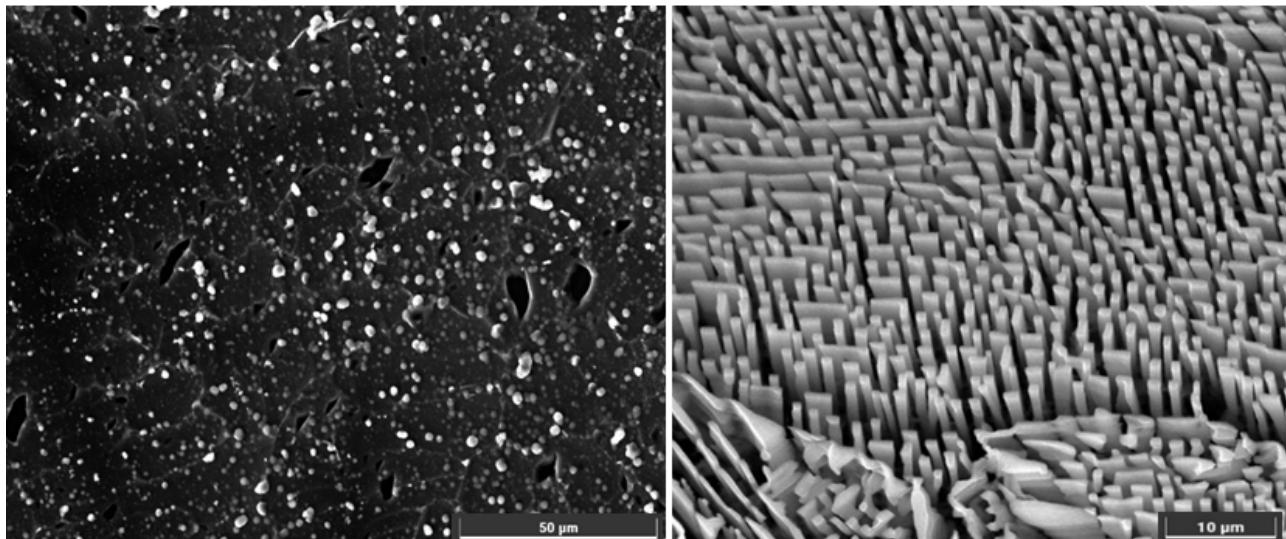
кремния вели при варьировании величины катодной плотности тока (от 3 до 50  $\text{mA}/\text{см}^2$ ) и длительности электролиза (от 30 до 180 мин) в гальванистическом режиме, а также при варьировании плотности (от 200 до 800  $\text{mA}/\text{см}^2$ ) и длительности импульса катодного тока (от 3 до 30 мс), длительности пауз тока (от 2 до 10 мс) и общей длительности электролиза (от 20 до 60 мин) в гальваническом режиме.

Морфологию и элементный состав осадков кремния изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 LMS (Tescan, Чешская Республика) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания).

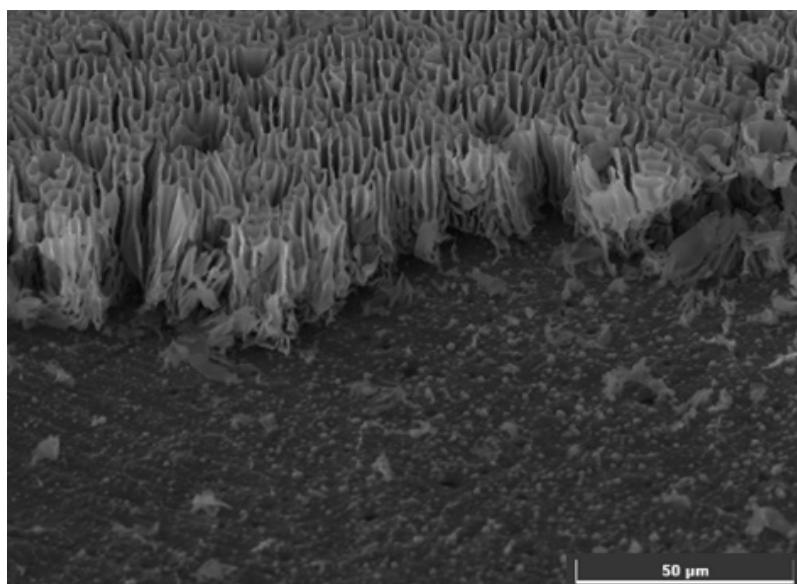
На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий кремниевых осадков на стеклоуглероде, полученных в гальванистическом режиме при катодной плотности тока 16,8  $\text{mA}/\text{см}^2$  и разной длительности электролиза, а на Рисунке 2 – микрофотография осадка кремния, полученного в гальваническом режиме при катодной плотности тока 295  $\text{mA}/\text{см}^2$ .

