

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

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

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

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

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

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



2025

ТОМ 25 № 4

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 25 № 4 2025

Основан в 2001 г.
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHIMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics

Volume 25 No. 4 2025

Founded in 2001
4 issues per year

ISSN 1608-4039

Главный редактор

д-р хим. наук, проф. *I. A. Казаринов* (Россия)

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф. *A. M. Скундин* (Россия)

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук *Д. В. Агафонов* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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

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

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Н. В. Косова* (Россия)

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (категория К2, специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал включен в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	167		
Хохлова М. О., Черендина О. В., Шубникова Е. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Исследование электродных материалов на основе $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ оксидов, применяемых в твердооксидных топливных элементах и электролизерах	168	ческого интерконнектора на основе $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов	194
Скачилова М. Г., Шиндрев А. А. Подбор оптимальных условий синтеза электродного материала $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ для натрий-ионных аккумуляторов	173	Подгорнова О. А., Федоров Н. А., Уваров Н. Ф. Твердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера для твердотельных суперконденсаторов	200
Власов С. А., Гонгола М. И., Попов М. П., Немудрый А. П. Синтез нового катодного материала для твердооксидных топливных элементов на основе кобальтиита лантана стронция и исследование зависимости термодинамических функций кислородного обмена от нестехиометрии	178	Измоденова А. В., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Бинарная система $[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$, допированная Al_2O_3 , как композитный литиевый электролит	205
Черендина О. В., Лаптев Е. Д., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Влияние способа получения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ микротрубчатых мембран на микроструктуру	183	Устюжанинов И. Д., Дубовцев Д. Ю., Вепрева А. И., Пугачева А. В., Саевова Н. С., Кузьмин А. В. Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели для твердооксидных топливных элементов	209
Ковалев И. В., Тропин Е. С., Попов М. П., Немудрый А. П. Разработка и тестирование высокопористых анодов твердооксидных топливных элементов микротрубчатого типа	189	Иванов А. В., Чикишев С. А., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Исследование влияния содержания кобальта на устойчивость никелевых композиционных анодных материалов для твердооксидных топливных элементов в условиях повышенной влажности	214
Фроленкова А. Д., Титков А. И., Перова Е. А., Толстобров И. В. Струйная 3D-печать керами-		Гонгола М. И., Власов С. А., Попов М. П., Немудрый А. П. <i>In situ</i> высокотемпературная рентгеновская дифракция оксидов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0-0.10$), применяемых в качестве катодов твердооксидных топливных элементов	220

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

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

CONTENTS

From the Editor

167

Khokhlova M. O., Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Study of electrode materials based on $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxides used in solid oxide fuel cells and electrolyzers

168

Skachilova M. G., Shindrov A. A. Optimization of synthesis conditions of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ electrode material for sodium-ion batteries

173

Vlasov S. A., Gongola M. I., Popov M. P., Nemudry A. P. Synthesis and thermodynamic properties of new cathode materials for solid oxide fuel cells based on lanthanum strontium cobaltite

178

Cherendina O. V., Laptev E. D., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P. Influence of fabrication method on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ microtubular membranes

183

Kovalev I. V., Tropin E. S., Popov M. P., Nemudry A. P. Development and testing of highly porous anodes of microtubular solid oxide fuel cells

189

Frolenkova A. D., Titkov A. I., Perova E. A., Tolstobrov I. V. Inkjet 3D printing of a YSZ-based ceramic interconnect for microtubular solid oxide fuel cells

194

Podgornova O. A., Fedorov N. A., Uvarov N. F. Polyurethane elastomer-based solid polymer electrolytes for solid-state supercapacitors

200

Izmodenova A. V., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Binary system $[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$ doped with Al_2O_3 as a composite lithium electrolyte

205

Ustyuzhaninov I. D., Dubovtsev D. Yu., Vepreva A. I., Pugacheva A. V., Saetova N. S., Kuzmin A. V. Ceramics based on magnesium-aluminate spinel for solid oxide fuel cells

209

Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V. Study of the effect of cobalt content on the stability of nickel composite anode materials for solid oxide fuel cells in high humidity

214

Gongola M. I., Vlasov S. A., Popov M. P., Nemudry A. P. *In situ* high-temperature X-ray diffraction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$) oxides used as cathodes for solid oxide fuel cells

220

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

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

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

ОТ РЕДАКТОРА

В настоящем выпуске представлены статьи, подготовленные участниками V Всероссийской с международным участием Школы молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», которая проводилась Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХХТМ СО РАН) в г. Новосибирск с 22 по 25 сентября 2025 года при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30051-П).

В качестве председателя Организационного комитета выступил директор ИХХТМ СО РАН, член-корр. РАН А. П. Немудрый. В организационный комитет вошли ведущие ученые из Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы, Черноголовки и Кирова. Мероприятия Школы, включающие лекции ведущих ученых и мастер-классы, прошли в онлайн- и оффлайн-форматах в Академпарке Новосибирского Академгородка (Пространство коллективной работы «Точка кипения»).

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

- закономерности физико-химических процессов в химических источниках тока;
- новые материалы для энергетики, включая наноразмерные и композиционные;
- теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока;
- технологий изготовления химических источников тока.

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

В работе Школы приняли участие 110 участников из 3 стран и 15 городов России. На конференции были представлены 20 пленарных докладов приглашенных лекторов, 4 мастер-класса, а также 53 устных и стеновых доклада молодых ученых.

В рамках Школы был организован конкурс докладов молодых ученых, студентов и аспирантов, включающий выступления на молодежной секции устных докладов «Три минуты науки», аналога мирового формата «Three Minute Thesis (3MT®)». Лучшие работы были рекомендованы для опубликования в журнала «Электрохимическая энергетика».

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

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 168–172

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 168–172

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

Научная статья

УДК 544.228

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ОКСИДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

М. О. Хохлова, О. В. Черендина, Е. В. Шубникова, О. А. Брагина[✉], А. П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

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

Черендина Ольга Владимировна, младший научный сотрудник, cherendina@solid.nsc.ru

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

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

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. В работе исследовано влияние замещения катионов железа катионами никеля в структуре $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида на структурные и транспортные свойства электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Показано, что катионы Ni^{3+} изоморфно замещают катионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ в структуре перовскита. Методом Ван-дер-Пау исследована общая проводимость $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов на воздухе в температурном диапазоне 100–850°C. Допирение никелем приводит к увеличению электропроводности и не оказывает влияния на значения энергии активации.

Ключевые слова: нестехиометрические оксиды, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, электролизеры

Благодарности. Синтез и исследование структуры нестехиометрических оксидов выполнены в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН № 1024100800056-9. Исследование электропроводности катодных материалов выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П.

Для цитирования: Хохлова М. О., Черендина О. В., Шубникова Е. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Исследование электродных материалов на основе $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ оксидов, применяемых в твердооксидных топливных элементах и электролизерах // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 168–172. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

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

Article

Study of electrode materials based on $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxides used in solid oxide fuel cells and electrolyzers

М. О. Khokhlova, О. В. Cherendina, Е. В. Shubnikova, О. А. Bragina[✉], А. П. Nemudry

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

Mariya O. Khokhlova, khokhlova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

Olga V. Cherendina, cherendina@solid.nsc.ru

Elena V. Shubnikova, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Olga A. Bragina, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. The effect of iron substitution with nickel cations in $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxide on the structural and transport properties of electrode materials for solid oxide fuel cells and electrolyzers was studied in this work. It was shown that Ni^{3+} cations isomorphically replace $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ cations in the structure of perovskite. The total conductivity of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) materials was measured in air in the temperature range from 100 to 850°C using the Van der Pauw method. Nickel doping results in improving of the total conductivity without changing the activation energy values.

Keywords: nonstoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, electrolyzers

Acknowledgments. Synthesis and the study of the structure of non-stoichiometric oxides were carried out in frames of the State assignment to ISSCM SB RAS No. 1024100800056-9. Investigation of the conductivity of cathode materials was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P.

For citation: Khokhlova M. O., Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Study of electrode materials based on $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxides used in solid oxide fuel cells and electrolyzers. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 168–172 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

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

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, являются перспективными материалами для применения в качестве электродов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и электролизерах (ТОЭ) [1]. Одним из барьеров коммерциализации твердооксидных топливных элементов и электролизеров является нестабильность воздушного электрода, обусловленная низкой механической стабильностью и деградацией материала, а также поляризационные потери, вызванные замедлением процессов диссоциации и восстановления кислорода при снижении рабочей температуры. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых электродных материалов, позволяющих повысить долговременную химическую и механическую стабильность, а также улучшить транспортные характеристики. Среди наиболее изученных систем выделяются кобальтиты и ферриты лантана, проявляющие высокую электрохимическую активность в топливных элементах как с кислородпроводящими, так и с протонпроводящими электролитами [2, 3]. Одной из основных стратегий модификации функциональных свойств таких материалов является допирование А и В позиций в структуре перовскита $\text{ABO}_{1-\delta}$.

Замещение катионов лантана щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что, в свою очередь, улучшает электрокаталитическую активность катода благодаря повышению ионной проводимости и ускорению кинетики реакции восстановления кислорода. Оптимизация состава В-подрешетки путем введения переходных металлов (Co, Ni) дает возможность целенаправленно модифицировать функциональные свойства материалов, что позволяет регулировать концентрацию кислородных вакансий и оптимизировать баланс между стабильностью и транспортными характеристиками [1–5]. Целью работы является исследование влияния введения катионов никеля на структуру и транспортные свойства $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксиды были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов металлов и карбоната кальция (квалификации х.ч.) с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 1270°C [6]. Для определения фазового состава полученных материалов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (из-

лучение CuK_α) с использованием высокоскоростного детектора Lynx Eye. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4. Уточнение структуры полученных оксидов выполняли методом Ритвельда с использованием программы Topas 4.2. Измерения общей проводимости $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов проводились на спеченных дисковых образцах ($d = 15-16$ мм) методом Ван-дер-Пау при постоянном токе на воздухе в температурном диапазоне 100–850°C с шагом 50°C. Скорость нагрева и охлаждения составляла 250°C/ч с выдержкой 5 мин при каждой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) нестехиометрических оксидов. Согласно полученным данным, твердофазный синтез приводит к образованию орторомбической структуры Pnma. Частичное замещение катионов железа в структуре

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида катионами никеля сопровождается смещением дифракционных максимумов в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки. При этом дополнительных рефлексов, связанных с образованием примесных фаз на дифрактограммах не наблюдается. Уточнение орторомбической структуры Pnma полученных оксидов методом Ритвельда показало, что при $x = 0$ параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 5.457(1)$ Å, $b = 7.719(1)$ Å, $c = 5.4701(1)$ Å, а введение никеля $x = 0.05$ приводит к уменьшению параметров $a = 5.448(1)$ Å, $b = 7.707(1)$ Å, $c = 5.464(1)$ Å. Наблюдаемая тенденция связана с замещением катионов Fe^{3+} с большим радиусом ~ 0.645 Å катионами Ni^{3+} с меньшим радиусом ~ 0.56 Å.

Для определения влияния никеля на транспортные свойства $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов было проведено исследование общей проводимости на воздухе (рис. 2). Исследуемые оксиды демонстрируют нелинейную

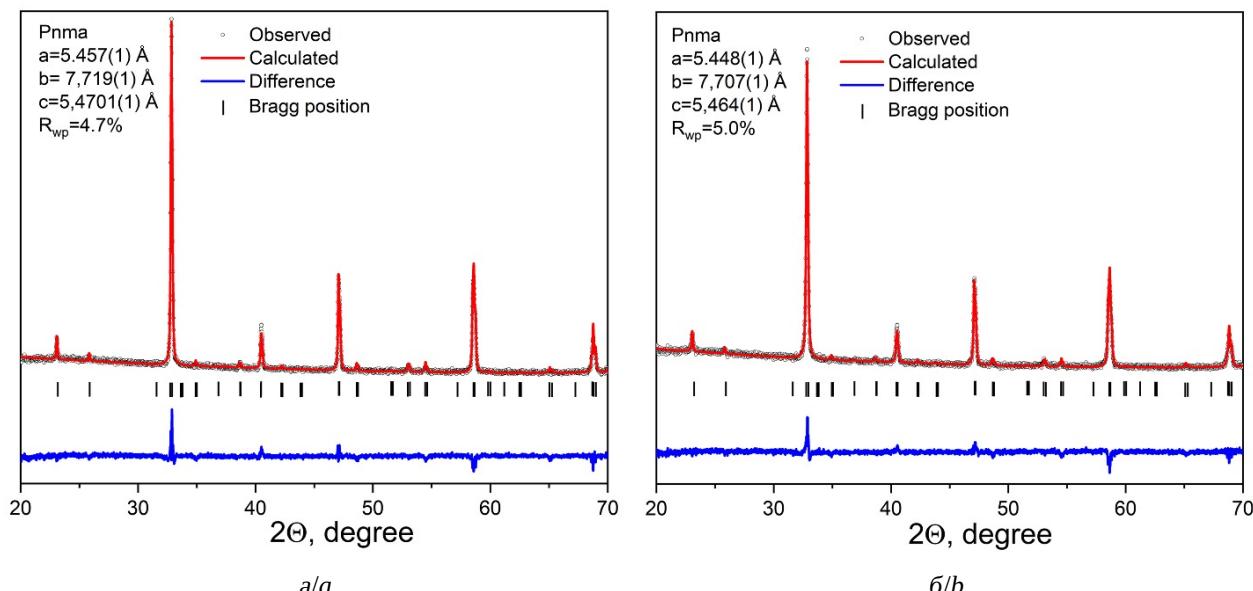


Рис. 1. Рентгенограммы оксидов $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ (б) в сравнении с результатами расчета по методу Ритвельда (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ (a) and $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ (b) oxides compared with the results of calculations using the Rietveld method (color online)

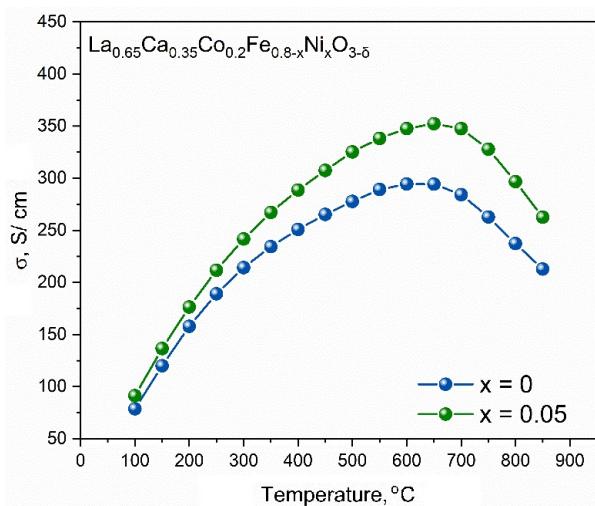


Рис. 2. Температурная зависимость общей проводимости для $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксидов в атмосфере воздуха (цвет онлайн)

Fig. 2. Temperature dependence of the total conductivity of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) oxides in the atmospheric air (color online)

зависимость общей проводимости от температуры с максимумом при $T = 650^\circ\text{C}$. В температурном интервале 100–650°C рост проводимости обусловлен термической активацией носителей заряда с доминирующим вкладом механизма прыжков полярона полярона малого радиуса [7]. Достигнув максимума, проводимость снижается из-за потери кислорода кристаллической решёткой перовскита, в результате чего происходит уменьшение концентрации носителей заряда. Следует отметить,

что проводимость материала с содержанием никеля $x = 0.05$ превышает значения проводимости $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида при рабочих температурах ТОТ-Э/ТОЭ. При этом значения энергии активации проводимости не изменяются в пределах погрешности и составляют 0.12 и 0.11 эВ в температурном диапазоне $T = 100\text{--}600^\circ\text{C}$ для $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ и $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ оксидов соответственно. Однако для установления детальных количественных зависимостей и подтверждения сделанных выводов необходимо изучение серии образцов в пределах всей области гомогенности, что является задачей наших дальнейших работ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, замещение железа катионами никеля ($x = 0.05$) в оксиде $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ приводит к формированию монофазного материала с орторомбической структурой (пространственная группа Pnma). Высокая общая проводимость состава $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$, достигающая значения $350 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 650°C , свидетельствует о его перспективности для применения в качестве электродного материала твердооксидных электролизеров и топливных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Tarutin A. P., Filonova E. A., Ricote S., Medvedev D. A., Shao Z. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide. *Sustain. Energy Technol. Assess.*, 2023, vol. 57, art. 103185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>
2. Taylor F. H., Buckeridge J., Catlow C. R. A. Screening divalent metals for A- and B-site dopants in LaFeO_3 . *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 8147–8157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01993>
3. Song J., Ning D., Bouwmeester H. J. M. Influence of alkaline-earth metal substitution on structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of perovskite-type oxides $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{FeO}_{1-\delta}$ (A = Ca, Sr and Ba). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, pp. 11984–11995. <https://doi.org/10.1039/D0CP00247J>
4. Feng P., Yang K., Liu X., Zhang J., Li Z. P. A review of advanced SOFCs and SOECs: Materials, innovative synthesis, functional mechanisms, and system integration. *eScience*, 2025, art. 100460. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2025.100460>
5. Zong S., Zhao X., Jewell L. L., Zhang Y., Liu X. Advances and challenges with SOEC high temperature co-electrolysis of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$: Materials development and technological design. *Carbon Capture Sci. Techn.*, 2024, vol. 12, art. 100234. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100234>
6. Bragina O. A., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Nemudry A. P. Mo-doped $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{1-\delta}$ hollow fiber membrane for air separation and methane conversion. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2024, vol. 44, iss. 14,

art. 116684. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116684>

7. Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C.

Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Memb. Sci.*, 2008, vol. 320, pp. 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 173–177

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 173–177

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

Научная статья

УДК 546.33+546.05+544.6+544.2

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. Г. Скачилова^{1,2}, А. А. Шиндро^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

²Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Скачилова Мария Георгиевна, ¹лаборант-исследователь, ²студент, m.skachilova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4693-8160>

Шиндро Александр Александрович, кандидат химических наук, ¹старший научный сотрудник, ²старший преподаватель кафедры химического материаловедения, A.Shindrov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9283-527X>

Аннотация. В данной работе проведен поиск оптимальных условий синтеза $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ с последующим исследованием фазового состава, морфологии и электрохимических свойств. Было показано влияние температуры и времени синтеза на фазовый состав $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Согласно данным рентгенофазового анализа, оптимальными условиями синтеза является: температура 900°C, время синтеза 2.5 часа. Значения ионной и электронной проводимости равны $2.7 \cdot 10^{-7}$ См/см и $6.1 \cdot 10^{-6}$ См/см соответственно. Полученные значения зарядной и разрядной емкости составили 43 и 44 мА·ч/г.