Показано, что электроосаждение кремния на стеклоуглероде в гальванистическом и гальваническом режиме сопровождается формированием на поверхности электрода сплошного осадка из зародышей сферолитной формы диаметром около 1 мкм, поверх которых начинается рост осадков столбчатой формы (см. рисунок 1). Согласно микрорентгеноспектральному анализу осадки были представлены кремнием на 98,0-99,6 % с примесями кислорода, а также остатков соли Cs, F, Cl. При необходимости, более тщательное удаление солей может быть достигнуто при обработке осадка методом высокотемпературной дистилляции.

Нарушению сплошности осадка и росту дендритов упорядоченной либо произвольной формы способствует повышение катодной плотности тока и повышение частоты пауз импульса катодного тока. При этом, гальванический режим позволяет на порядок повысить катодную плотность тока при электроосаждении кремния (с 10-20 до 250-500  $\text{mA}/\text{см}^2$ ) и стабилизировать значение потенциала катода при электролизе.



**Рисунок 1.** Микрофотографии осадков кремния, полученных на стеклоуглероде при гальваниостатическом электролизе расплава LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при катодной плотности тока 16.8 mA/cm<sup>2</sup> в течение 30 и 180 мин.



**Рисунок 2.** Микрофотография осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при гальваниоимпульсном электролизе расплава LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с катодной плотностью тока 295 mA/cm<sup>2</sup> в течение 20 мин.

*Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2023-006 от 16.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКР – FEUZ-2020-0037).*



**Список литературы**

1. Сузdal'цев А.В., Гевел Т.А., Парасотченко Ю.А. // Расплавы. 2023. №1. С. 99–108.
2. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашикун А.П. // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13(4). С. 201–204.
3. Parasotchenko Yu., Pavlenko O., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. // J. Electrochem. Soc. 2024. V. 170. P. 022505.



УДК 544.643

## ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ЛИТИРОВАНИИ И ДЕЛИТИРОВАНИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА KI-KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> ВОЛОКОН КРЕМНИЯ

А.М. Леонова<sup>1,2</sup>, Н.М. Леонова<sup>1,2</sup>, Е.А. Корякин<sup>1</sup>, Е.Г. Зырянова<sup>1</sup>,  
Е.Ю. Старкова<sup>1</sup>, Л.М. Минченко<sup>2</sup>, А.В. Сузdal'цов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: ustinova.yulia@yandex.ru

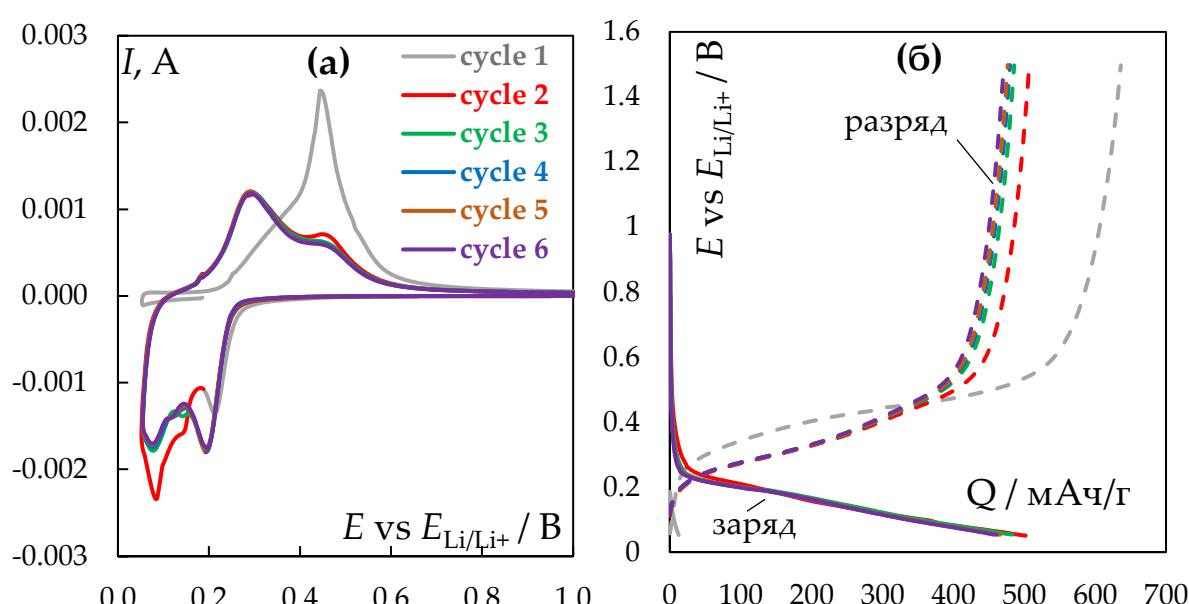
Кремний и материалы на его основе являются перспективными для их применения в качестве анодов литий-ионного источника тока (ЛИИТ), поскольку емкость кремния по литию на порядок превышает аналогичную характеристику для традиционно используемого графита [1]. Многочисленные исследования подтверждают, что емкость кремниевых материалов достигает 3900 мАч/г, однако вследствие значительного (до 300%) объемного расширения при литировании электрические связи в аноде быстро нарушаются, и емкость снижается вплоть до нуля. Для решения этой проблемы активно исследуется поведение при литировании различных композитов и смесей на основе кремния, а также тонких пленок и субмикронных волокон [2]. В таком случае кремний также будет расширяться при литировании, однако увеличение объема в случае использования волокон кремния будет компенсироваться пустотами и электропроводящей связкой в аноде.

В настоящей работе изучено поведение образцов субмикронных волокон кремния при многократном литировании и делитировании в составе анодного полуэлемента ЛИИТ. В качестве основы анода выступали упорядоченные волокна кремния диаметром от 0,1 до 0,3 мкм и длиной от 5 до 20 мкм, электроосажденные из расплава KI-KF-Cl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 750°C и параметрах, выбранных на основании вольтамперных зависимостей для исследуемого расплава [3]. Для изготовления анода смесь, содержащую (мас.%) 80 волокон кремния, 10 – электропроводящей добавки (углерод) и 10 – связующего (PVdF), наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили в течение 12 часов при 120°C и переносили в перчаточный бокс с атмосферой аргона, где собирали образцы анодного полуэлемента. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга, а электролитом LiPF<sub>6</sub>, растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Эксперименты проводили методами вольтамперометрии, электрохимического импеданса и гальваностатического электролиза с использованием потенциостатов Zive-SP2 (Республика Корея) и Electrochemical Instruments (Россия).

На Рисунке 1 приведены циклические вольтамперограммы, характеризующие кинетику и механизм заряда и разряда изготовленных

анодных полуэлементов ЛИИТ в течение первых 6 циклирований, а также их эксплуатационные характеристики (разрядная емкость и Кулоновская эффективность) в ходе многократного циклирования.

Из вольтамперограмм (см. Рисунок 1) следует, что заряд анодного полуэлемента осуществляется при потенциалах от 0,2 до 0,05 В относительно потенциала лития, что обусловлено образованием соединений лития с кремнием. Соответственно, разряд происходит при потенциалах от 0,2 до 0,5 В. Начиная со второго циклирования вольтамперные зависимости воспроизводятся, что указывает на формирование стабильного межфазного слоя SEI в ходе первого цикла и стабильную работу полуэлемента при дальнейшем циклировании.