Ключевые слова: $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, электродный материал, электрохимические свойства, ионная и электронная проводимость

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-00012 (<https://rscf.ru/project/25-73-00012/>).

Для цитирования: Скачилова М. Г., Шиндро А. А. Подбор оптимальных условий синтеза электродного материала $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ для натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 173–177. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

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

Article

Optimization of synthesis conditions of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ electrode material for sodium-ion batteries

М. Г. Скачилова^{1,2}, А. А. Шиндро^{1,2}

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²Novosibirsk State University
2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Maria G. Skachilova, m.skachilova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4693-8160>

Alexander A. Shindrov, A.Shindrov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9283-527X>

Abstract. The optimal conditions for the synthesis of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ were found and the phase composition, morphology and electrochemical properties were studied in this work. The effect of the temperature and the synthesis time on the phase composition of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ were shown. According to the X-ray phase analysis data the optimal synthesis conditions were 900°C and 2.5 hours. The values of ionic and electronic conductivity were $2.7 \cdot 10^{-7}$ S/cm and $6.1 \cdot 10^{-6}$ S/cm, respectively. The obtained values of the charge and discharge capacities were 43 mA·h/g and 44 mA·h/g, respectively.

Keywords: $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, electrode material, electrochemical properties, ionic and electronic conductivity

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 25-73-00012 (<https://rscf.ru/project/25-73-00012/>).

For citation: Skachilova M. G., Shindrov A. A. Optimization of synthesis conditions of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 173–177 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

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

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются одним из перспективных аналогов литий-ионных аккумуляторов [1]. Преимуществом НИА является коммерческая доступность исходных материалов, безопасность их использования благодаря возможности полного разряда и стабильности работы в широких температурных диапазонах [2].

Одним из основных компонентов аккумулятора является анодный материал. Несмотря на большое разнообразие классов соединений, относящихся к анодным материалам НИА, поиск новых материалов остается актуальной задачей. Nb-фосфатные бронзы могут выступать в качестве потенциального анодного материала для НИА. К данному классу относится соединение $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, электрохимические свойства которого находятся на ранней стадии изучения [3, 4]. На сегодняшний день сложность твердофазного синтеза $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ заключается в его проведении при высоких температурах (900–1100°C) в течение длительного времени (10 часов – 2 месяца) [3, 5].

Данная работа посвящена подбору условий синтеза $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Был определен фазовый состав, изучена морфология и электрохимические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ было получено твердофазным синтезом с использованием Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.5%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma Aldrich, 99.0%), Nb_2O_5 (Reachim, Russia, 99.9%). Смесь реагентов была механически обработана в планетарной мельнице АГО-2 (450 об/мин, 5 мин).

Полученные смеси были отожжены при температурах 800, 900, 1000°C в течение 1–5 часов.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦА

Фазовый состав был определен с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ от 5 до 80°. Параметры кристаллической решетки были определены с использованием программного обеспечения TOPAS. Размер и морфология частиц были оценены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Hitachi S-3400 N).

Ионная и электронная проводимость были оценены с использованием спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) (50–10⁶ Гц) (E7-25 RLC meter (Беларусь)) и хроноамперометрии (0.1–0.5 В) (Biologic BCS 805). Для исследования проводящих свойств порошок $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ был спрессован в таблетки диаметром 1 см под давлением 5 МПа с последующим спеканием при 1000°C в течение 2.5 часов. Полученные таблетки были покрыты Ag пастой с последующей термической обработкой (300°C, 30 мин).

Для изучения электрохимических свойств электродные материалы были приготовлены смешиванием $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$: Super P:PVDF в соотношении 70:20:10 с последующим нанесением на Al фольгу и высушиванием при 90°C, 3 часа. Сборка электрохимических ячеек была проведена в перчаточном боксе. В качестве противоэлектрода был использован металлический Na, а в качестве электролита был использован 1M NaPF_6 в EC/PC (1/1). Циклирование проводили в гальваностатическом режиме

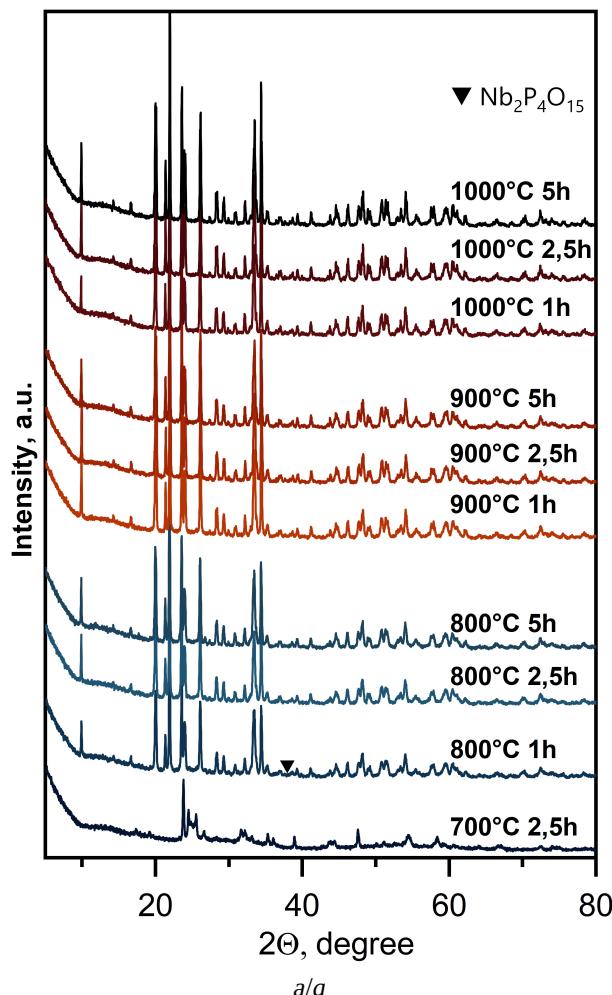
в диапазоне напряжений 0.01–3.0 В при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

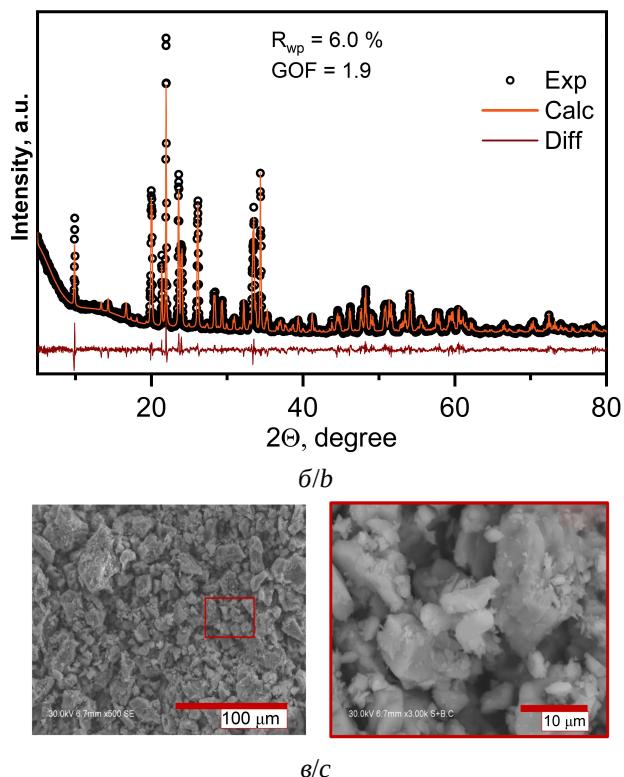
Оптимизация синтеза

На основании литературных данных, начальными параметрами синтеза были выбраны 1000°C, 5 часов [4]. Синтезированный образец представлял собой однофазное соединение $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (рис. 1, a). Снижение времени синтеза до 2.5 и 1 часа не привело к образованию примесных фаз. Следующим шагом было изучено влияние тем-

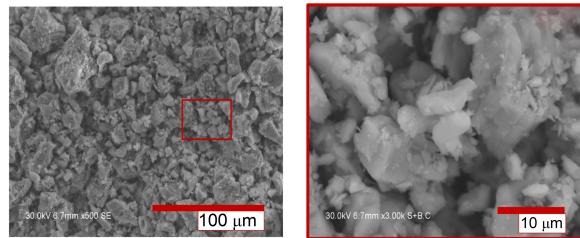
пературы синтеза на фазовый состав при 1, 2.5 и 5 часах. Снижение температуры до 900°C не привело к образованию вторичных фаз, независимо от времени синтеза (см. рис. 1, a). Последующее снижение температуры до 800°C показало, что образцы полученные при 2.5 и 5 часах, были однофазными, в то время как образец полученный в течение 1 часа содержал незначительное количество примесей, которые наблюдаются на дифрактограмме (см. рис. 1, a). Установлено, что синтез при 700°C не приводит к образованию фазы $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$, основные пики на дифрактограмме соответствуют фазе Nb_2O_5 (см. рис. 1, a).



a/a



b/b



c/c

Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ (a), уточнение дифрактограммы методом Ритвельда (б), СЭМ-изображение (в) (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ samples (a), refinement of the X-ray diffraction pattern by the Rietveld method (b), SEM image (c)) (color online)

Кристаллическая структура

$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии и пространственной группе симметрии $\text{P}2_1/a$. Структура $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ образует каркас из октаэдров NbO_6 и тетраэдров PO_4 , внутри которого располагаются ионы Na^+ . Параметры кристаллической решетки равны $a = 13.2583 \text{ \AA}$, $b = 5.3528 \text{ \AA}$, $c = 19.0870 \text{ \AA}$ и согласуются с литературными данными [4] (рис. 1, б). Размер и морфология частиц были изучены с помощью СЭМ (рис. 1, в). Частицы имеют полигональную форму размером от 3 до 25 мкм.

Электрохимические свойства

Согласно данным СЭИ наблюдаются два полукруга, которые могут быть отнесены к объёмному сопротивлению (первая полуокружность) и сопротивлению на границе раздела зерен (вторая полуокружность) (рис. 2, а). Значение общей ионной проводимости составило $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ См/см}$. Низкое значение ионной проводимости обусловлено отсутствием вакансий по ионам Na^+ в структуре.

Электронная проводимость была оценена с помощью хроноамперометрии в режиме поляризации постоянным то-

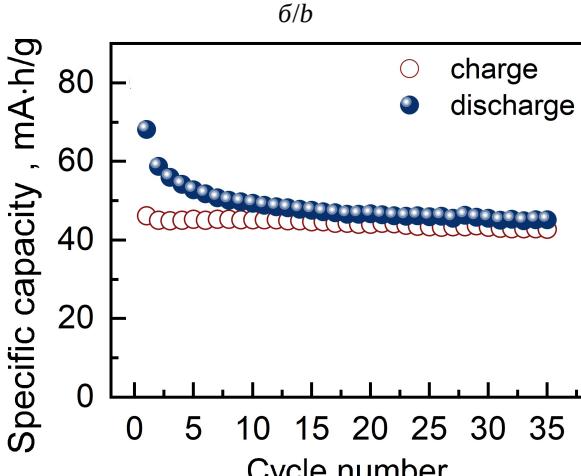
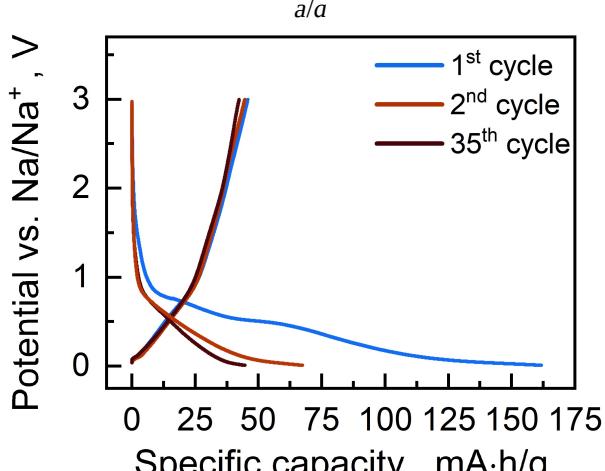
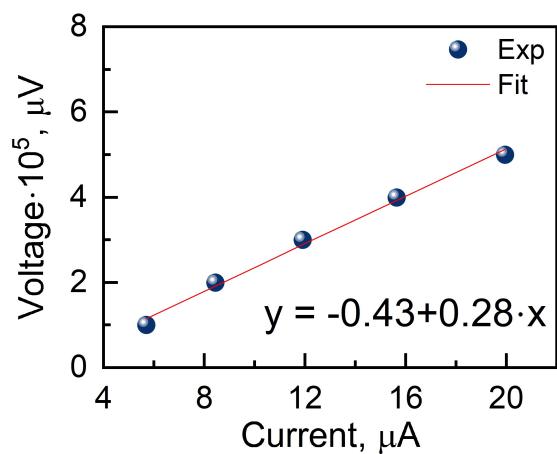
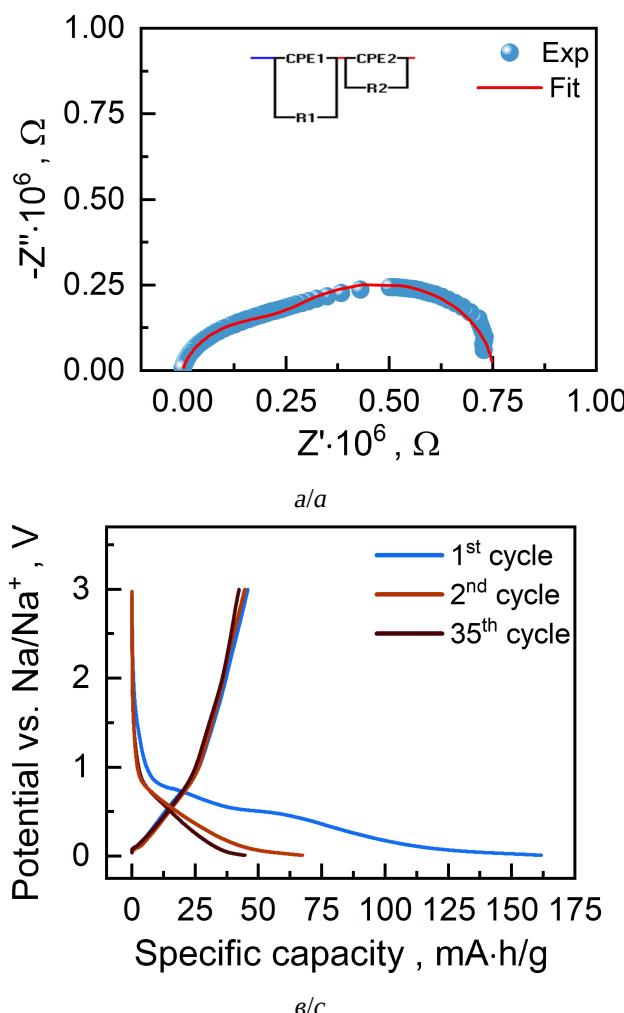
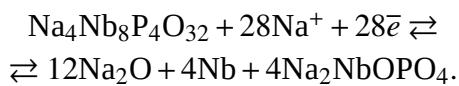


Рис. 2. Проводящие и электрохимические свойства $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$: СЭИ (а), зависимость напряжения от тока (б), профили циклизации (в), зависимость удельной емкости от номера цикла (г) (цвет онлайн)

Fig. 2. Conductive and electrochemical properties of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$: Nyquist plot (a), dependence of voltage on current (b), charge/discharge profiles (c), dependence of specific capacity on the cycle number (d) (color online)

ком с необратимыми Ag электродами (рис. 2, б). По полученному значению тока было рассчитано сопротивление в соответствии с законом Ома. Полученное значение электронной проводимости составило $6.1 \cdot 10^{-6}$ См/см. Циклирование $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ было проведено в диапазоне напряжений от 0.01 до 3.0 В при скорости разряда/заряда С/12 (25 мА/г) (рис. 2, г). Согласно литературе процесс заряда/разряда протекает по конверсионному механизму [3] по реакции



Полученные значения разрядной и зарядной емкости составили 44 и 43 мА·ч/г соответственно после 35-го цикла (рис. 2, в). Сохранение емкости после 35-го цикла составило 67%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был проведен подбор оптимальных условий синтеза соединения $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Показано, что понижение температуры синтеза до 900°C позволяет получить однофазное соединение. Были изучены электрохимические свойства $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$. Определены значение ионной ($2.3 \cdot 10^{-7}$ См/см) и электронной ($6.1 \cdot 10^{-6}$ См/см) проводимостей, зарядной (43 мА·ч/г) и разрядной (44 мА·ч/г) емкости, показана стабильность работы электродного материала. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение электрохимических свойств $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ и изучение соединений класса ниобий-фосфатных бронз с общей формулой $\text{Na}_x(\text{NbO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_n$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Pan H., Hu Y.-S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, iss. 8, pp. 2338–2360. <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G>
- Vaalma C., Buchehilz D., Weil M., Passerini S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater.*, 2018, vol. 3, iss. 4, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>
- Zhang X., Wu Y., Mei D., Wen S. NASICON- $\text{Na}(\text{NbO}_2)_2\text{PO}_4$ anode material with high capacity and good stability for sodium-ion batteries. *Ionics*, 2024, vol. 30, iss. 11, pp. 6995–7005. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05793-x>
- Chotard J.-N., Subash N., Rafique A., Dupont L., Cabelguen P.-E., Fauth F., Masquelier C. Niobium Bronzoids as negative Electrodes: Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{16}$ and $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{16}$. *Inorg. Chem.*, 2025, vol. 64, iss. 22, pp. 10840–10849. <https://doi.org/10.1021/imorgchem.5c0063>
- Costentin G., Borel M. M., Grandin A., Leclaire A., Raveau B. Phosphate niobium bronzes and bronzoids with the MPTBp structure: $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ and $\text{Na}_{4-x}\text{A}_x\text{Nb}_7\text{MP}_4\text{O}_{32}$ fourth members of the series $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{NbO}_3)_{2m}$. *Materials Research Bulletin*, 1991, vol. 26, iss. 10, pp. 1051–1057. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90088-4)

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 27.10.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 27.10.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 178–182

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 178–182

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>, EDN: FLONBB

Научная статья

УДК 544.6:621.355

СИНТЕЗ НОВОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА ОТ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

С. А. Власов¹✉, М. И. Гонгола², М. П. Попов¹, А. П. Немудрый²

¹*Новосибирский государственный университет*

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

²*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

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

Власов Степан Алексеевич, студент, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Гонгола Марко Иванович, младший научный сотрудник, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>

Попов Михаил Петрович, кандидат химических наук, преподаватель кафедры химического материаловедения, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Синтезирован новый перспективный катодный материал для твердооксидных топливных элементов кобальтита лантана стронция, допированный катионами тантала. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода изучена высокотемпературная десорбция кислорода, определены диапазоны изменения кислородной нестехиометрии и определены значения термодинамических функций системы в области температур (600–850°C) и парциальных давлений кислорода ($\sim 10^{-5}$ –0.2 атм).