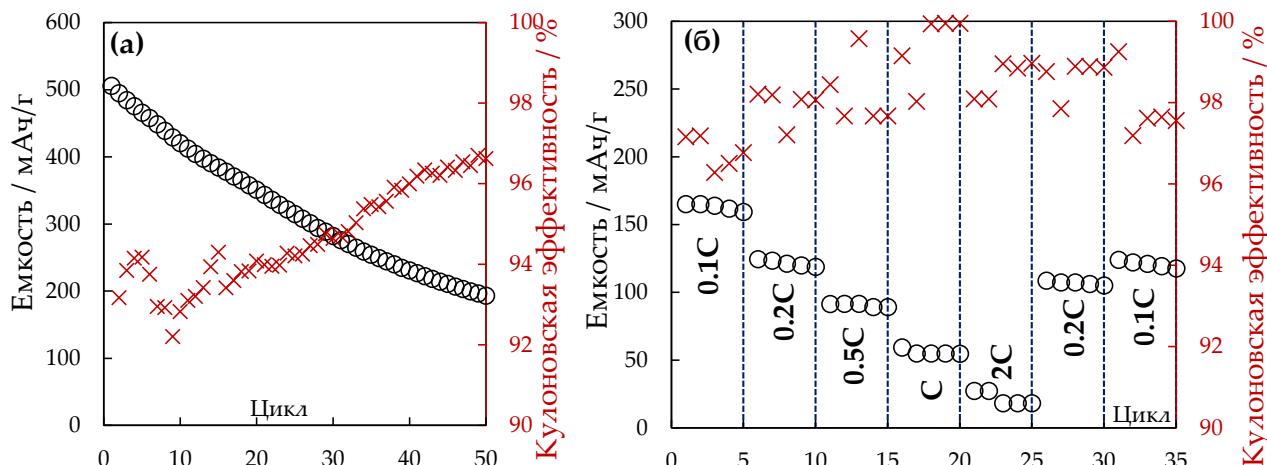


**Рисунок 1.** Циклические вольтамперограммы (а) и зарядно-разрядные зависимости (б), характеризующие кинетику и механизм заряда и разряда анодных полуэлементов ЛИИТ на основе кремниевых волокон в течение первых 6 циклирований

Зависимости на Рисунке 2 характеризуют электрохимическое поведение анода на основе полученных волокон кремния при многократном литировании током 0,1С. В течение первых 50-и циклов разрядная емкость снизилась с 520 до 200 мАч/г, после чего стабилизировалась на значениях 200-220 мАч/г. Кулоновская эффективность при этом повышалась с 94 до 97 %. Наряду с этим было изучено поведение анодных полуэлементов ЛИИТ при циклировании разными токами (от 0,1С до 2С). В результате была отмечена возможность циклирования исследуемых анодных полуэлементов высокими токами при стабильной разрядной емкости от 25 до 200 мАч/г.

Стабильность работы исследуемых анодных полуэлементов также была отмечена с точки зрения электрического сопротивления. Для этого до и после

циклирований методом электрохимического импеданса фиксировали годографы, из которых определяли активное сопротивление в измерительной цепи. В ходе многократного циклирования сопротивление снизилось на 5%, что указывает на стабильность работы полуэлемента.



**Рисунок 2.** Эксплуатационные характеристики анодных полуэлементов ЛИИТ на основе кремниевых волокон в ходе многократного циклирования током С (а) и разными токами (б).

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования электроосажденных волокон кремния для изготовления ЛИИТ, при этом для улучшения эксплуатационных характеристик требуются дальнейшие исследования. В частности, необходимо изучение поведения полученных волокон кремния с другими электролитами и конструкционными материалами.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2023-006 от 16.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКР – FEUZ-2020-0037).

### Список литературы

1. Кулова Т.Л. // Электрохимия 2013. Т. 49. № 1. С. 1–25.
2. Леонова Н.М., Леонова А.М., Баширов О.А., Суздальцев А.В. // Электрохимическая энергетика 2023. Т. 23. № 4. С. 188–196.
3. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V. et al. // J. Electrochem. Soc. 2020, V. 167. P. 042506.



УДК 544.6.018.42-14

## ВЯЗКОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА ТРИЭТИЛАМИНА

В.А. Эльтерман\*, А.В. Бороздин, Л.А. Елшина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.elterman@ihte.ru

Алюминий ионные аккумуляторы (АИА) привлекают исследователей благодаря использованию недорогих и распространённых в природе электродных материалов: алюминия и углерода различных модификаций. Перспективными электролитами для АИА являются хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) 1,3-диалкилиimidазолия. Однако данные электролиты обладают высокой стоимостью, что является одним из тормозящих факторов масштабного производства АИА. Хлоралюминатная ИЖ на основе гидрохлорида триэтиламина ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ) является недорогим аналогом ИЖ на основе хлоридов имидазолия. В работе [1] продемонстрировано успешное использование ИЖ  $\text{AlCl}_3-\text{Et}_3\text{NHCl}$  в качестве электролита АИА.

Для выбора оптимального содержания хлорида алюминия в ИЖ необходимо знать физико-химические свойства электролита, одним из которых является вязкость ИЖ, которая оказывает существенное влияние на её проводимость и, как следствие, на общее сопротивление АИА. Поэтому целью данной работы является измерение вязкости хлоралюминатной ИЖ на основе  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  при мольных отношениях  $\text{AlCl}_3$  к  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  (N) от 0.7 до 1.95 при температурах от 30 до 100 °C.

Кинематическую вязкость ИЖ измеряли капиллярным методом в откалиброванных вискозиметрах Уббелоде (Экрохим, Россия). Вискозиметр помещали в перчаточный бокс UniLab (MBraun, Германия) с атмосферой сухого аргона. Вискозиметр, заполненный исследуемой ИЖ, устанавливали вертикально в нагревательную печь, оснащенную кварцевыми окошками и подсветкой для наблюдения изменения положения мениска. Кинематическую вязкость исследуемых ИЖ рассчитывали по времени течения жидкости, установленному с помощью секундомера, в соответствии с формулой:

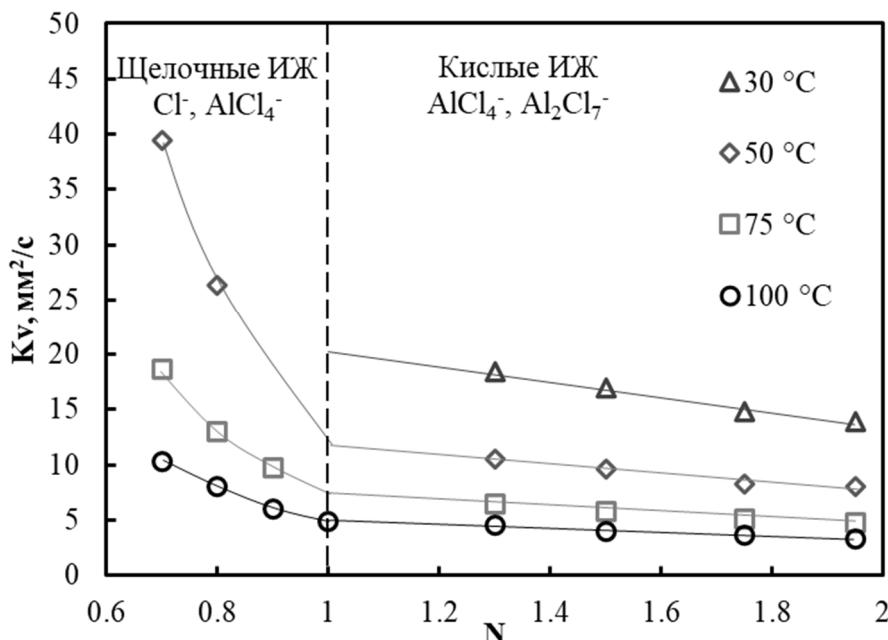
$$K_v = gCt/9.807, \quad (1)$$

где  $K_v$  – кинематическая вязкость ИЖ,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $g$  – ускорение свободного падения в месте измерения вязкости,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $C$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;  $t$  – время заполнения жидкостью резервуаров вискозиметра, с.