Ключевые слова: первоскиты, нестехиометрические оксиды, электродные материалы, катодные материалы, твердооксидные топливные элементы, квазиравновесное выделение кислорода

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Власов С. А., Гонгола М. И., Попов М. П., Немудрый А. П. Синтез нового катодного материала для твердооксидных топливных элементов на основе кобальтита лантана стронция и исследование зависимости термодинамических функций кислородного обмена от нестехиометрии // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 178–182. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>, EDN: FLONBB

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

Article

Synthesis and thermodynamic properties of new cathode materials for solid oxide fuel cells based on lanthanum strontium cobaltite

S. A. Vlasov¹✉, M. I. Gongola², M. P. Popov¹, A. P. Nemudry²

¹*Novosibirsk State University*

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

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

Stepan A. Vlasov, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Marko I. Gongola, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>

Mikhail P. Popov, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. Doped with tantalum cations a new prospective cathode material for solid oxide fuel cells of lanthanum strontium cobaltite was synthesized. High-temperature oxygen desorption was studied using the quasi-equilibrium oxygen release method, the ranges of oxygen nonstoichiometry were determined, and the values of thermodynamic functions of the system were obtained in the temperature ranges (600–850°C) and oxygen partial pressures ($\sim 10^{-5}$ –0.2 atm).

Keywords: perovskites, non-stoichiometric oxides, electrode materials, cathode materials, solid oxide fuel cells, quasi-equilibrium oxygen release

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/en/project/21-79-30051/>).

For citation: Vlasov S. A., Gongola M. I., Popov M. P., Nemudry A. P. Synthesis and thermodynamic properties of new cathode materials for solid oxide fuel cells based on lanthanum strontium cobaltite. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 178–182 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>. EDN: FLONBB

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) считаются перспективными устройствами для выработки электроэнергии благодаря своей высокой эффективности преобразования химической энергии в электрическую, низкому уровню выбросов и бесшумной работе, однако экономическая конкурентоспособность и срок службы системы ТОТЭ все еще ниже, чем у существующих коммерческих электростанций. Срок службы ТОТЭ в значительной степени зависит от химической и термической совместимости электрода и электролита. Снижение рабочей температуры до 500–600°C является многообещающей стратегией повышения эксплуатационной долговечности, а также уменьшения стоимости системы ТОТЭ [1]. Тем не менее, низкотемпературные ТОТЭ сталкиваются с серьезными проблемами, связанными с пониженной каталитической активностью электрода, в частности, высокое перенапряжение реакции восстановления кислорода на катоде. Для его преодоления требуется большая энергия активации по сравнению с реакцией окисления на аноде, что приводит к значительным потерям мощности и снижению производительности топливного элемента [1, 2].

Идеальный катодный материал должен соответствовать следующим требованиям: 1) высокая ионная и электронная прово-

димость, 2) высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода при рабочих температурах ТОТЭ, 3) коэффициент термического расширения, соответствующий материалу электролита.

Популярными катодными материалами в системах ТОТЭ являются оксиды со смешанной ион – электронной проводимостью (СИЭП-оксиды) со структурой перовскита на основе кобальта, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), поскольку они обладают высокой смешанной проводимостью и более высокой концентрацией кислородных вакансий ввиду наличия восстановляемых ионов и низкой прочности связи между кислородом в структуре и переходным металлом по сравнению с традиционным катодным материалом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [2]. Однако присутствие кобальта приводит к более высокому несоответствию коэффициента термического расширения с материалами электролитов. В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН была разработана стратегия дипиорования СИЭП-оксидов высокозарядными катионами B^{5+} (Ta^{5+} , Nb^{5+}) [3, 4] – инструмент для тонкой настройки их функциональных параметров [5]. Данная работа посвящена изучению катодного материала на основе LSC, дипированного tantalом, методом квазивесенного выделения кислорода (КРВК) [6]. Метод КРВК позволяет количественно оценить влияние дипиорования как на диапазон изменения кислород-

ной нестехиометрии $\Delta\delta$, так и на характер термодинамических функций (энタルпию и энтропию), описывающих изучаемый СИЭП-оксид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец LSC, допированный 5 мол.% Ta^{5+} (LSCT5), был синтезирован твердофазным методом из оксидов соответствующих металлов (х.ч.) и карбоната стронция (х.ч.) с последующим спеканием при температуре 1300°C, последовательность синтеза подробно описана в работе [7]. Полученный образец был охарактеризован методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного высокоскоростным детектором LynxEye ($CuK\alpha$ излучение). Данные были получены в диапазоне 2θ 20°–100° с шагом 0.02° и временем накопления сигнала в точке 0.5 с и описаны одной фазой с помощью метода Ритвельда (рис. 1) в программном обеспечении Topas 4.2 (Bruker, Германия) с параметром обработки $R_{wp} = 3.98\%$.

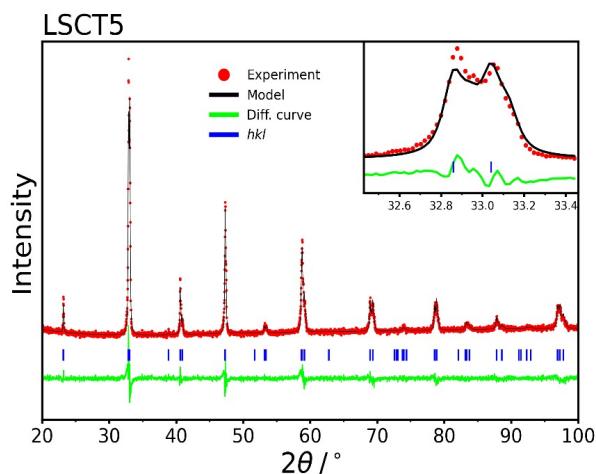


Рис. 1. Результаты уточнения по методу Ритвельда для синтезированного образца $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.95}Ta_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSCT5) (цвет онлайн)

Fig. 1. The results of the refinement using Rietveld method for the synthesized sample $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.95}Ta_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSCT5) (color online)

Исследование высокотемпературной десорбции кислорода с помощью метода

КРВК проводили в диапазоне температур 600–850°C следующим образом: порошок оксида фракции (0.064–0.160 мм) фиксировали в центре кварцевого проточного реактора с помощью кварцевой ваты, реактор помещали в трубчатую печь и нагревали до температуры 850°C при постоянном парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 0.20$ атм (смесь He/O₂) и скоростью потока 50 мл/мин, далее переключали газовые линии и выдерживали оксид в течение 7 часов в атмосфере чистого гелия ($p_{O_2} \sim 10^{-5}$). Состав газовой смеси на выходе из реактора фиксировали с помощью сигнала кислородного датчика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ-датчик). Далее снижали температуру трубчатой печи (с 850 до 600°C с шагом 25–50°C) и повторяли последовательность эксперимента на каждом температурном шаге.

Дополнительным методом изучения высокотемпературной десорбции кислорода и аттестации полученных данных является метод термопрограммируемой десорбции кислорода (ТПД- O_2) который заключается в нагреве реактора с порошком оксида с линейной скоростью нагрева 1°C/мин до 850°C в атмосфере чистого гелия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а приведены равновесные фазовые диаграммы, состоящие из релаксационных изотерм и релаксационной кривой ТПД- O_2 в координатах « $\Delta\delta - \lg p_{O_2}$ » для образца LSCT5. Полученные данные подтверждают размытие фазового перехода P1 – P2, характерного для кобальтитов [5]. В диапазоне температур и парциальных давлений кислорода общее изменение кислородной нестехиометрии $\Delta\delta$ составило 0.04 и 0.12 для температур 600 и 850°C соответственно.

В условиях проведения эксперимента КРВК химический потенциал кислорода в оксиде равен химическому потенциальному кислорода в газовой фазе над порошком

образца и может быть выражен следующим образом:

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

где R – универсальная газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, p_{O_2} – измеряемое на выходе из датчика парциальное давление кислорода, атм, $\mu^{\circ}O_2(T)$ – химический потенциал кислорода при 1 атм., $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. На рис. 2, б приведена зависимость хими-

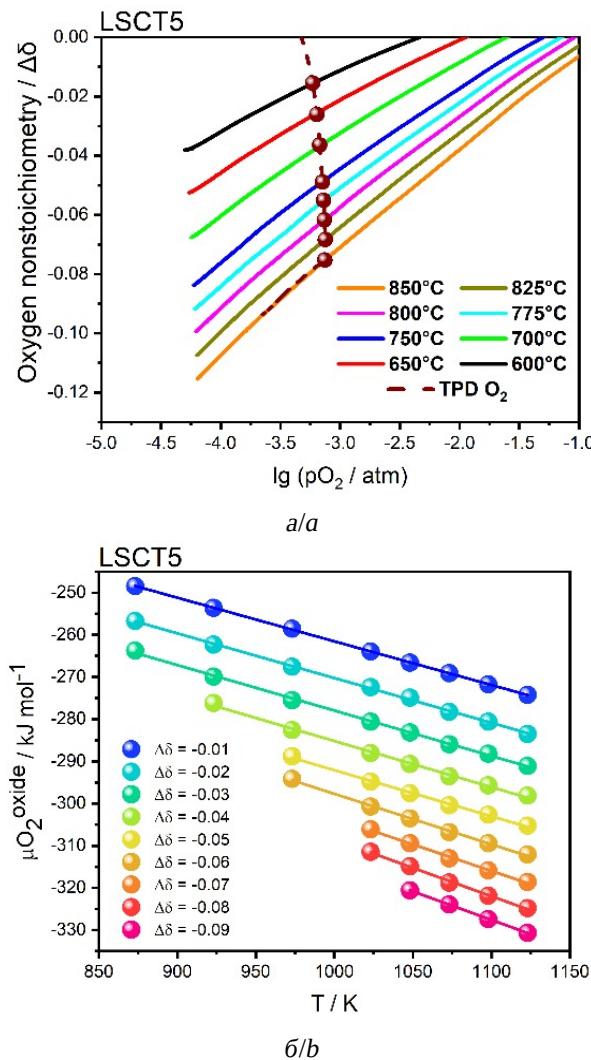


Рис. 2. Равновесная фазовая диаграмма « $\Delta\delta - \lg p_{O_2}$ » (а). Зависимость химического потенциала кислорода в оксида LSCT5 от температуры (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. The equilibrium phase diagram “ $\Delta\delta - \lg p_{O_2}$ ” (a). The dependence of the chemical potential of oxygen in LSCT5 oxide on temperature (b) (color online)

ческого потенциала кислорода оксида от температуры, полученная с помощью уравнения (1). С другой стороны, химический потенциал выражается с помощью значений парциальной энталпии и энтропии:

$$\mu_{O_2}^{oxide} = \bar{H}^{oxide} - T\bar{S}^{oxide}. \quad (2)$$

С помощью линейной аппроксимации зависимостей химического потенциала от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии из области перекрывания данных ($-\Delta\delta = 0.01 - 0.09$) были получены значения парциальной энталпии и энтропии.

По мере уменьшения количества кислорода в структуре оксида величины энтропии изменяются в пределах от 104 ± 1 до $135 \pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а энталпии от 158 ± 1 до $178 \pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Зависимость энталпии и энтропии от нестехиометрии имеет линейный характер, с коэффициентом детерминации 0.86 и 0.98 соответственно. Значения и характер зависимостей согласуется с литературными данными [7].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы с помощью метода КРВК были построены равновесные фазовые диаграммы, из которых видно, что в изучаемых диапазонах температур и парциальных давлений кислорода для образца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ отсутствуют фазовые переходы, способные резко изменять свойства материалов, а общее изменение нестехиометрии составляет 0.04 и 0.12 для температур 600 и 850°C соответственно. Была получена зависимость химического потенциала кислорода в структуре оксида от температуры для различных значений нестехиометрии, с помощью которых были получены диапазоны изменения парциальных величин энталпии и энтропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zhang W., Hu Y. H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction. *Catal. Today*, 2023, vol. 409, pp. 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.05.008>
2. Mehdi A. M., Hussain A., Song R. H., Lim T.-H., Kazmi W. W., Ishfaq H. A., Khan M. Z., Qamar S., Syed M. W., Mehran M. T. Improving the durability of cobaltite cathode of solid oxide fuel cells – a review. *RSC Adv.*, 2023, vol. 13, no. 36, pp. 25029–25053. <https://doi.org/10.1039/D3RA02571C>
3. Chizhik S. A., Bychkov S. F., Voloshin B. V., Popov M. P., Nemudry A. P. The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 1072–1081. <https://doi.org/10.1039/D0CP04856A>
4. Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta(v) cations. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 46, pp. 23240–23251. <https://doi.org/10.1039/C5TA06581J>
5. Chizhik S. A., Popov M. P., Kovalev I. V., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 450, pt. 2, art. 137970. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137970>
6. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ – $p\text{O}_2$ –T” diagrams for MIEC oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, no. 12, pp. 5527–5535. <https://doi.org/10.1039/C3CP52143E>
7. Guskov R. D., Popov M. P., Kovalev I. V., Gongola M. I., Fouad M. G., Nemudry A. P. In-depth investigation of oxygen exchange in tantalum-stabilized strontium cobaltite oxide with mixed ionic-electronic conductivity (MIEC). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2025, vol. 45, no. 12, art. 117439. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117439>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 05.11.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 183–188

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 183–188

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

Научная статья

УДК 54.053

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА МИКРОСТРУКТУРУ

О. В. Черендина[✉], Е. Д. Лаптев, Е. В. Шубникова, Е. С. Тропин,
О. А. Брагина, А. П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Черендина Ольга Владимировна, младший научный сотрудник, cherendina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9617-0168>

Лаптев Евгений Дмитриевич, лаборант-исследователь, kmree@mail.ru

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

Тропин Евгений Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, tropin@solid.nsc.ru

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

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Микротрубчатые мембранные состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ были получены методами фазовой инверсии и погружения в суспензию с последующим спеканием на воздухе. Аттестация полученных микротрубчатых мембранных осуществлялась методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также методом сканирующей электронной микроскопии. Проведен подбор оптимальной температуры спекания, которая определялась целевым применением микротрубчатых мембранных и соответствующими требованиями к их микроструктуре. Сравнительный анализ осуществлялся по следующим параметрам: внутренний и внешний диаметр, усадка, размеры газоплотного и пористого слоев.

Ключевые слова: оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью, микротрубчатые мембранные, метод фазовой инверсии, метод погружения в суспензию, каталитический мембранный реактор

Благодарности. Исследование микротрубчатых мембранных, приготовленных методом фазовой инверсии, выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН № 1024100800056-9. Исследование микротрубчатых мембранных, полученных методом погружения, выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П.

Для цитирования: Черендина О. В., Лаптев Е. Д., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Влияние способа получения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ микротрубчатых мембранных на микроструктуру // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 183–188. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

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

Article

Influence of fabrication method on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ microtubular membranes

О. В. Черендина[✉], Е. Д. Лаптев, Е. В. Шубникова, Е. С. Тропин,
О. А. Брагина, А. П. Немудрый

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

Olga V. Cherendina, cherendina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9617-0168>

Evgeniy D. Laptev, kmree@mail.ru

Elena V. Shubnikova, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Evgeniy S. Tropin, tropin@solid.nsc.ru

Olga A. Bragina, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. Microtubular membranes with the composition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ were fabricated using phase inversion and dip-coating methods, followed by sintering in air. The obtained microtubular membranes were characterized by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The optimal sintering temperature was selected taking into account the target application of the microtubular membranes and the corresponding microstructural requirements. The comparative analysis was performed based on the following parameters: inner and outer diameter, shrinkage, and the dimensions of the gas-tight and porous layers.

Keywords: mixed ionic-electronic conducting oxides, microtubular membranes, phase inversion method, dip-coating method, catalytic membrane reactor

Acknowledgments. Investigation of microtubular membranes prepared using the phase inversion technique was carried out in frames of the State assignment to ISSCM SB RAS No. 1024100800056-9. Investigation of microtubular membranes prepared by dip coating route was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P.

For citation: Cherendina O. V., Laptev E. D., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P. Influence of fabrication method on the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ microtubular membranes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 183–188 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-183-188>, EDN: HXFLLO

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

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические мембранные реакторы (КМР) представляют собой передовую технологию, интегрирующую процессы мембранныго разделения и гетерогенного катализа, что позволяет значительно улучшить эффективность химических реакций, снизить энергозатраты и минимизировать образование побочных продуктов [1]. Современные исследования в области КМР акцентируют внимание на использовании материалов с смешанной ионно-электронной проводимостью, таких как оксиды на основе ферритов, которые способны селективно транспортировать кислород в реакционные зоны [2]. Тем не менее мембранны на основе данных соединений обладают достаточно низкой механической и химической стабильностью при долговременных испытаниях в условиях работы КМР [3]. Увеличение химической стабильности мембранных материалов путем модификации состава оксида, как правило, приводит к снижению кислородных потоков. Одним из перспективных подходов к решению данной

проблемы является создание микротрубчатых мембран с уникальной микроструктурой, состоящей из пористых слоев и тонкого газоплотного слоя, который обеспечивает селективный транспорт кислорода.

Для разработки эффективных микротрубчатых мембран особое значение имеет оптимизация их микроструктуры, которая играет ключевую роль в определении их транспортных и механических свойств. Размер зерен, пористость, толщина газоплотного слоя оказывают существенное влияние на эффективность кислородного транспорта и устойчивость мембран в экспериментальных условиях. Для повышения функциональных характеристик микротрубчатых мембран необходима оптимизация методов их изготовления, обеспечивающая контроль над их микроструктурой.