Значения кинематической вязкости лежат в диапазоне от 3.3 до 39.4  $\text{мм}^2/\text{с}$ . Вязкость каждого исследуемого состава ИЖ резко снижается при повышении температуры. На рисунке 1 приведены изотермы кинематической вязкости ИЖ



$\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  для температур 30, 50, 75 и 100 °C в зависимости от N. Вязкость ИЖ с N, равными 0.7, 0.8, 0.9 и 1.0 была измерена от 44, 32, 53 и 80 °C, соответственно, так как при более низких температурах данные составы находились в твердом состоянии.

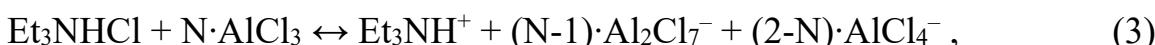


**Рисунок 1.** Зависимость кинематической вязкости ИЖ  $\text{AlCl}_3 - [\text{BMIm}]\text{Cl}$  от мольной доли хлорида алюминия при температурах 30, 50, 75 и 100 °C.

При увеличении N наблюдается уменьшение кинематической вязкости, причем влияние содержания хлорида алюминия в ИЖ существенно выше в щелочных (при  $N < 1$ ), чем в кислых по Льюису ИЖ (при  $N > 1$ ). Известно, что в щелочных ИЖ присутствуют анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{AlCl}_4^-$ , а в кислых – анионы  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  [2]. Изменение концентрации анионов в щелочных и кислых ИЖ можно описать уравнениями 2 и 3, соответственно [2].



где  $0 \leq N \leq 1.0$



где  $1.0 \leq N \leq 2.0$

Таким образом, при увеличении N в щелочных ИЖ ( $N < 1$ ) наблюдается уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  и увеличение концентрации  $\text{AlCl}_4^-$ , а в кислых ИЖ ( $N > 1$ ) – уменьшение концентрации  $\text{AlCl}_4^-$  и увеличение концентрации  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ . На основании данных кинематической вязкости и изменения концентраций анионов в ИЖ, можно предположить, что энергия катион-



анионного взаимодействия меняется в следующем порядке:  $\text{Et}_3\text{NH}^+$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- < \text{Et}_3\text{NH}^+$  и  $\text{AlCl}_4^- < \text{Et}_3\text{NH}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При этом концентрация  $\text{Cl}^-$  вносит наибольший вклад в изменение вязкости исследуемой ИЖ.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-23-20046, <https://rsrf.ru/project/24-23-20046/>*

## Список литературы

1. Hanyan X. et al // Energy Storage Mater. 2019. V. 17. P. 38–45.
2. Elterman V. et al // J. Mol. Liq. 2022. V. 364. P. 120061.



«МЕЛИТЭК» — КРУПНЕЙШИЙ ПОСТАВЩИК ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СЕРВИСНЫХ УСЛУГ.

Основным направлением деятельности компании является комплексное решение задач производственных и исследовательских организаций в области материаловедения, химического и фазового анализа, а также физико-механических испытаний.

Приглашаем вас к нам в демо-зал, где мы продемонстрируем новейшее аналитическое оборудование и предоставим рекомендации по оптимальному решению задач. Не можете приехать – прсылайте образцы нам, и мы вышлем их вам обратно с отчетом об исследовании!

---

**МИКРОСКОПЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

---

**АНАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ**

---

**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

---

**ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ**

---

**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ**

---

**ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТОМОГРАФЫ**

---

**ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ**

---

**ТВЕРДОМЕРЫ**

---

**ТЕРМОАНАЛИЗ И РЕОЛОГИЯ**

---



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абакумов А.М., 264  
Абакумова Е.В., 106  
Абдулазизов О.М., 66  
Абрамов А.В., 4, 30, 33, 101, 227  
Акопян М.Т., 223  
Алексеенко А.А., 108  
Алексеенко Д.В., 108  
Али Ж.З., 177, 212  
Алиев А.Ш., 292  
Алимгулов Р.Р., 4, 101, 227  
Алчагиров Б.Б., 7, 230  
Амироп А.М., 236, 297  
Анаников В.П., 264  
Андреев Г.А., 134, 137  
Анимица И.Е., 106  
Антипов Е.В., 235, 264  
Аписаров А.П., 216  
Архипов С.П., 216  
Астравух Я.В., 108  
Атаев М.Б., 236  
Ахмадышев В.Б., 230  
Ахмедов М.А., 240  
Барыбин А.В., 104  
Барышев А.В., 158  
Бастиров Р.М., 149, 245  
Бахир В.М., 48  
Баян Ю.А., 108  
Бельтюков Е.А., 227  
Беспалко Ю.Н., 141  
Бове А.Л., 62, 90  
Бозиева Д.М., 177  
Бороздин А.В., 309  
Бузмаков В.В., 196  
Булюкина В.А., 264  
Бурыкина Ю.В., 264  
Верещагина Т.Н., 12, 15, 40, 43  
Волков В.П., 196  
Волков Ф.С., 248, 256  
Волкович В.А., 16, 30, 88, 94, 97, 189  
Воробьёв А.С., 21  
Гаврилин И.М., 271, 282  
Гаева С.П., 101  
Галашев А.Е., 21  
Галушко А.С., 264  
Гафуров М.М., 236, 251, 279, 297  
Гёзалиян Л.В., 25  
Голосов О.А., 37, 78, 104  
Горбова Е.В., 111  
Гордеев Е.В., 259  
Гордеева М.А., 114  
Горелов В.П., 117  
Гуськов Р.Д., 268  
Данилов Д.А., 33  
Даринцева А.Б., 167, 172  
Дедюхин А.Е., 27, 60  
Дедюхин А.С., 182  
Демин А.К., 111  
Денисова О.В., 33  
Джавадова С.П., 292  
Джафарова С.Ф., 292  
Джимак С.С., 137  
Дзугулова Д.М., 212  
Дубровский А.Р., 194  
Дунюшкина Л.А., 163  
Дышекова Ф.Ф., 230  
Елисеева С.Н., 248, 256  
Елшина Л.А., 309  
Еремеев Н.Ф., 141  
Зайков Ю.П., 21, 44, 52, 60, 68, 216, 302  
Закирьянова И.Д., 62  
Захаров Д.М., 259  
Зеленин П.Г., 48  
Золотарев Д.А., 30  
Золотарев м, 4, 101  
Зырянова Е.Г., 306  
Иванин С.Н., 134, 137  
Иванов В.А., 94, 105, 189  
Ившина А.А., 33, 196  
Ильина Е.А., 262  
Исаев М.К., 300  
Кадиров М.К., 121  
Калажоков Х.Х., 7  
Калашникова А.С., 172  
Канаметова О.Х., 7  
Каримов К.Р., 90  
Карфидов Э.А., 27, 60  
Каторова Н.С., 264  
Клименко М.М., 266, 290  
Клюев В.В., 264  
Ковалев И.В., 268  
Ковров В.А., 25  
Коврова А.И., 117

Ковтущенко Е.В., 271, 282  
Кожокарь Е.Л., 108  
Козлов И.В., 48  
Козлова М.В., 153  
Коков З.А., 7  
Колесников А.В., 300  
Кольчугин А.А., 163  
Корзун И.В., 44  
Коробков А.В., 33, 196  
Корякин Е.А., 306  
Костюченко Т.С., 119  
Кравченко Е.В., 273  
Крамарев И.Ю., 264  
Краснов А.В., 141  
Крылосов А.В., 185, 288  
Кубатаев З.Ю., 279, 297  
Кудряшова Ю.О., 282  
Кудяков В.Я., 200  
Кузнецов Г.В., 273  
Кузнецов С.А., 194, 285  
Кузнецова А.В., 60  
Кузнецова Т.А., 262  
Куликова Д.П., 158  
Кулова Т.Л., 153, 271, 282  
Курлыкин А.А., 266, 290  
Кутуев Р.А., 7  
Кушхов Х.Б., 177, 212, 230  
Лапин Ю.В., 37, 78  
Лебедева Э.М., 121, 131  
Леонова А.М., 306  
Леонова Н.М., 306  
Лисиенко Д.Г., 33  
Логинов Н.И., 12, 40  
Мазанников М.В., 68  
Мазанников М.В., 44  
Макасеев А.Ю., 230  
Максимов Д.А., 2, 123  
Максимцев К.В., 288  
Малых М.А., 4  
Мальцев А.В., 167  
Маркелов В.И., 4, 30, 94, 189  
Махонина Е.В., 266, 290  
Машковцев М.А., 149, 245  
Медведев Д.А., 114, 223  
Медведева А.Е., 266, 290  
Меджидзаде В.А., 292  
Меншарапов Р.М., 127  
Милютин В.В., 48