Целью работы является исследование влияния способа получения микротрубчатых мембран на основе оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSBFCN) на микроструктуру получаемых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перовскитоподобный оксид на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSBFCN) был синтезирован стандартным твердофазным методом путем смешения оксидов и карбонатов [4]. Исследования фазового состава и кристаллической структуры рассматриваемого оксида проводили с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Уточнение структуры оксида методом Ритвельда осуществлялось с помощью программы Topas 4.2 (Bruker, Германия) с использованием базы данных ICDD PDF-4 (2011).

Пасты для получения микротрубчатых мембран были изготовлены в диссольвере DISPERMAT LC-55 путем смешения порошка в качестве твердой фазы, полисульфона в качестве полимера и 1-метил-2-пирролидона в качестве растворителя в соотношении 8:3:1 соответственно. Перемешивание проводилось в течение часа с чередованием скорости вращения фрезы 800/2000 об./мин с последующей дегазацией пасты в условиях вакуума.

МТ мембранны были получены двумя методами: методом фазовой инверсии с помощью экструзии полученной пасты в жидкую среду, где в качестве коагулянта использовалась дистиллированная вода (подробное описание метода представлено в работе [5]). Второй способ формирования МТ мембран основывался на методе погружения в суспензию, широко используемом для создания равномерных слоев на подложках. В рамках данного подхода с помощью изготовленной в лаборатории автоматизированной установки паста равномерно наносилась на поверхность стержня со скоростью погружения и вытягивания 500 мм/мин. Затем стержень с нанесенной пастой погружался в растворитель (дистиллированная вода). Спекание МТ мембран осуществлялось со скоростью нагрева 100°C/ч и охлаждения 180°C/ч при температурах $T = 1350^\circ\text{C}$ и $T = 1370^\circ\text{C}$ для мембран,

полученных методом погружения и фазовой инверсией соответственно. Для полного выгорания органических компонентов было использовано два температурных интервала: выдержка в течение часа при $T = 400^\circ\text{C}$ и $T = 485^\circ\text{C}$. Анализ микроструктуры и морфологии МТ мембран проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма для оксида состава LSBFCN, полученного после спекания образца при 1350°C , а также соответствующий результат уточнения структуры методом Ритвельда. Согласно приведенным на рис. 1 данным можно сказать, что синтез твердофазным методом приводит к образованию перовскитоподобного оксида LSBFCN со структурой $R\bar{3}c$ (№ PDF 49-285) с параметрами ромбодзтрической элементарной ячейки $a = b = 5.5061 \text{ \AA}$, $c = 13.4387 \text{ \AA}$. Дополнительных рефлексов, принадлежащих примесным фазам, обнаружено не было.

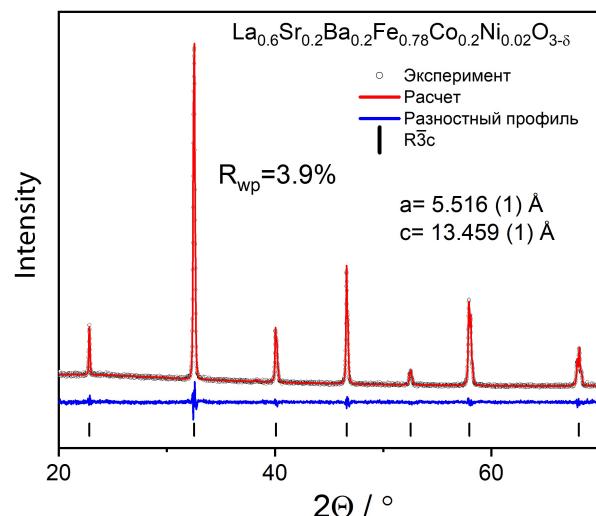


Рис. 1. Рентгенограмма, описанная методом Ритвельда для оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (цвет онлайн)

Fig. 1. The Rietveld-refined X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxide (color online)

Согласно литературным данным [6], применение метода фазовой инверсии для изготовления МТ мембран приводит к формированию характерной асимметричной микроструктуры, представленной пористыми каналами, а также газоплотным слоем между ними. Процесс изготовления МТ мембран на основе первовскитов методом погружения крайне мало изучен, а большая часть литературных данных по данному методу посвящена нанесению слоев на различные подложки [7, 8]. Данные СЭМ МТ мембран, полученных методом фазовой инверсии и погружения, приведены в таблице. Температура спекания мембран подбиралась таким образом, чтобы одновременно обеспечить формирование газоплотного слоя, необходимого для селективного транспорта кислорода, при сохранении сформировавшихся во время изготовления мембран пористых слоев.

В ходе исследования была выбрана оптимальная температура спекания МТ мембран – 1370°C для метода фазовой инверсии и 1350°C для метода погружения. Именно в этих условиях достигается образование тонкого газоплотного слоя с сохранением пористости [9, 10].

С помощью СЭМ были получены изображения, позволяющие измерить внутренние и наружные диаметры мембран, а также толщину газоплотного и пористого слоев. Измеренные параметры мембран, включая диаметр внутренней полости ($d_{\text{вн}}$), на-

ружный диаметр ($d_{\text{нар}}$), толщину газоплотного ($d_{\text{газ.сл}}$) и пористого слоев ($d_{\text{пор.сл}}$), представлены в таблице.

На основе полученных данных о внутреннем и наружном диаметре МТ мембран был рассчитан параметр усадки для каждого из методов:

$$y = \left(1 - \frac{d_{\text{нар}}(\text{после спекания})}{d_{\text{нар}}(\text{до спекания})} \right) \cdot 100\%.$$

Стоит отметить, что, несмотря на различную геометрию (рис. 2) МТ мембран, усадка у двух типов мембран практически одинакова и составляет 27(3)% для метода погружения и 31(2)% для метода фазовой инверсии. Это свидетельствует о том, что основное влияние на процесс оказывают параметры изготовления пасты, а именно соотношение порошка, полимера и растворителя. Однако микроструктурные различия у МТ мембран, полученных различными методами, существенны: микроструктура МТ мембран, сформированных методом фазовой инверсии, представлена пористыми слоями толщиной ~0.164 мм с внешней и внутренней сторон и тонким газоплотным слоем (~0.063 мм) в центре. В то же время мембранные, сформированные методом погружения, обладают пористым слоем с внешней стороны и газоплотным с внутренней, толщина которых превышает аналогичные показатели у первых в ~2–2.5 раза.

Сравнение параметров МТ мембран до и после спекания
Comparison of the parameters of MT membranes before and after sintering

Измеренные диаметры	МТ мембрана до спекания ¹	МТ мембрана после спекания ¹ при $T = 1370^\circ\text{C}$	МТ мембрана до спекания ²	МТ мембрана после спекания ² при $T = 1350^\circ\text{C}$
$d_{\text{нар}}$, мм	3.06 ± 0.08	2.21 ± 0.08	3.50 ± 0.08	2.42 ± 0.08
$d_{\text{вн}}$, мм	2.01 ± 0.07	1.42 ± 0.07	1.92 ± 0.08	1.31 ± 0.08
$d_{\text{газ.сл}}$, мм	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.21 ± 0.05	0.17 ± 0.05
$d_{\text{пор.сл}}$, мм	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.56 ± 0.03	0.30 ± 0.03

Примечание. ¹Метод фазовой инверсии, ²метод погружения.
Note. ¹The phase inversion method, ²The dip-coating method.

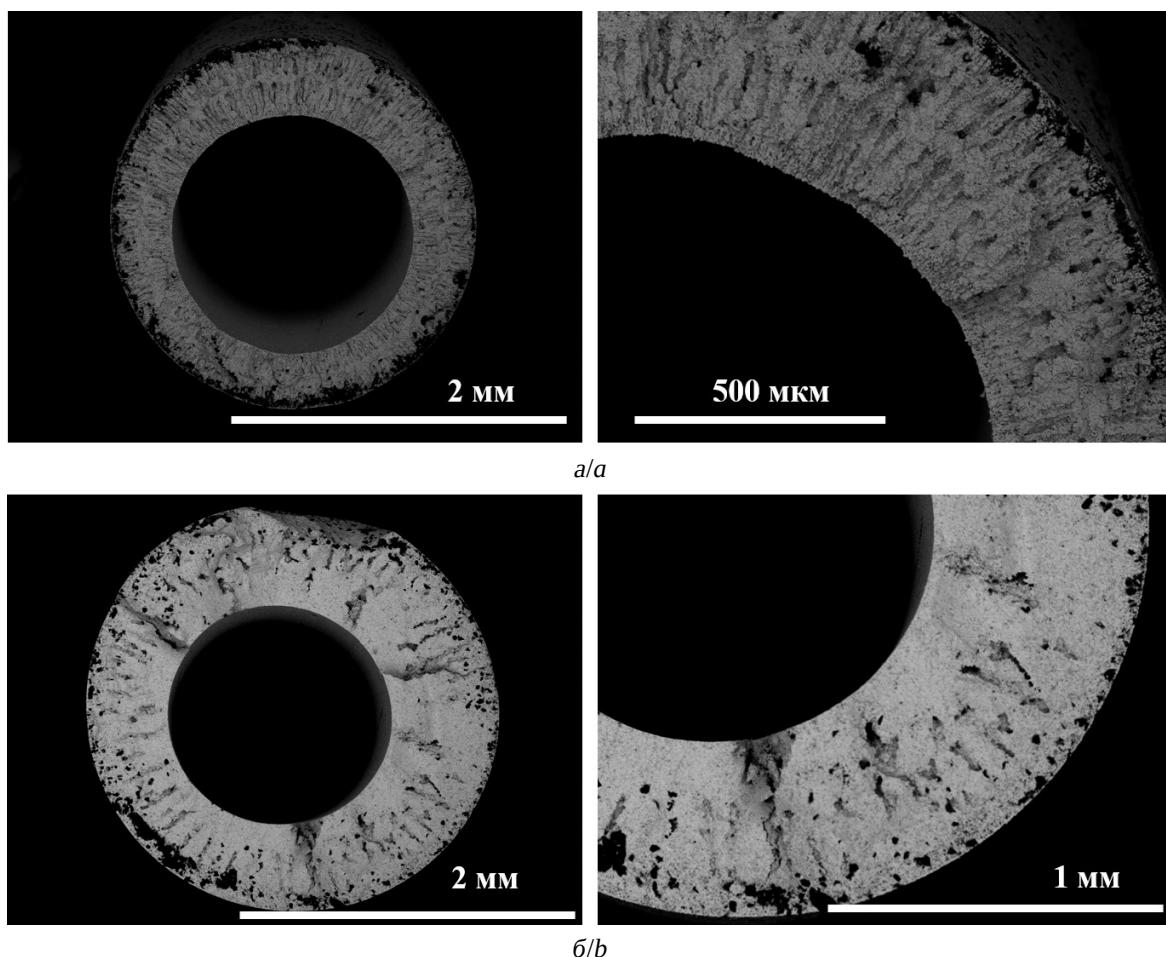


Рис. 2. Микрофотографии МТ мембран (поперечный срез), полученных методом фазовой инверсии (а), методом погружения (б)

Fig. 2. Cross-sectional micrographs of the MT membranes fabricated via the phase inversion method (a) and the dip-coating method (b)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя разные методы изготовления (фазовая инверсия, метод погружения) и варьируя температуру

спекания, можно управлять микроструктурой полученных МТ мембран, а именно расположением и толщиной пористых и газоплотного слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 220. P. 185–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>
2. Tan X., Shi L., Hao G., Meng B., Liu S. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.012>
3. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 972. Art. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>
4. Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials // J. Ind. Eng. Chem. 2018. Vol. 59. P. 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.025>
5. Нифталиева Н. В., Шубникова Е. В., Немудрый А. П. Влияние технологических параметров метода фазовой инверсии на морфологию микротруб-

чатых мембран // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 5. С. 551–556.

6. Bragina O. A., Nemudry A. P. Cobalt-free $\text{SrFe}_{1-x}\text{MoxO}_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen separation // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. Vol. 43, № 8. P. 3421–3426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.021>

7. Hashim S. M., Mohamed A. R., Bhatia S. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin-film membrane on porous support by dip-coating method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. Vol. 59, № 3. P. 505–512. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2520-x>

8. Meng X., Ding W., Jin R., Wang H., Gai Y., Ji F., Ge Y., Xie D. Two-step fabrication of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ asymmetric oxygen permeable

membrane by dip coating // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 450. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.009>

9. Tan X., Liu Y., Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44, № 1. P. 61–66. <https://doi.org/10.1021/ie0498911>

10. Wang Z., Yang N., Meng B., Tan X., Li K. Preparation and oxygen permeation properties of highly asymmetric $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ perovskite hollow-fiber membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48, № 1. P. 510–516. <https://doi.org/10.1021/ie800861q>

REFERENCES

1. Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors. *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 220, pp. 185–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>

2. Tan X., Shi L., Hao G., Meng B., Liu S. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, vol. 96, pp. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.012>

3. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 972, art. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>

4. Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, vol. 59, pp. 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.025>

5. Niftalieva N. V., Shubnikova E. V., Nemudry A. P. Effect of the technological parameters of phase inversion method on the morphology of micro-tubular membranes. *Chemistry for Substantible Development*, 2018, vol. 26, no. 5, pp. 551–556.

6. Bragina O. A., Nemudry A. P. Cobalt-free $\text{SrFe}_{1-x}\text{MoxO}_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes

for oxygen separation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023, vol. 43, no. 8, pp. 3421–3426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.021>

7. Hashim S. M., Mohamed A. R., Bhatia S. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin-film membrane on porous support by dip-coating method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, vol. 59, no. 3, pp. 505–512. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2520-x>

8. Meng X., Ding W., Jin R., Wang H., Gai Y., Ji F., Ge Y., Xie D. Two-step fabrication of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ asymmetric oxygen permeable membrane by dip coating. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 450, pp. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.023>

9. Tan X., Liu Y., Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion / sintering technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, no. 1, pp. 61–66. <https://doi.org/10.1021/ie0498911>

10. Wang Z., Yang N., Meng B., Tan X., Li K. Preparation and oxygen permeation properties of highly asymmetric $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ perovskite hollow-fiber membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 48, no. 1, pp. 510–516. <https://doi.org/10.1021/ie800861q>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 07.11.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 07.11.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 189–193

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 189–193

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYRB

Научная статья

УДК 544.6:621.355

РАЗРАБОТКА И ТЕСТИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОТРУБЧАТОГО ТИПА

И. В. Ковалев, Е. С. Тропин[✉], М. П. Попов, А. П. Немудрый

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

Иван Вячеславович Ковалев, младший научный сотрудник, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8006-4893>

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

Михаил Петрович Попов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Предложена модификация метода фазовой инверсии, позволяющая контролировать геометрические параметры (диаметры, толщину стенки, степень соосности) анодных микротрубчатых подложек твердооксидных топливных элементов с высокой точностью. Благодаря особенностям процесса фазовой инверсии, протекающего одновременно с плавлением растворителя, были получены анодные микротрубки, обладающие повышенными значениями пористости и газопроницаемости по сравнению с трубками, полученными традиционным методом экструзии с фазовой инверсией.

Ключевые слова: микротрубчатые твердооксидные топливные элементы, фазовая инверсия, кермет, пористость, газопроницаемость

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051>).

Для цитирования: Ковалев И. В., Тропин Е. С., Попов М. П., Немудрый А. П. Разработка и тестирование высокопористых анодов твердооксидных топливных элементов микротрубчатого типа // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 189–193. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYRB

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

Article

Development and testing of highly porous anodes of microtubular solid oxide fuel cells

I. V. Kovalev, E. S. Tropin[✉], M. P. Popov, A. P. Nemudry

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

Ivan V. Kovalev, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8006-4893>

Evgeniy S. Tropin, evg2306@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

Mikhail P. Popov, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. A modification of the phase inversion method that enables high-precision control of the geometric parameters (diameter, wall thickness, and degree of alignment) of anode microtubular substrates of solid oxide fuel cells was proposed. Due to unique properties of the phase inversion process, which occurs simultaneously with solvent melting, anode microtubes with increased porosity and gas permeability were obtained compared to the microtubes obtained by traditional phase inversion extrusion method.

Keywords: microtubular solid oxide fuel cells, phase inversion, cermet, porosity, gas permeability

Acknowledgments. The study was supported by grant No. 21-79-30051-P from the Russian Science Foundation (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

For citation: Kovalev I. V., Tropin E. S., Popov M. P., Nemudry A. P. Development and testing of highly porous anodes of microtubular solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 189–193 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-189-193>, EDN: IPSYPB

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

ВВЕДЕНИЕ

Микротрубчатые твердооксидные топливные элементы (МТ ТОТЭ) считаются перспективными электрохимическими устройствами для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, в том числе, в портативных приложениях, благодаря повышенной плотности мощности, быстрому выходу на рабочий режим и превосходной устойчивости к редокс- и термоциклированию [1–3]. Для повышения эффективности работы и надежности таких устройств важным является выбор метода изготовления поддерживающих микротрубок, который должен обеспечивать получение изделий с воспроизводимыми геометрическими параметрами: внешним и внутренним диаметром, толщиной стенки, высокой степенью соосности. Другим критически важным аспектом является обеспечение высокой газопроницаемости массивной пористой трубы для снижения диффузионных затруднений при подводе топлива к зоне электрохимической реакции и снижения поляризационного сопротивления на аноде. Зачастую для достижения приемлемой газопроницаемости используют большие объемы порообразователей, что может в конечном итоге приводить к нежелательным изменениям в реологическом поведении шликеров, а также к снижению механической прочности изделий [4].