Минченко Л.М., 306  
Михеев А.С., 40  
Мушников П.Н., 52  
Мушникова А.Е., 52  
Нагорный С.В., 127  
Наливайко К.А., 88  
Некрасов К.А., 55  
Немудрый А.П., 268  
Низамеев И.Р., 121, 131  
Низамеева Г.Р., 121, 131  
Никитина В.А., 146  
Никитина Е.В., 27, 60, 104  
Николаева Е.В., 62  
Новоселова А.В., 90  
Окунев М.А., 194  
Осипов А.А., 66  
Осмоловская О.М., 256  
Пажетнов Е.М., 264  
Панкова Ю.А., 108  
Панфилов А.В., 33, 196  
Папежук М.В., 134, 137  
Паперж К.О., 108  
Парасотченко Ю.А., 302  
Паштова Л.Р., 177  
Перекатов А.Р., 294  
Першина Л.С., 262  
Петриев И.С., 134, 137  
Пицхелаури С.С., 55  
Пичугов Р.Д., 294  
Поливода Д.О., 149, 245  
Политов Ю.А., 266, 290  
Половов И.Б., 4, 30, 33, 94, 101, 185, 189, 196, 227, 288  
Попов М.П., 268  
Порохин С.В., 146  
Потапов А.М., 68  
Потапов А.М., 44, 73, 205  
Прохоров Н.А., 134, 137  
Пушанкина П.Д., 134, 137  
Рабаданов К.Ш., 236, 279, 297  
Рашитова К.И., 256  
Ребрин О.И., 30, 33, 37, 101, 185, 189, 196, 227, 288  
Редькин А.А., 83  
Римский К.В., 300  
Родин А.В., 25  
Романова Д.О., 60  
Романченко Ю.С., 78

- Руденко А.В., 83  
Рыбин Н., 86, 119  
Садыков В.А., 141  
Салюлев А.Б., 73, 200, 205  
Сеитов Д.Д., 55  
Селиверстов К.Е., 27, 60  
Симонов А.И., 134, 137  
Синицын П.А., 146  
Скиба К.В., 33  
Смирнова В.В., 88  
Смоленский В.В., 90  
Сокольских А.С., 94  
Соловьева А.А., 108  
Старкова Е.Ю., 306  
Старостин Г.Н., 223  
Старостина И.А., 223  
Степанов В.П., 209  
Степанова М.Ю., 88  
Сузальцев А.В., 302, 306  
Тагиев Д.Б., 292  
Тарасова Н.А., 106, 245  
Тарутин А.П., 44  
Татаринова А.А., 182  
Ткачева О.Ю., 83  
Токарев О.В., 97  
Трубченникова А.И., 4, 30, 101, 189, 227  
Тюшняков М.И., 149, 245  
Угрюмов А.В., 230  
Фатеев В.Н., 153  
Фатхутдинов Д.Э., 16  
Фахрутдинов А.Н., 264  
Федорова К.А., 259  
Федорова Ю.Е., 141  
Фиданян К.С., 158  
Филатов Н.М., 163  
Филиппов И.Д., 60  
Харина Е.А., 182  
Хвостов С.С., 37, 78, 104  
Холкина А.С., 177, 212  
Хотов А.А., 177, 212  
Чалых О., 86  
Чернышев А.А., 167, 172, 216  
Чернышов М.В., 185  
Чижик С.А., 268  
Чукин А.В., 33  
Шак А.В., 16  
Шапеев А., 86  
Шапеев А.В., 119  
Шелаев А.В., 158  
Щетинский А.В., 182  
Эльтерман В.А., 309  
Якушев Ю.А., 88  
Янилкин А.В., 158