Данное исследование направлено на решение проблем изготовления и эксплуатации микротрубчатых подложек ТОТЭ. Была предложена модификация метода фазовой инверсии, направленная на получение возможности варьирования геометрических параметров анодов ТОТЭ

микротрубчатого типа с высокой пористостью и газопроницаемостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микротрубчатые анодные подложки были получены методом крио-фазовой инверсии. Пасту изготавливали на основе композитного материала NiO/YSZ (кермета), растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) (х.ч., АО «ЭКОС-1») и полимера ацетил целлюлозы (АЦ) (SIGMA-ALDRICH, Co., США), взятых в массовом соотношении 7:7:1 соответственно. Кермет и АЦ предварительно просушивали в сушильном шкафу при 100°C в течение 1 ч, затем растворяли полимер в растворителе и гомогенизировали полученный раствор с керметом с помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) при скорости вращения фрезы 3000 об/мин в течение 2 ч с дальнейшей дегазацией при 70 об/мин в течение 15 мин. Полученную пасту под давлением, создаваемым пневматической системой, заливали в трубчатые кварцевые ячейки с внутренним диаметром 6.00 ± 0.05 мм с последующей установкой внутри ячейки металлического стержня. Далее помещали ячейки в емкость с этиловым спиртом, которая находилась в морозильной камере при -28°C на 12 ч. Полученные заготовки извлекали из ячеек и погружали в дистиллированную воду комнатной температуры для удаления диметилсульфоксида и полимеризации пасты. Образцы выдерживали в дистиллированной воде в течение 12 ч для завершения процесса фазовой инверсии, извлекали и просушивали при 60°C в течение 2 ч. После сушки производили предварительный обжиг

в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1200°C в течение 1 ч с изотемпературной выдержкой при 330°C длительностью 2 ч для удаления полимера. Окончательный обжиг проводили при 1400°C в течение 1 ч. Погрешность определения температуры в морозильном и сушильном шкафах составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$, в муфельных печах $\pm 1.0^\circ\text{C}$ при температурах ниже 1200°C и $\pm 1.3^\circ\text{C}$ при температурах выше 1200°C. Микроструктуру подложек изучали на их сломах методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM 1000 (Hitachi, Япония). Восстановление оксида никеля в составе кермета проводили в смеси аргона и водорода при 600°C в течение 1 ч.

Газопроницаемость анодных микротрубок измеряли на специально разработанном испытательном стенде (ООО «Неосиб», г. Новосибирск). Стенд включал регулятор расхода газа (РРГ) и дифференциальный датчик давления. Трубку фиксировали внутри герметичного металлического цилиндра, внутрь которого (и снаружи испытываемой трубки) с помощью РРГ подавали поток (W) водорода в диапазоне 0.3–6.0 л/ч. Измерения проводили при $23 \pm 1^\circ\text{C}$. В результате прохождения потока газа через стенку пористой труб-

ки площадью S (м^2) внутри металлического цилиндра создавалось избыточное давление Δp (бар), пропорциональное потоку газа, которое фиксировали датчиком давления. Давление газа на выходе из трубы соответствовало атмосферному. Обрабатывая зависимость избыточного давления от потока газа, рассчитывали значения газопроницаемости σ ($\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$):

$$\sigma = \frac{W}{\Delta p \cdot S}.$$

Полученные значения газопроницаемости микротрубок сравнивали со значениями для подложек, полученных стандартным методом экструзии с фазовой инверсией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты СЭМ спеченных подложек, полученных методами экструзии и крио-фазовой инверсии. В стандартном методе экструзии жидкая паста коагулирует при контакте с водой как с внешней, так и внутренней стороны, что приводит к образованию уплотнения в центре трубы (отмеченная красным зоной на рис. 1, а) и большому разбросу линейных размеров трубы. Метод крио-фа-

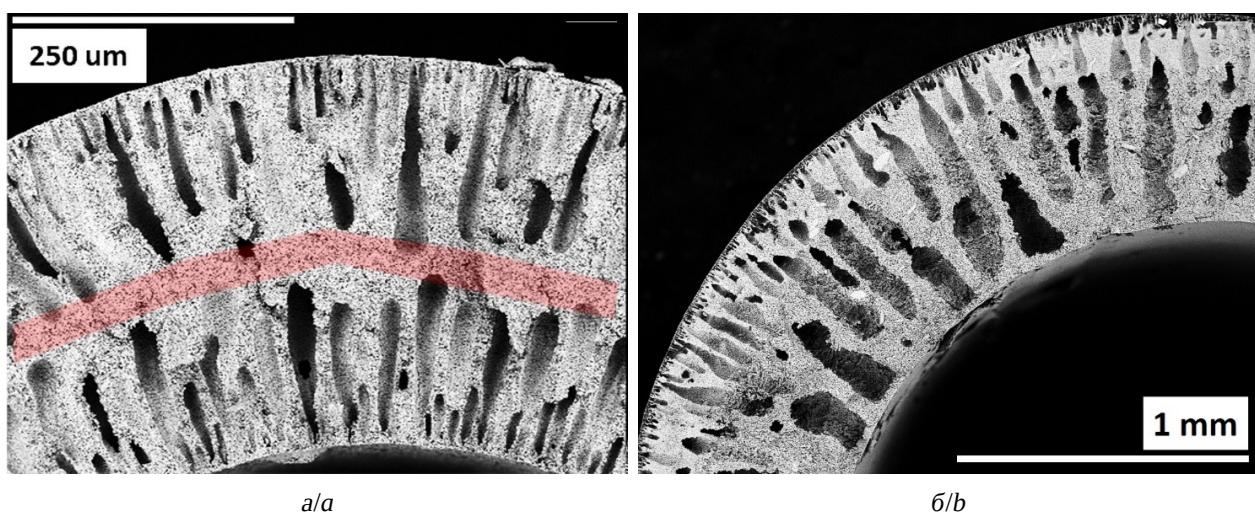


Рис. 1. Данные СЭМ анодных подложек, изготовленных методами экструзии (а) и крио-фазовой инверсии (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. SEM data of anode substrates produced by extrusion (a) and cryo-phase inversion (b) methods (color online)

зовой инверсии предполагает коагуляцию замороженной пасты, где процесс выхода растворителя происходит одновременно с его плавлением и только с внешней стороны, что позволяет избежать образования уплотнений внутри подложки (рис. 1, б). Более того предлагаемый метод концептуальным образом приводит к воспроизведимости линейных размеров подложек в том случае, если литьевые формы обладают высоким качеством и изготовлены при помощи высокоточного оборудования.

На рис. 2 приведены зависимости избыточного давления от величины потока водорода через стенку трубы.

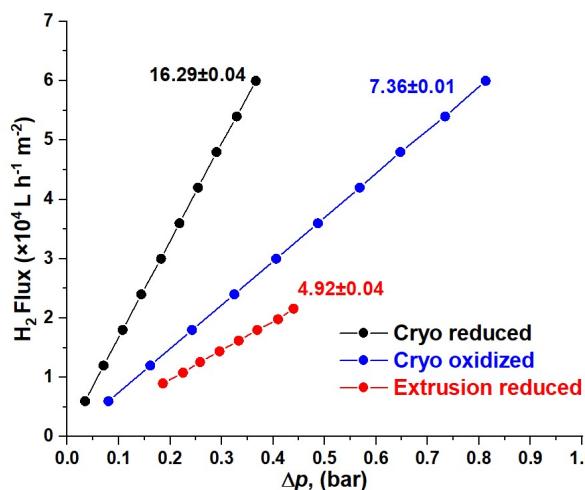


Рис. 2. Зависимость избыточного давления от потока водорода для анодных подложек, полученных разными методами (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of excess pressure on hydrogen flow for anode substrates obtained by different methods (color online)

Газопроницаемость микротрубок, полученных экструзией в окисленном состоянии кермета не удалось измерить имеющимся в распоряжении методом, так как при минимальных потоках водорода в пределах имеющейся калибровки расходометра значение избыточного давления превышало предел измерения датчика давления. Тем не менее, удалось зафиксировать газопроницаемость образцов после восстанов-

ления ($\sigma = 4.92 \pm 0.04 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1}$), что позволяет утверждать о том, что значение газопроницаемости окисленных трубок находится ниже установленного значения. Из рис. 2 видно, что значения газопроницаемости микротрубок, полученных методом крио-фазовой инверсии значительно выше таковых для метода экструзии даже в окисленном состоянии кермета (~ в 1.5 раза). При нормировке стандартных значений газопроницаемости на толщину стенки восстановленных подложек (~750 мкм и около 400 мкм для методов крио-фазовой инверсии и экструзии, соответственно) прирост газопроницаемости составляет ~6.2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При реализации традиционного метода экструзии в процессе фазовой инверсии растворитель имеет возможность двигаться как в направлении внутреннего, так и в направлении внешнего коагулянта. В результате в центре стенки трубы образуется более плотный слой материала, разделяющий два более пористых слоя, имеющих продолговатую (finger-like) форму [5]. В предложенном нами методе растворитель не имеет возможности двигаться в направлении внутреннего пространства трубы, так как в нем установлен металлический стержень, являющийся частью литьевой формы. Таким образом, более плотный слой материала вблизи центра стенки трубы не образуется. К тому же особенности фазовой инверсии, протекающей одновременно с плавлением растворителя, позволяют получить более высокую пористость и поры с формой, близкой к сферической. Сочетание двух факторов, описанных выше, позволяют получать анодные микротрубки как с более воспроизведимыми геометрическими параметрами, так и с повышенными значениями газопроницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Kendall K. Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, vol. 7, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02350.x>
2. Sivtsev V., Lapushkina E., Kovalev I., Guskov R., Popov M., Nemudry A. Microtubular solid oxide fuel cells with a two-layer LSCF/BSCFM5 cathode. *Green Carbon.*, 2023, vol. 1, no. 2, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.greenc.2023.11.002>
3. Yang C., Jin C., Chen F. Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, no. 5, pp. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.02.024>
4. Monzón H., Laguna-Bercero M. A. The influence of the reducing conditions on the final microstructure and performance of nickel-yttria stabilized zirconia cermets. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 221, pp. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.152>
5. Lu X., Li T., Bertei A., Cho J. I. S., Heenan T. M. M., Rabuni M. F., Li K., Brett D. J. L., Shearing P. R. The application of hierarchical structures in energy devices: New insights into the design of solid oxide fuel cells with enhanced mass transport. *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, pp. 2281–2634. <https://doi.org/10.1039/c8ee01064a>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 07.11.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 07.11.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 194–199

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 194–199

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-194-199>, EDN: JZFDJH

Научная статья

УДК 544.6:621.355

СТРУЙНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО ИНТЕРКОННЕКТОРА НА ОСНОВЕ $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ ДЛЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Д. Фроленкова¹, А. И. Титков¹, Е. А. Перова^{1,2}, И. В. Толстобров³

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

²Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

³Вятский государственный университет

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

Фроленкова Анна Дмитриевна, младший научный сотрудник, frolenkova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0005-5233-0006>

Титков Александр Игоревич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, a.titkov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

Перова Екатерина Александровна, ¹лаборант, ²магистрант, e.perova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9061-6363>

Толстобров Иван Владимирович, младший научный сотрудник, usr08669@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0133-6150>

Аннотация. Представлен новый дизайн интерконнектора для трубчатых твердооксидных топливных элементов, в котором функции электрического соединения и механического/газового распределения разделены. Электрическое соединение элементов реализовано отдельной металлической проволокой, прокладываемой по окружности каркаса. Разработан состав пасты и параметры струйной 3D-печати, а также режим спекания, позволившие получить плотные образцы с высокой микротвердостью. Данный подход позволяет использовать химически и термически совместимый с электролитом материал $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, исключая проблемы проводимости и коррозии, присущие традиционным интерконнекторам.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, интерконнектор, струйная 3D-печать, стабилизированный иттрием диоксид циркония

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (https://rscf.ru/prjcard_int?21-79-30051).

Для цитирования: Фроленкова А. Д., Титков А. И., Перова Е. А., Толстобров И. В. Струйная 3D-печать керамического интерконнектора на основе $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 194–199. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-194-199>, EDN: JZFDJH

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

Article

Inkjet 3D printing of a YSZ-based ceramic interconnect for microtubular solid oxide fuel cells

А. Д. Фроленкова¹, А. И. Титков¹, Е. А. Перова^{1,2}, И. В. Толстобров³

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

³Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

Anna D. Frolenkova, frolenkova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0009-0005-5233-0006>

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

Ekaterina A. Perova, e.perova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9061-6363>

Ivan V. Tolstobrov, usr08669@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0133-6150>

Abstract. A new design of the interconnect for tubular solid oxide fuel cells was presented. The functions of electrical connection and mechanical/gas distribution were separated in this interconnect. The electrical connection of the elements was provided by a separate metal wire laid around the frame. The paste composition and parameters for inkjet 3D printing, as well as the sintering regime, were optimized, enabling the production of dense samples with high microhardness. This approach allows for the use of $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ (YSZ) material, which is chemically and thermally compatible with the electrolyte, eliminating the conductivity and corrosion problems taking place in traditional interconnects.

Keywords: solid oxide fuel cell, interconnect, inkjet 3D printing, yttria-stabilized zirconia

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (https://rscf.ru/prjcard_int?21-79-30051).

For citation: Frolenkova A. D., Titkov A. I., Perova E. A., Tolstobrov I. V. Inkjet 3D printing of a YSZ-based ceramic interconnect for microtubular solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 194–199 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-194-199>, EDN: JZFDJH

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают высокой эффективностью и гибкостью в выборе топлива, а интерконнекторы играют ключевую роль в обеспечении надежного электрического соединения и механической стабильности [1]. Трубчатая конфигурация ТОТЭ имеет преимущества перед планарной, включая высокую механическую стойкость и устойчивость к термоциклированию [2], однако создание эффективной системы соединения отдельных элементов остается сложной задачей.

Традиционные металлические интерконнекторы подвержены деградации из-за окисления и испарения хрома [3], а керамические (например, на основе $LaCrO_3$) сложны и дороги в изготовлении. В данной работе предлагается новый подход к созданию интерконнекторов из материалов, не обладающих электронной проводимостью. Таким образом, интерконнектор выполняет функцию несущей основы, в которой фиксируются и герметизируются единичные ТОТЭ, а электрическая коммутация осуществляется за счёт металлической проволоки или на несённых на поверхность интерконнектора шин из проводящих материалов. Это позво-

ляет независимо оптимизировать материалы для каждой функции и решить проблему несоответствия термического расширения между интерконнектором и несущей основной ТОТЭ, возникающую при использовании сталей и сплавов.

Недавние достижения в области 3D-печати позволяют изготавливать сложные компоненты ТОТЭ, устранив ограничения традиционных процессов [3]. Однако контроль параметров печати и состава паст критически важен для предотвращения дефектов и обеспечения микроструктурной воспроизводимости [3, 5]. В работе используется коммерческий порошок YSZ, известный своими механическими свойствами и термической стабильностью [1], для 3D-печати интерконнекторов. Поскольку параметры спекания, особенно температура, определяют микроструктуру и механические свойства [6], задача исследования – оценить влияние температуры спекания на микротвердость каркасов из YSZ. Изучение трех образцов, отожженных при разных температурах, проводилось для определения оптимального режима, обеспечивающего необходимую механическую прочность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза композитных материалов использовали оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия 10 мол.% YSZ10 (SOFCLAN, Китай, $\geq 99.5\%$), бутилгликоль 99% (SigmaAldrich), полимер поливинилбутираль (PVB) (SigmaAldrich), пластификатор дибутилфталат (DBF) 99% (SigmaAldrich), дисперсант BYK (BYKChemie).

Для приготовления пасты для 3D-печати PVB, DBF и BYK растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу, затем добавляли порошок YSZ10 и диспергировали при скорости вращении ротора мельницы 4500 об/мин в течение двух часов. Вязкость пасты измеряли с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-RV (Brookfield Engineering Labs Inc., Миддлборо, Массачусетс, США) с геометрией конус/пластина при температуре 25°C.

Печать образцов проводили на лабораторном 3D-принтере, изготовленном по индивидуальному заказу. Принтер сочетает в себе возможность использования различных систем дозирования низковязких и высоковязких композиций для 3D-печати различных материалов [7]. Все эксперименты по печати проводили с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.1 мм (NordsonCorporation, Германия – США). Температура подложки для печати была 150°C. Процесс спекания керамики проводили в камерной высокотемпературной электропечи ПВК-1,6-5-220 В (НПП «Теплоприбор», Россия).

Параллельно для отработки температурного режима спекания и исследование влияния температуры спекания на микроструктуру и микротвердость интерконнекторов были изготовлены контрольные образцы-аналоги методом литья на подложку. Для этого оптимизированную пасту заливали в тефлоновые формы, выдерживали в сушильном шкафу при температуре 120°C для стабилизации, после чего производили удаление органической составляю-

щей и спекание в тех же условиях, что и напечатанные образцы.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TM1000 (HitachiLtd., Япония). Для измерения пористости образцов проводили анализ большой выборки микрофотографий СЭМ в программе ImageJ. Микротвердость измерялась методом Виккерса с применением нагрузки 1 кгс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Реализация конструкции интерконнектора

На рис. 1 представлена CAD-модель разработанного интерконнектора.

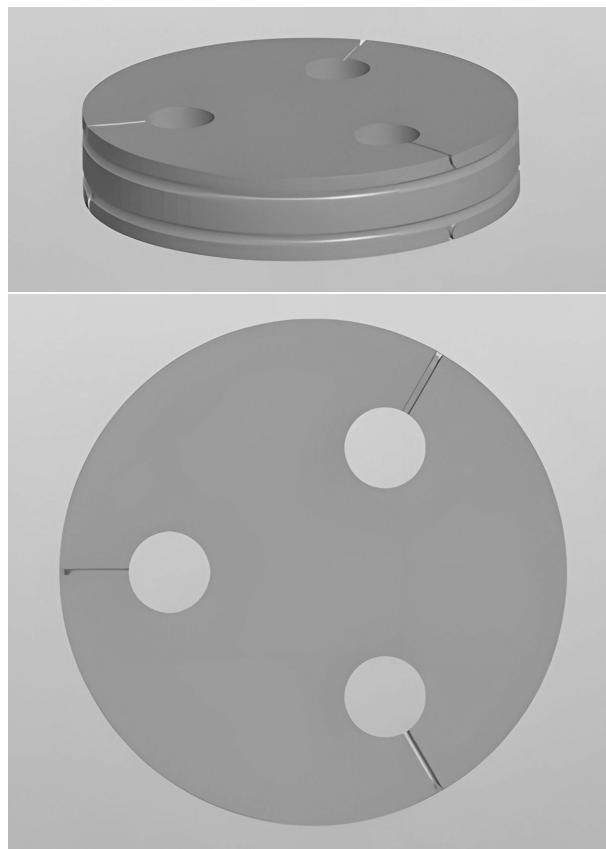


Рис. 1. CAD-модель интерконнектора

Fig. 1. CAD model of the interconnect

Основой предложенной конструкции является монолитный керамический каркас,

в котором интегрированы газовые каналы. Данное решение позволяет эффективно распределить реагенты между соседними трубчатыми ТОТЭ в батарее. Для реализации электрического соединения элементов по периметру интерконнектора выполнена специальная канавка, в которую укладывается металлическая проволока. Таким образом, керамическая основа из YSZ отвечает за механическую прочность и герметизацию газовых потоков, а проводящая функция делегирована металлической проволоке, что позволяет избежать проблем окисления и испарения, характерных для цельных металлических интерконнекторов.

2. Приготовление пасты

Для приготовления пасты использовали 17 г порошка YSZ, 11 г бутилгликоля 1 г PVB, 1.5 г DBF и 1 г BYK. Приведем основные характеристики аттестованной пасты:

процентильные значения распределения частиц по размерам, мкм	0.08(D50) 0.115(D90)
вязкость, мПа·с (при скорости сдвига 10 c^{-1})	7086
содержание твердой фазы, вес.%	70

3. Оптимизация параметров печати

Было исследовано влияние параметров струйной печати на качество формируемых слоев. При растровом шаге 1 мм и частоте 20 Гц наблюдалось большое межслоевое

расстояние, что указывало на недостаточное перекрытие капель (рис. 2, слева). При растровом шаге 0.6 мм и частоте 18 Гц происходило разбрзгивание пасты (рис. 2, посередине). Оптимальным режимом, обеспечившим формирование непрерывных и однородных слоев, оказался растровый шаг 0.7 мм с частотой печати 20 Гц (рис. 2, справа).

Успешная печать данной конструкции демонстрирует возможность создания сложных керамических каркасов с системой внутренних каналов методом струйной 3D-печати. Полученные результаты подтверждают перспективность предложенного подхода с разделением функций, где YSZ-каркас обеспечивает механическую стабильность и газораспределение.

4. Влияние температуры спекания на микроструктуру и свойства

Результаты исследования зависимости свойств YSZ от температуры спекания представлены в таблице. С повышением температуры от 1300°C до 1500°C наблюдается значительное увеличение плотности и микротвердости образцов. При температуре спекания 1500°C достигается минимальная пористость ($\sim 7\%$) и максимальная микротвердость ($1189 \pm 113\text{ HV}$), что свидетельствует о формировании плотной микроструктуры, необходимой для обеспечения газонепрони-



Рис. 2. Вид напечатанного слоя интерконнектора на полиимидной подложке в процессе оптимизации параметров струйной 3D-печати (цвет онлайн)

Fig. 2. The printed interconnect layer on the polyamide substrate during the optimization of inkjet 3D printing parameters (color online)

цаемости интерконнектора в условиях работы ТОТЭ.

Характеристики материала YSZ, спеченного при разных температурах

Characteristics of material, sintered at various temperatures

Образец / Температура	Пористость, %	Микротвердость, ед. Виккерса (HV)
YSZ / 1300°C	20	230 ± 12
YSZ / 1400°C	15	533 ± 45
YSZ / 1500°C	7	1189 ± 113

ВЫВОДЫ

1. Разработан керамический интерконнектор для микротрубчатых ТОТЭ на основе коммерческого порошка YSZ. Предложена концепция с разделением функций, где каркас из YSZ обеспечивает механическую ста-

бильность и газораспределение, а электрическое соединение реализуется отдельной металлической проволокой.

2. Разработан состав пасты и параметры струйной печати: содержание порошка 70%, растрочный шаг 0.7 мм, частота печати 20 Гц для сопла диаметром 100 мкм, что позволяет получать образцы без дефектов.

3. Установлено, что спекание при температуре 1500°C обеспечивает получение плотных образцов с пористостью ~7% и высокой микротвердостью в 1189 ± 113 HV, что необходимо для создания газоплотного интерконнектора.

4. Показана принципиальная возможность использования струйной 3D-печати для создания сложных керамических компонентов ТОТЭ с заданной геометрией, что открывает путь к проектированию и изготовлению высокоэффективных энергетических устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masciandaro S., Torrell M., Leone P., Tarancón A. Three-dimensional printed yttria-stabilized zirconia self-supported electrolytes for solid oxide fuel cell applications // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. № 1. P. 9–16. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1712.04036>

2. Собянин В. А. Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана // Российский химический журнал. 2003. № 6. С. 74–83.

3. Конышева Е. Ю. Перовскитоподобные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов: закономерности химической и термической стабильности : дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 305 с.

4. Kawale S. S., Kelsall G. H. Inkjet 3D-printing of functional layers of solid oxide electrochemical reactors : A review // Reaction Chemistry & Engineering. 2022. Vol. 7. № 1. P. 10–28. <https://doi.org/10.1039/D1RE00454A>

5. Farandos N. M., Kleiminger L., Li T., Hankin A., Kelsall G. H. Three-dimensional Inkjet Printed Solid Oxide Electrochemical Reactors. I. Yttria-

stabilized Zirconia Electrolyte // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 213. P. 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.103>

6. Родионова С. Д., Деменева Н. В., Орлов В. И., Когтенкова О. А., Бредихин С. И. Исследование механических характеристик новой отечественной ферритной нержавеющей стали Х24, рассматриваемой в качестве материала для изготовления токовых коллекторов батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ // 11-я Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (24–27 июня 2024 г.) : сборник трудов / науч. ред. С. И. Бредихин. Черноголовка : ИФТТ РАН, 2024. С. 110–111. <https://doi.org/10.24412/cl-37211-FC-2024.38>

7. Asmedianova A., Malbakhova I., Logutenko O., Vorobyev A., Borisenko T., Bagishev A., Titkov A. A novel approach to tailoring the microstructure and electrophysical properties of Ni/GDC-based anodes by combining 3D-inkjet printing and layer-by-layer laser treatment // Ceramics International. 2024. Vol. 50. № 11. P. 19487–19496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.264>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Masciandaro S., Torrell M., Leone P., Tarancón A. Three-dimensional printed yttria-stabilized zirconia self-supported electrolytes for solid oxide fuel

cell applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, no. 1, pp. 9–16. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1712.04036>

2. Sobyanin V. A. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells and Methane Conversion. *Russian Journal of Chemistry*, 2003, no. 6, pp. 74–83 (in Russian).
3. Konyshova E. Yu. *Perovskite-like Materials Based on Transition and Rare Earth Metals: Patterns of Chemical and Thermal Stability*. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Saint Petersburg, 2018. 305 p. (in Russian).
4. Kawale S. S., Kelsall G. H. Inkjet 3D-printing of functional layers of solid oxide electrochemical reactors: A review. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2022, vol. 7, no. 1, pp. 10–28. <https://doi.org/10.1039/D1RE00454A>
5. Farandos N. M., Kleiminger L., Li T., Hankin A., Kelsall G. H. Three-dimensional Inkjet Printed Solid Oxide Electrochemical Reactors. I. Yttria-stabilized Zirconia Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 213, pp. 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.103>
6. Rodionova S. D., Demeneva N. V., Orlov V. I., Kogtenkova O. A., Bredikhin S. I. Mechanical characteristics of new Russian ferritic stainless steels X24 considered for SOFC and SOEC applications. In: Bredikhin S. I., sci. ed. *The Eleventh All-Russian Conference “Fuel Cells and Power Plants Based on Them”* (June 24–27, 2024). Chernogolovka, ISSP RAS Publ., 2024, pp. 110–111 (in Russian). <https://doi.org/10.24412/cl-37211-FC-2024.38>
7. Asmedianova A., Malbakhova I., Logutenko O., Vorobyev A., Borisenko T., Bagishev A., Titkov A. A novel approach to tailoring the microstructure and electrophysical properties of Ni/GDC-based anodes by combining 3D-inkjet printing and layer-by-layer laser treatment. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, no. 11, pp. 19487–19496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.264>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 04.10.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 04.10.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 200–204

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 200–204

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

Научная статья

УДК 541.135.4

ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

О. А. Подгорнова[✉], Н. А. Федоров, Н. Ф. Уваров

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Подгорнова Ольга Андреевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, podgornova.nsk@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-9857-1457>

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

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

Аннотация. Твердые полимерные электролиты являются одним из перспективных материалов для твердотельных суперконденсаторов. В данной работе были получены твердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера (ПУ-ПФЛ100), наполненного раствором LiBF₄ в N-метил-2-пирролидоне. Методами циклической вольтамперометрии и гальваниостатического заряда/разряда было показано, что симметричные суперконденсаторные ячейки Ti₃C₂/AC//ПУ-ПФЛ100//Ti₃C₂/AC, в которых в качестве электродов используется композит Ti₃C₂ с активированным углеродом, а ПУ-ПФЛ100 используется в качестве электролита и сепаратора, показывают удельную емкость 34.5 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с при комнатной температуре.

Ключевые слова: твердотельный суперконденсатор, твердый полимерный электролит, полиуретановый эластомер

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 12103250006-5.

Для цитирования: Подгорнова О. А., Федоров Н. А., Уваров Н. Ф. Твердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера для твердотельных суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 200–204. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

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

Article

Polyurethane elastomer-based solid polymer electrolytes for solid-state supercapacitors

О. А. Подгорнова[✉], Н. А. Федоров, Н. Ф. Уваров

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

Olga A. Podgornova, podgornova.nsk@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-9857-1457>

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

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

Abstract. Solid polymer electrolytes are one of the promising materials for solid-state supercapacitors. In this work, the solid polymer electrolytes PU-PFL100 were obtained based on polyurethane elastomer filled with LiBF₄ solution in N-methyl-2-pyrrolidone. Using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge methods, it was shown that Ti₃C₂/AC//PU-PFL100//Ti₃C₂/AC symmetrical supercapacitor cells, in which the composite based on Ti₃C₂ with activated carbon is used as electrodes, and PU-PFL100 is used as electrolyte and separator, exhibit specific capacitance of 34.5 F/g at a scan rate of 5 mV/s at the room temperature.

Keywords: solid-state supercapacitor, solid polymer electrolyte, polyurethane elastomer

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the state assignment to ISSCM SB RAS, project No. 121032500065-5.

For citation: Podgornova O. A., Fedorov N. A., Uvarov N. F. Polyurethane elastomer-based solid polymer electrolytes for solid-state supercapacitors. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 200–204 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

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

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) – перспективные устройства для хранения энергии благодаря их высокой удельной мощности, быстрой скорости заряда/разряда и длительному сроку службы [1]. Одним из наиболее важных компонентов СК является электролит, обеспечивающий перенос ионов между положительным и отрицательным электродами [2]. Обычно в СК используются жидкие электролиты из-за их высокой ионной проводимости. Однако использование жидких электролитов ограничивает возможности широкого применения СК из-за возможной утечки электролита. Переход от жидких к квазивердым полимерным электролитам (ТПЭ) позволяет решить данную проблему [3]. Для СК на основе ТПЭ характерны гибкость, отсутствие утечки электролита, длительный срок хранения и высокая безопасность.

Обычно ТПЭ состоят из полимерной матрицы и растворенных в ней солей щелочных металлов. В настоящее время в качестве матриц могут быть использованы различные полимерные материалы, такие как полиэтиленоксид, полиметилметакрилат, полиакриламид, поликарбонат и другие [4]. Однако такие полимеры чрезвычайно гигроскопичны и их целесообразно использовать лишь во влажной атмосфере. В качестве альтернативной матрицы для ТПЭ можно использовать полиуретан (ПУ) благодаря его механической прочности, высокой гибкости, электрохимической стабильности. Полиуретан имеет уникальную структуру, состоящую из мягких и жестких сегментов [5]. Мягкие сегменты обычно состоят из полиэфиров и обес-

печивают гибкость полиуретана, а жесткие сегменты, состоящие из изоцианатов, обеспечивают механическую стабильность посредством π-π взаимодействий и водородных связей. Свойства квазивердых полимерных электролитов на основе полиуретана можно легко регулировать, изменяя состав мягкого и жесткого сегментов. Ранее нами было показано, что полиуретан набухает в растворах некоторых органических солей, содержащих соли лития с образование ТПЭ, обладающих высокой ионной проводимостью [6].

В данной работе была исследована возможность использования ТПЭ на основе полиуретанового эластомера в качестве органического электролита для гибких суперконденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТПЭ на основе полиуретанового эластомера (далее ПУ-ПФЛ100) были синтезированы в два этапа. На первом этапе преполимер ПФЛ 100 на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата ТДИ (ООО «СУРЭЛ», Россия) нагревали до 50°C и смешивали с нагретым до 110°C отвердителем 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан $C_{12}H_{12}N_2Cl_2$ (MOCA, Jiangsu Xingyuan Chemical Co. Ltd.) в массовом соотношении 1:6 с помощью диссольвера Dispermat CN со скоростью 2500 об./мин в течение 30 с при вакуумировании. Полученную смесь заливали в разогретую до 110°C металлическую форму и выдерживали 1 ч при 110°C. После охлаждения полученный образец извлекали и выдерживали в течение 7 дней при комнатной температуре на воздухе. На втором этапе полученный полиуретано-

вый эластомер помещали в 7 мас.% раствор соли тетрафторбората лития LiBF₄ (Vekton, Россия) в N-метил-2-пирролидоне (НМП, Реахим, Россия) и выдерживали в герметично закрытом сосуде 48 часов для получения готового ТПЭ.

Структура полиуретанового эластомера и ПУ-ПФЛ100 была охарактеризована методом ИК-спектроскопии с помощью Фурье-спектрометра ФТ-801 (Симекс, Россия) в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Для исследования электрохимических свойств ПУ-ПФЛ100 были собраны симметричные суперконденсаторные ячейки Ti₃C₂/AC//ПУ-ПФЛ100//Ti₃C₂/AC, в которых пластина образца ПУ-ПФЛ100 играла роль одновременно электролита и сепаратора, к которой с двух сторон были прижаты одинаковые электроды на основе композита MXene (Ti₃C₂) и активированного углерода (AC). Толщина ПУ-ПФЛ100 составляла 0.25 см. Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) были получены при различных скоростях сканирования (10, 20 и 50 мВ/с) в диапазоне напряжений от -4.5 до 4.5 В. Кривые гальваностатического заряда/разряда были записаны при плотностях тока 0.5, 1.0 и 1.5 мА в диапазоне напряжений от 0 до 4.0 В. Все электрохимические измерения были проведены с использованием потенциостата-гальваностата PS-50 (SmartStat, Черноголовка, Россия) в двухэлектродной конфигурации при комнатной температуре.

Удельная емкость рабочего электрода была рассчитана по ЦВА кривым в соответствии с уравнением

$$C_m = \frac{2}{mv\Delta V} \int_{V^-}^{V^+} IdV,$$

где C_m – удельная емкость, Ф/г; m – масса активного материала, г; v – скорость сканирования, В/с; I – сила тока, А; $\Delta V = V^+ - V^-$ – диапазон напряжений, В. При использовании метода гальваностатического заряда/разряда значение удельной емкости

определяли в соответствии с уравнением

$$C_m = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V},$$

где C_m – удельная емкость, Ф/г; $I = \text{const}$ – сила тока, А; Δt – время заряда или разряда в области напряжений ΔV .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК-спектры полиуретанового эластомера и ТПЭ на его основе (ПУ-ПФЛ100). Для ТДИ, использующего для синтеза полиуретанового эластомера, характерно наличие на ИК-спектре полосы колебаний изоцианатной группы при 2250 см⁻¹. Ее отсутствие указывает на успешный синтез полиуретанового эластомера (рис. 1, а) [7]. На ИК-спектре ПУ-ПФЛ100 (рис. 1, б) полосы колебаний, характерные для НМП, перекрывают полосы колебаний полиуретанового эластомера, следовательно, молекулы НМП хорошо заполняют полимерную матрицу. Полоса колебаний при 1048 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи B-F в анионе BF₄⁻ [8]. Следует отметить, что не наблюдается полос колебаний, характерных для адсорбированной воды, что указывает на то, что полимер не является гигроскопичным.

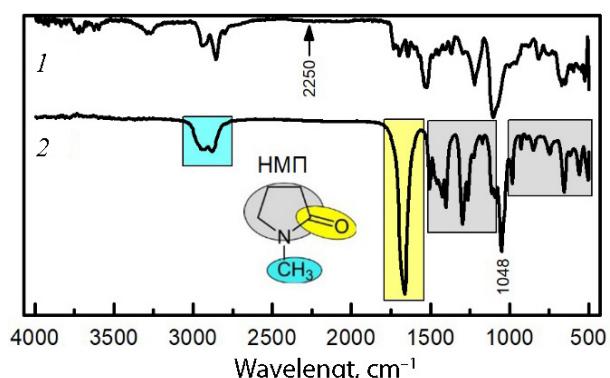


Рис. 1. ИК-спектры полиуретанового эластомера (1) и ПУ-ПФЛ100 (2) (цвет онлайн)

Fig. 1. IR spectra of polyurethane elastomer (1) and PU-PFL100 (2) (color online)

На рис. 2 показаны ЦВА кривые и кривые гальваностатического заряда/разряда для симметричной ячейки Ti₃C₂/AC//ПУ-

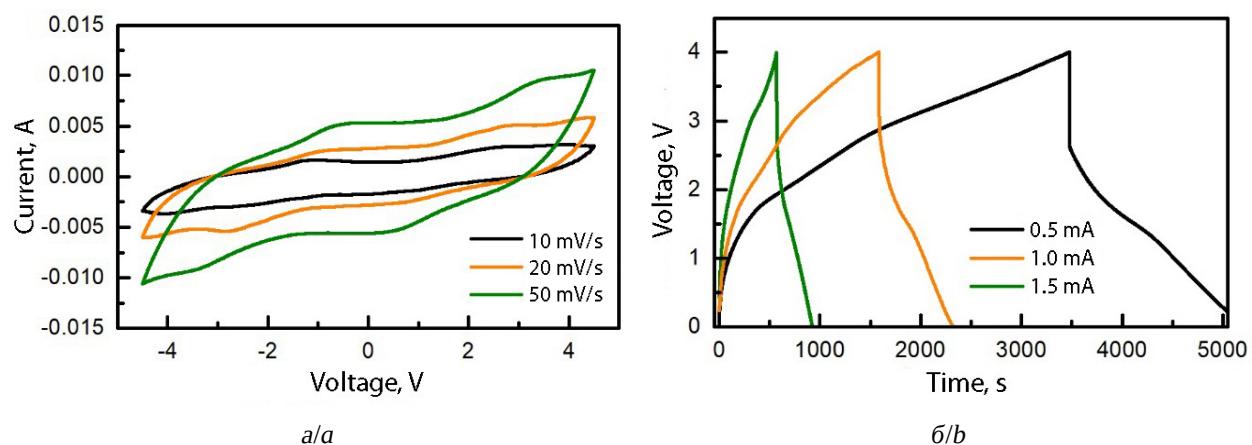


Рис. 2. ЦВА кривые (а) и кривые гальваностатического заряда/разряда (б) для симметричной суперконденсаторной ячейки $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ (цвет онлайн)

Fig. 2. CVA curves (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) for a symmetric supercapacitor cell $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{PU-PFL100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ (color online)

ПФЛ100// $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$. ЦВА кривые (рис. 2, а), записанные при скоростях сканирования 10, 20 и 50 мВ/с, имеют симметричную форму в диапазоне потенциалов от -4.5 до 4.5 В и несколько широких пиков, что указывает на псевдоемкостной механизм накопления заряда, связанный с интеркаляцией аниона BF_4^- и катиона Li^+ из электролита в слои Ti_3C_2 [9]. Отсутствие заметного искажения ЦВА кривых при увеличении скорости сканирования от 10 до 50 мВ/с свидетельствует об относительно быстром переносе ионов между электродами и полимерным электролитом. Псевдоемкостной механизм накопления заряда также подтверждается методом гальваностатического заряда/разряда, о чем свидетельствует форма гальваностатических кривых, полученных при 0.5, 1.0 и 1.5 мА в диапазоне потенциалов от 0 до 4.0 В (рис. 2, б) [10]. Согласно результатам ЦВА, удельная емкость симметричной суперконденсаторной ячейки $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ составляет 34.5, 28.0 и 17.9 Ф/г при скорости сканирования 10,

20 и 50 мВ/с соответственно. Значения емкости, определенные методом гальваностатического заряда/разряда при значениях тока 0.5, 1.0 и 1.5 мА, составили 32, 12 и 7 Ф/г. Таким образом, максимальные значения емкости, найденные обоими методами, близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ТПЭ на основе полиуретана ПУ-ПФЛ100 были успешно получены из полиуретанового эластомера на основе пре-полимера ПФЛ 100 и сшивающего агента МОСА, наполненного 7 мас.% раствором LiBF_4 в НМП. Электрохимические исследования показали, что удельная емкость симметричной суперконденсаторной ячейки $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ составляет 34.5 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с. Таким образом, квазивердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера ПУ-ПФЛ100 могут быть успешно использованы для создания твердотельных суперконденсаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yaseen M., Khattak M. A. K., Humayun M., Usman M., Shah S. S., Bibi S., Hasnain B. S. U., Ahmad S. M., Khan A., Shah N., Tahir A. A., Ullah H.

A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. *Energies*, 2021, vol. 14, art. 7779. <https://doi.org/10.3390/en14227779>

2. Jalal N. I., Ibrahim R. I., Oudah M. K. A review on Supercapacitors: Types and components. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1973, art. 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012015>
3. Chen X., Holze R. Polymer Electrolytes for Supercapacitors. *Polymers*, 2024, vol. 16, art. 3164. <https://doi.org/10.3390/polym16223164>
4. Tadesse M. G., Ahmmmed A. S., Lübben J. F. Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications. *J. Composites Science*, 2024, vol. 8, art. 53. <https://doi.org/10.3390/jcs8020053>
5. Ren N., Song Y., Tao C., Cong B., Cheng Q., Huang Y., Xu G., Bao J. Effect of the soft and hard segment composition on the properties of waterborne polyurethane-based solid polymer electrolyte for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 1109–1121. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3855-1>
6. Fedorov N., Ulihin A., Uvarov N. Synthesis and properties of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer and lithium salts. *Chimica Techno Acta*, 2023, vol. 10, art. 202310311. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.3.11>
7. Mustapa S. R., Aung M. M., Ahmad A., Mansor A., TianKhoon L. Preparation and characterization of Jatropha oil-based Polyurethane as non-aqueous solid polymer electrolyte for electrochemical devices. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, pp. 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.173>
8. Zhao D., Lei D., Wang P., Li S., Zhang H., Cui X. Synthesis, Water-Removing Method and Influences of Trace Water for LiBF₄. *ChemistrySelect*, 2019, vol. 4, pp. 5853–5859. <https://doi.org/10.1002/slct.20190004>
9. Lin Z., Rozier P., Dupoyer B., Taberna P.-L., Anasori B., Gogotsi Y., Simon P. Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of Ti₃C₂T_x MXene in ionic liquid electrolyte. *Electrochim. Commun.*, 2016, vol. 72, pp. 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.023>
10. Chodankar N. R., Pham H. D., Nanjundan A. K., Fernando J. F. S., Jayaramulu K., Golberg D., Han Y.-K., Dubal D. P. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: Asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, 2020, vol. 16, art. 2002806. <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 205–208

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 205–208

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMVL

Научная статья

УДК 544.6.018.462.4

БИНАРНАЯ СИСТЕМА $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF₄, ДОПИРОВАННАЯ Al₂O₃, КАК КОМПОЗИТНЫЙ ЛИТИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

А. В. Измоденова^{1,2}, А. С. Улихин¹, Н. Ф. Уваров¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

²Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Измоденова Анна Владимировна, ¹лаборант-исследователь, ²студент, a.izmodenova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3766-4330>

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

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

Аннотация. Синтезированы композитные твердые электролиты на основе двойной соли тетрафторбората N-диэтилпиперидиния $[N_{22}pip]BF_4$ и тетрафторбората лития $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4 - LiBF_4\} - xAl_2O_3$, исследованы их ионная проводимость и проведены гальваниостатические испытания в симметричной ячейке с электродами из металлического лития. Значения ионной проводимости полученных композитов проходит через максимум при ~ 0.3 , достигая $6.2 \cdot 10^{-4}$ См/см при 140°C.

Ключевые слова: органические ионные пластичные соли, композитные твердые электролиты, литиевый электролит

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 12132500065-5.

Для цитирования: Измоденова А. В., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Бинарная система $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF₄, допированная Al₂O₃, как композитный литиевый электролит // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 205–208. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMVL

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

Article

Binary system $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF₄ doped with Al₂O₃ as a composite lithium electrolyte

А. В. Измоденова^{1,2}, А. С. Улихин¹, Н. Ф. Уваров¹

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Anna V. Izmodenova, a.izmodenova@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3766-4330>

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

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

Abstract. In this work composite solid electrolytes based on the binary system of N-diethylpiperidinium tetrafluoroborate $[N_{22}pip]BF_4$ and lithium tetrafluoroborate $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4 - LiBF_4\} - xAl_2O_3$ were synthesized, their ionic conductivity was studied, and the galvanostatic tests were carried out in a symmetric cell with the electrodes made of metallic lithium. The values of the ionic conductivity of the obtained composites pass through a maximum at $x \sim 0.3$, reaching $6.2 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 140°C.

Keywords: organic ionic plastic crystals, composite solid electrolytes, lithium electrolyte

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the state assignment to ISSCM SB RAS, project No. 12132500065-5.

For citation: Izmodenova A. V., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Binary system $[N_{22}pip]BF_4$ -LiBF₄ doped with Al₂O₃ as a composite lithium electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 205–208 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-205-208>, EDN: QCQMV

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

ВВЕДЕНИЕ

Органические соли, обладающие разупорядоченной пластической фазой, сочетают в себе ряд необычных свойств. Расплав таких соединений является ионной жидкостью, обладающей высокими значениями ионной проводимости. Известно, что допирование солей пиперидиния $C_5H_{10}R_1R_2NX$ ($R_1, R_2 = CH_3; C_2H_5; C_4H_9; X = BF_4^-, ClO_4^-$) солями лития LiBF₄ и LiClO₄ приводит к появлению литий-ионной проводимости, при этом в полученных бинарных системах образуются смешанные соединения, в частности двойная соль состава 0.6[N₂₂pip]BF₄-0.4LiBF₄ [1–3]. Следует отметить, что сопротивление подобных электролитных систем при комнатной температуре остается достаточно высоким, что препятствует их использованию в твердотельных электрохимических устройствах.

Известно, что гетерогенное допирование солей лития позволяет существенно увеличить их ионную проводимость. Ранее было показано, что допирование чистых солей пиперидиния оксидом алюминия также приводит к значительному увеличению ионной проводимости [4, 5].

Целью данного исследования является синтез и исследование электропроводности и электрохимических свойств композитных твердых электролитов, полученных допированием состава 0.7[N₂₂pip]BF₄-LiBF₄, нанокристаллическим оксидом алюминия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления композитных систем предварительно прогретые для удаления сорбированной воды с поверхности

исходные компоненты, тетрафторборат N,N-диметил-пиперидиния $C_5H_{10}(C_2H_5)_2NX$ ($[N_{22}pip]BF_4$), γ -Al₂O₃ ($S_{уд.} \sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$) и LiBF₄ смешивали в расчетных соотношениях и выдерживали в вакууме при 150°C в течение 12 часов.

Измерения проводимости бинарной системы проводились из расплава в диапазоне температур 30–170°C. Для исследования тройных систем были спрессованы диаметром 5 мм и толщиной 0.5–1 мм с серебряными электродами. Прессование проводилось при давлении 400 бар. Проводимость измерялась на переменном токе в диапазоне частот 30 Гц – 1МГц с помощью прецизионного измерителя LCR Meter HP-4284A в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ торр при температурах 25–170°C.

Электрохимические исследования проводились в дисковом элементе типоразмера CR2032 на спрессованном диске толщиной 0.5 мм и диаметром 16 мм с прижатыми литиевыми электродами при температуре 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионная проводимость

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности композитов $(1 - x)\{0.7[N_{22}pip]BF_4\text{-LiBF}_4\} - x\text{Al}_2\text{O}_3$, где x – объемная доля оксида. Видно, что для исходной бинарной системы 0.7[N₂₂pip]BF₄-LiBF₄ наблюдается три температурных области:

- в области температур ниже 60°C в системе существуют две твердых фазы – двойная соль 0.6[N₂₂pip]BF₄-0.4LiBF₄ и N₂₂pipBF₄;

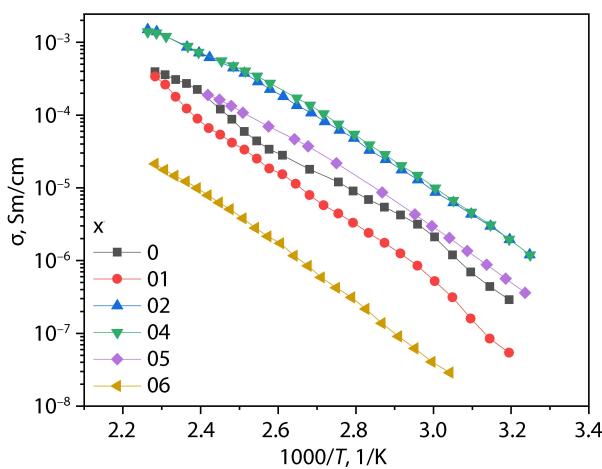


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости композитов $(1-x)\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной концентрацией Al_2O_3 от температуры в аррениусовских координатах (цвет онлайн)

Fig. 1. Temperature dependences of the specific conductivity of composites $(1-x)\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ with different concentrations of Al_2O_3 in Arrhenius coordinates (color online)

- при температуре около 60 °С происходит плавление эвтектики $\{0.6[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-}0.4\text{LiBF}_4\}\text{-N}_{22}\text{pipBF}_4$, при этом двойная соль остается частично в твердом состоянии;
- при 145 °С происходит полное плавление и при температурах 145–170 °С все компоненты системы находятся в жидком состоянии.

Проводимость бинарной системы $0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$ изменяется на три порядка ($5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ См/см) в диапазоне температур 35–170 °С.

При допировании системы добавкой оксида алюминия наблюдается ряд эффектов. При $x = 0.1$ фазовые переходы становятся менее явными, однако все же можно выделить три линейные области, характерные для недопированной системы. Снижение проводимости может быть вызвано уменьшением концентрации носителей заряда ввиду сорбции катионов одного типа на поверхности добавки и образования композита ионная соль/оксид обладающего значениями существенно ниже по сравнению с оставшейся в свободном виде бинарной системой. При $x \geq 0.3$ подобные эффекты отсутствуют. Однако кривые проводи-

мости имеют нелинейный характер во всей области температур. Это свидетельствует о том, что $0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4$ находится в аморфном состоянии на поверхности оксида. Эффект аморфизации соли в композите подтверждается отсутствием тепловых эффектов, связанных с плавлением соли в композитах с $x \geq 0.3$. Увеличение концентрации оксида алюминия до значений $x = 0.3\text{--}0.4$ приводит к росту проводимости на один порядок по сравнению с исходной системой. Наиболее вероятной причиной этого является достаточная концентрация гетерогенной добавки для полной аморфизации двойной соли и формирования протяженной границы раздела фаз двойная соль/оксид. Дальнейшее увеличение концентрации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до значений $x = 0.5\text{--}0.6$ приводит к снижению проводимости. Это обусловлено тем, что вся бинарная солевая система находится на поверхности оксида и допирование оксидом алюминия приводит к разрыву переключательной сети.

Гальваностатические испытания

На рис. 2 приведены кривые гальваностатического циклирования ячейки

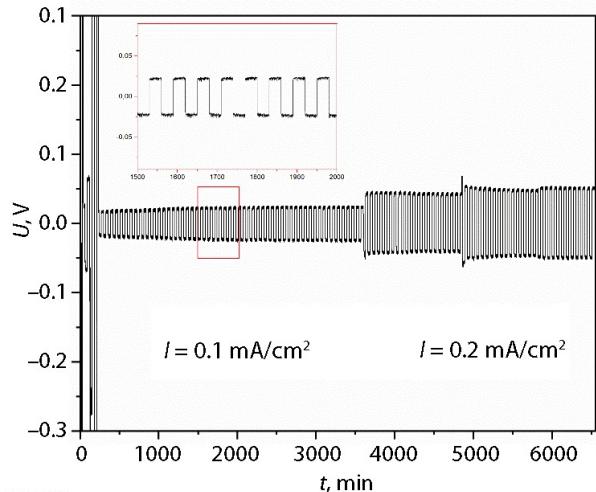


Рис. 2. Кривые гальваностатического циклирования ячейки $\text{Li}/0.7\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}\text{-}0.3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}$ при плотностях тока 0.1 и 0.2 mA/cm^2 (цвет онлайн)

Fig. 2. Galvanostatic cycling curves of the $\text{Li}/0.7\{0.7[\text{N}_{22}\text{pip}]\text{BF}_4\text{-LiBF}_4\}\text{-}0.3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}$ cell at the current density of 0.1 and 0.2 mA/cm^2 (color online)

Li/0.7{0.7[N₂₂pip]BF₄-LiBF₄}–0.3Al₂O₃/Li, полученные при плотностях тока 0.1 и 0.2 mA/cm². В ходе первых десяти циклов происходит образование устойчивого контакта между границами электрод/электролит, сопровождаемого образованием твердо-электролитного интерфейса. Последующие циклы показывают значения напряжений, которые не превышают 0.05 В при плотности тока 0.1 mA/cm² и 0.1 В при плотности тока 0.2 mA/cm². Это свидетельствует о том, что ионный перенос обусловлен в том числе катионами лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиты состава (1 – x){0.7[N₂₂pip]BF₄-LiBF₄}–xAl₂O₃, где x – объемная доля. Исследованы их транспортные свойства и электрохимические. Значения ионной проводимости полученных композитов проходит через максимум при x ~ 0.3, достигая $6.2 \cdot 10^{-4}$ См/см при 140°C. Гальванистические испытания симметричной ячейки Li/0.7{0.7[N₂₂pip]BF₄-LiBF₄}–0.3Al₂O₃/Li при различных плотностях тока свидетельствует о том, что ионный перенос обусловлен в том числе катионами лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Electrolytes in the [N₁₃pip]ClO₄-LiClO₄-Al₂O₃ system for solid state lithium batteries // *Chimica Techno Acta*. 2024. Vol. 11, № 3. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>
2. Mousavi M. P. S., Kashefolgheta S., Stein A., Bühlmann P. Electrochemical Stability of Quaternary Ammonium Cations: An Experimental and Computational Study // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 2, № 163. P. 74–80. <https://doi.org/10.1149/2.0671602jes>
3. Zhu H., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // *Trends in Chemistry*, 2019. Vol. 1, № 1. P. 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.002>
4. Кызласова Д. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Композитные твердые электролиты на основе соли N-метил-N-пропилпиперидиния допированной литием // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 216–220. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ
5. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Influence of the nature of the heterogeneous dopant on the transport and thermodynamic properties of composites based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2024. Vol. 60, № 1. P. 85–92. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>

REFERENCES

1. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Electrolytes in the [N₁₃pip]ClO₄-LiClO₄-Al₂O₃ system for solid state lithium batteries. *Chimica Techno Acta*, 2024, vol. 11, no. 3, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4>
2. Mousavi M. P. S., Kashefolgheta S., Stein A., Bühlmann P. Electrochemical Stability of Quaternary Ammonium Cations: An Experimental and Computational Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol. 2, no. 163, pp. 74–80. <https://doi.org/10.1149/2.0671602jes>
3. Zhu H., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. *Trends in Chemistry*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.002>
4. Kyzlasova D. A., Ulihin A. S., Uvarov N. F. Composite solid electrolytes based on lithium doped N-methyl-N-propylpiperidinium salt. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 216–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-216-220>, EDN: XFIVJQ
5. Ulihin A. S., Izmodenova A. V., Uvarov N. F. Influence of the nature of the heterogeneous dopant on the transport and thermodynamic properties of composites based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 85–92. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010130>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 209–213

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 209–213

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-209-213>, EDN: VHFVVB

Научная статья

УДК 620.22

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. Д. Устюжанинов¹, Д. Ю. Дубовцев¹, А. И. Вепрева¹, А. В. Пугачева²,
Н. С. Саетова^{1,3}, А. В. Кузьмин^{1,3}

¹Вятский государственный университет

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

Россия, 142432, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1

³Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Устюжанинов Иван Дмитриевич, магистрант, ivanustya@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-0069-8599>

Дубовцев Дмитрий Юрьевич, инженер-лаборант, d.dubovtzev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4130-7792>

Вепрева Алена Игоревна, инженер-лаборант, a.vepreva98@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9282-1820>

Пугачева Анастасия Владимировна, инженер, аспирант, pugacheva.av@icp.ac.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5598-0093>

Саетова Наиля Саетовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, n.saetova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0721-3944>

Кузьмин Антон Валерьевич, кандидат химических наук, доцент, ¹заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ³старший научный сотрудник, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Аннотация. Методом горячего шликерного литья были получены детали из алюмомагнезиальной шпинели для керамической газовой системы для применения в высокотемпературных трубчатых твердооксидных топливных элементах. Проверена возможность герметизации разработанной системы с использованием стеклогерметиков и осуществлена сборка трубчатого твердооксидного топливного элемента с газовым узлом из керамических деталей.

Ключевые слова: керамические газовые системы, высокотемпературный твердооксидный топливный элемент, горячее шликерное литьё, алюмомагнезиальная шпинель, стеклогерметик

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Устюжанинов И. Д., Дубовцев Д. Ю., Вепрева А. И., Пугачева А. В., Саетова Н. С., Кузьмин А. В. Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели для твердооксидных топливных элементов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 209–213. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-209-213>, EDN: VHFVVB

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

Article

Ceramics based on magnesium-aluminate spinel for solid oxide fuel cells

I. D. Ustyuzhaninov¹, D. Yu. Dubovtsev¹, A. I. Vepreva¹, A. V. Pugacheva²,
N. S. Saetova^{1,3}, A. V. Kuzmin^{1,2}

¹Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

1 Academician Semenov Ave., Chernogolovka 142432, Russia

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

Ivan D. Ustyuzhaniov, ivanustya@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-0069-8599>

Dmitry Yu. Dubovtsev, d.dubovtzev@yandex.ru, <https://orcid.org/0002-4130-7792>

Alyona I. Vepreva, a.vepreva98@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9282-1820>

Anastsiya V. Pugacheva, pugacheva.av@icp.ac.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5598-0093>

Nailya S. Saetova, n.saetova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0721-3944>

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

Abstract. Hot slip casting was applied to produce parts from magnesium-aluminate spinel for the ceramic gas flow distribution system for tubular solid oxide fuel cells. The developed system was sealed using glass sealants. The tubular oxide fuel cells was assembled using a gas unit made by hot slip casting.

Keywords: ceramic gas flow distribution systems, solid oxide fuel cells, hot slip casting, magnesium-aluminate spinel, glass sealant

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

For citation: Ustyuzhaninov I. D., Dubovtsev D. Yu., Vepreva A. I., Pugacheva A. V., Saetova N. S., Kuzmin A. V. Ceramics based on magnesium-aluminate spinel for solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 209–213 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-209-213>, EDN: VHFWVB

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

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве конструкций трубчатых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) применяются системы для распределения газовых потоков, которые, как правило, изготавливают из коррозионностойких нержавеющих сталей [1]. Ключевым недостатком в применении стальных газовых систем является миграция хрома из стали, что может привести к отравлению катода и снижению рабочих характеристик всей установки [2]. Также в результате воздействия топлива, в качестве которого применяется водород, со сталью происходит водородное окрупчивание стали, в связи с чем необходима дополнительная защита стальных деталей [3]. Альтернативой могут служить системы, выполненные из керамических деталей на основе алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) [4]. Такая шпинель обладает рядом преимуществ, таких как хорошая стабильность в окислительных и восстановительных средах, что позволяет работать при температурах до 1500°C без деградации, и инертность к агрессивным газовым средам. Для улучшения механических свойств и регулировки величины термиче-

ского коэффициента линейного расширения были получены композиты $MgAl_2O_4 : MgO$ с соотношением 3 : 2, а для достижения газоплотности в качестве спекающей добавки был введен оксид кобальта (0.5 мас.%).

Для формирования деталей из $MgAl_2O_4$ были применены методы прессования и горячего шлиkerного литья [5]. Поскольку в большинстве конструкций трубчатых ТОТЭ для соединения элементов применяют стеклогерметики [6], в данной работе все детали газовой системы также соединяли с помощью стеклогерметиков. Поскольку от такого соединения зависит надежность и эффективность всей установки, были проведены исследования соединения керамики со стеклогерметиком. Проведена сборка трубчатого ТОТЭ с использованием керамической газовой системы.

МЕТОДЫ

Для получения изделий методом горячего шлиkerного литья (ГШЛ) на установке «ЭКОН-УГШЛ» (НПП АО «ЭКОН», Россия) с последующим высокотемпературным спеканием [5] был изготовлен шлиker

из композита $MgAl_2O_4+MgO$ с использованием термопластичного связующего в количестве 30% от общей массы композита. Полученный шликер отливали в силиконовую мастер-форму, после чего образец подвергали вакуумированию для удаления пузырей. Предварительный отжиг с целью удаления связующего проводили в муфельной печи SNOL 6 7/1300-VP (АВ «UMEGA», Литва). После отжига проводили спекание в высокотемпературной печи при температуре 1600°C в течение 3 ч.

Для формирования керамической газовой системы детали соединяли между собой с помощью стеклогерметиков. Оценка качества полученного соединения осуществлялась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6510 (JEOL Ltd., Япония) в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). Для оценки протекания взаимодействия между стеклогерметиком и сочленяемыми материалами были получены карты распределения элементов на границе керамика|стеклогерметик|керамика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена фотография спечённых изделий, изготовленных с помощью горячего шликерного литья.

Для формирования газовой системы полученные детали соединялись с использованием стеклогерметика, состава 55.8BaO-28.1SiO₂-1.7Al₂O₃-4.4MgO-10B₂O₃ (мас.-%). На рис. 2 представлены фотография сборки единичного трубчатого ТОТЭ с керамическим газовым узлом, микрофотография и карты распределения элементов на границе керамика|стеклогерметик|керамика после герметизации.

На представленной микрофотографии соединения видна хорошая адгезия между стеклом и керамическими деталями. На границах раздела отсутствуют трещины и большие поры. Помимо этого, из карт распределения элементов видно, что на границах раздела отсутствует взаимодействие между

герметиком и керамикой после обработки по режиму герметизации.

По результатам исследований, проведённых на интерконнекторах с одним поса-



Рис. 1. Изделия, изготовленные методом горячего шликерного литья (цвет онлайн)

Fig. 1. Products made by hot slip casting (color online)

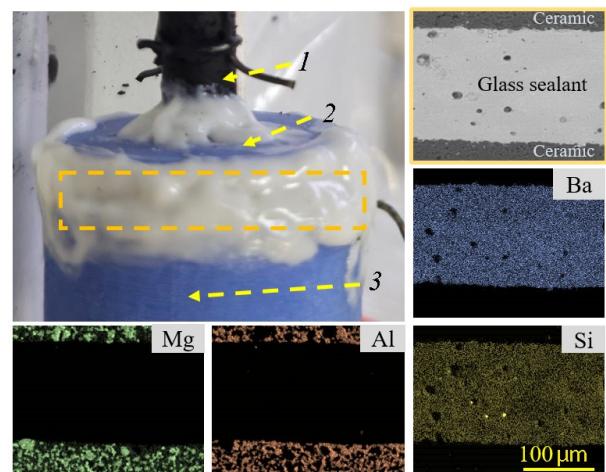


Рис. 2. Фотография сборки трубчатого ТОТЭ с керамическим газовым узлом (1 – трубчатый ТОТЭ, 2 – керамический интерконнектор, 3 – керамический газовый коллектор) и микрофотография соединения керамика|стеклогерметик|керамика и карты распределения элементов (цвет онлайн)

Fig. 2. Assembling of a tubular SOFC with a ceramic gas flow distribution system (1 – tubular SOFC, 2 – ceramic interconnect, 3 – ceramic gas collector) and SEM image of ceramic|glass sealant|ceramic joint and the element distribution maps (color online)

дочным местом, был разработан опытный образец трубчатого ТОТЭ с керамической газовой системой (рис. 3) и схема электрической коммутации единичных ТОТЭ, соеди-



Рис. 3. Сборка трубчатого ТОТЭ с керамической газовой системой (цвет онлайн)

Fig. 3. Assembling of a tubular SOFC with a ceramic gas flow distribution system (color online)

нённых керамической трубной доской. Для соединения деталей был использован стеклогерметик системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ [7].

Сборка ТОТЭ с керамической газовой системой показала надёжное и герметичное соединение как между керамическими деталями газовой системе, так и между функциональными элементами ТОТЭ и керамикой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящей работы был проведен синтез и формирование керамических деталей методом горячего шликерного литья. Исследована химическая стабильность соединения полученных деталей со стеклогерметиком. Проведена сборка трубчатого ТОТЭ с керамической газовой системой. В дальнейшей работе планируется проведение исследований такой сборки в условиях работы ТОТЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липилин А. С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, № 2. С. 61–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2007-7-2-61-72>
2. Ogasawara K., Kameda H., Matsuzaki Y., Sakurai T., Uehara T., Toji A., Sakai N., Yamaji K., Horita T., Yookokawa H. Chemical Stability of Ferritic Alloy Interconnect for SOFCs // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, № 7. P. B657. <https://doi.org/10.1149/1.2735919>
3. Fu Q., Li Z., Wey W., Liu F., Xu X., Liu Z. Performance enhancement of a beam and slot interconnector for anode-supported SOFC stack // Energy Convers. Manag. Elsevier Ltd. 2021. Vol. 241. Art. 114277. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114277>
4. Nielsen K. A., Solvang M., Nielsen S. B. L., Dinesen A. R., Beeaff D., Larsen P. H. Glass composite seals for SOFC application // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27, № 2–3. P. 1817–1822. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.046>
5. Udomsilp D., Roehrens D., Menzler N. H., Conradt R., Guillou O. Characterization of the Contact Resistance of Cathodic SOFC Contacting // ECS Trans. The Electrochemical Society. 2015. Vol. 68, № 1. P. 751–756. <https://doi.org/10.1149/06801.0751ecst>
6. Tolstobrov I. V. Shirokova E. S., Vepreva A. I., Dubovtsev D. Yu., Chetvertnykh Yu. A., Kuzmin A. V., Saetova N. S. Fused deposition modeling of glass sealants: A new approach to SOFC sealing // Ceram. Int. Elsevier Ltd. 2024. Vol. 50, № 11. P. 19561–19570 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.068>
7. Saetova N. S. Krainova D. A., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Zharkinova S. T., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Moskalenko N. I., Ananyev M. V., Dyadenko M. V., Ghosh S. Alumina–silica glass-ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. Springer US. 2019. Vol. 54, № 6. P. 4532–4545. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3181-8>

REFERENCES

1. Lipilin A. S. SOFCs and energy systems based on them: State and prospects. *Electrochemical Energetics*, 2007, vol. 7, no. 2, pp. 61–72. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2007-7-2-61-72> (in Russian).
2. Ogasawara K., Kameda H., Matsuzaki Y., Sakurai T., Uehara T., Toji A., Sakai N., Yamaji K., Horita T., Yookokawa H. Chemical Stability of Ferritic Alloy Interconnect for SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 7, pp. B657. <https://doi.org/10.1149/1.2735919>
3. Fu Q., Li Z., Wey W., Liu F., Xu X., Liu Z. Performance enhancement of a beam and slot intercon-

nector for anode-supported SOFC stack. *Energy Convers. Manag. Elsevier Ltd.*, 2021, vol. 241, art. 114277. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114277>

4. Nielsen K. A., Solvang M., Nielsen S. B. L., Dinesen A. R., Beeaff D., Larsen P. H. Glass composite seals for SOFC application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, vol. 27, no. 2–3, pp. 1817–1822. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.046>

5. Udomsilp D., Roehrens D., Menzler N. H., Conradt R., Guillou O. Characterization of the Contact Resistance of Cathodic SOFC Contacting. *ECS Trans. The Electrochemical Society*, 2015, vol. 68, no. 1, pp. 751–756. <https://doi.org/10.1149/06801.0751ecst>

6. Tolstobrov I. V., Shirokova E. S., Vepreva A. I., Dubovtsev D. Yu., Chetvernykh Yu. A., Kuzmin A. V., Saetova N. S. Fused deposition modeling of glass sealants: A new approach to SOFC sealing. *Ceram. Int. Elsevier Ltd.*, 2024, vol. 50, no. 11, pp. 19561–19570 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.068>

7. Saetova N. S., Krainova D. A., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Zharkinova S. T., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Moskalenko N. I., Ananyev M. V., Dyadenko M. V., Ghosh S. Alumina–silica glass-ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci. Springer US*, 2019, vol. 54, no. 6, pp. 4532–4545. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3181-8>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;

принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;

accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 214–219

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 214–219

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

Научная статья

УДК 544.013

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ

А. В. Иванов^{1,2}✉, С. А. Чикишев¹, М. С. Бобро¹, В. А. Воротников¹, А. М. Дувакин¹, А. В. Кузьмин^{1,2}✉

¹Вятский государственный университет

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

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Иванов Алексей Витальевич, ¹аспирант, ²младший научный сотрудник, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

Чикишев Степан Андреевич, аспирант, инженер-лаборант, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Бобро Марк Сергеевич, инженер, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Воротников Владимир Андреевич, младший научный сотрудник, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

Дувакин Анатолий Михайлович, инженер-лаборант, tolilik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

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

Аннотация. В настоящей работе исследовано влияние влажности на деградацию микроструктуры никелевых металлокерамических композиционных материалов с содержанием кобальта 0, 10, 20, 40, 60% масс. в металлической фазе. Увеличение концентрации кобальта благоприятно сказывается на стабильности микроструктуры и электропроводности во времени, что говорит о перспективности подхода к модификации анодов твердооксидных топливных элементов на основе легирования их кобальтом.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, аноды, ресурсные испытания, электропроводность

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Иванов А. В., Чикишев С. А., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Исследование влияния содержания кобальта на устойчивость никелевых композиционных анодных материалов для твердооксидных топливных элементов в условиях повышенной влажности // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 214–219. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

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

Article

Study of the effect of cobalt content on the stability of nickel composite anode materials for solid oxide fuel cells in high humidity

A. V. Ivanov^{1,2}, S. A. Chikishev¹, M. S. Bobro¹, V. A. Vorotnikov¹, A. M. Duvakin¹, A. V. Kuzmin^{1,2}✉

¹Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Alexey V. Ivanov, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>
Stepan A. Chikishev, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>
Mark S. Bobro, bobro.mark@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>
Vladimir A. Vorotnikov, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>
Anatoly M. Duvakin, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>
Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Abstract. In this work, the effect of humidity on the microstructural degradation of nickel-based metal-ceramic composite materials containing 0, 10, 20, 40, and 60 wt.% of cobalt in the metallic phase was investigated. The increase in cobalt concentration was found to have a beneficial effect on the stability of the microstructure and the long-term electrical conductivity, indicating the perspective of cobalt alloying as an approach to improve the performance and durability of SOFC anodes.

Keywords: solid oxide fuel cells, anodes, long-term testing, conductivity

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/project/21-79-30051>).

For citation: Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V. Study of the effect of cobalt content on the stability of nickel composite anode materials for solid oxide fuel cells in high humidity. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 214–219 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-214-219>, EDN: WGVUVL

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой высокотемпературные электрохимические устройства, напрямую преобразующие химическую энергию топлива в электрическую [1]. Длительная и стабильная работа ТОТЭ ограничивается деградационными процессами, приводящими к снижению выходной мощности [2]. Для анод-несущих элементов трубчатой конструкции большой вклад в снижение мощности оказывают анодные деградационные процессы [3]. К основным механизмам деградации анодов относятся укрупнение и спекание частиц никеля при высоких температурах, образование оксидных слоев на его поверхности в условиях повышенной влажности [4, 5]. С увеличением снимаемой нагрузки элемента повышается влажность и скорость деградационных процессов [6]. Возможным путём улучшения стабильности анодов является легирование никеля другими катионами, способными стабилизировать его дисперсное состояние и подавлять образование оксидных фаз. В данной работе исследовано влияние легирования кобальтом (10–60 мол.%) на скорость деградации электрического сопротив-

ления композитных анодов Ni–Co/YSZ при высокой влажности водородной атмосферы.

МЕТОДЫ

Для ресурсных испытаний были изготовлены ряд образцов анодов в форме параллелепипеда состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$. Для синтеза композитных порошков были изготовлены сложные оксиды $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Для этого исходные порошки Co_3O_4 и NiO были смешаны в стехиометрических соотношениях путём помола в планетарной шаровой мельнице PM100 (Retsch, Германия) при скорости 400 об/мин в течение часа в среде этилового спирта. Полученную суспензию сушили и полученный порошок отжигали в муфельной печи в течение 2 часов при 1200°C . Далее порошки перетирали в ручной агатовой ступке, смешивали с порошком $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ путём совместного помола в планетарной мельнице в течение часа при скорости 400 об/мин в среде этилового спирта. После сушки порошков из них были спрессованы прямоугольные образцы и спечены в течение двух часов при 1350°C . Далее образцы прокаливали в атмосфере водорода в трубчатой печи при температуре 900°C . На восстановлен-

ные образцы наносили платиновые зонды и устанавливали в измерительную четырехзондовую ячейку. Электросопротивление образцов измеряли с помощью омметра RM3545 (Hioki, Япония) в атмосфере водорода ($50:50 p(\text{H}_2):p(\text{H}_2\text{O})$) на протяжении более 550 часов и температуре 850°C . Уровень влажности контролировали при помощи барботёра и подогреваемого газового контура.

Образцы до и после испытаний фиксировали в пластиковой форме, после чего заливали эпоксидной смолой Д-20. Полученные отливки извлекали из формы после затвердевания и шлифовали согласно методике, описанной в [7]. Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония) с приставкой для элементного анализа OXFORD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания проводили на пористых образцах, такой подход позволил нам сфокусироваться на основных факторах деградации – температуре и влажности, исключая влияние плотности тока, электрохимических реакций. Перед началом испытаний образцы восстанавливали при 900°C в атмосфере водорода с последующим охлаждением до 850°C , после чего фиксировали исходные значения электрического сопротивления. На рис. 1 представлены результаты длительных испытаний образцов анодов состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ при температуре 850°C и газовой смеси с соотношением $50:50 p(\text{H}_2):p(\text{H}_2\text{O})$.

Для всех образцов наблюдали увеличение удельного сопротивления в ходе ресурсных испытаний (см. рис. 1). Характер зависимости имеет двухступенчатый вид: первый участок (0–150 ч) характеризуется резким ростом сопротивления, вносящим около 70% общего изменения, второй участок (далее до 550 ч) – более пологий с большими

колебаниями, с низкой скоростью деградации.

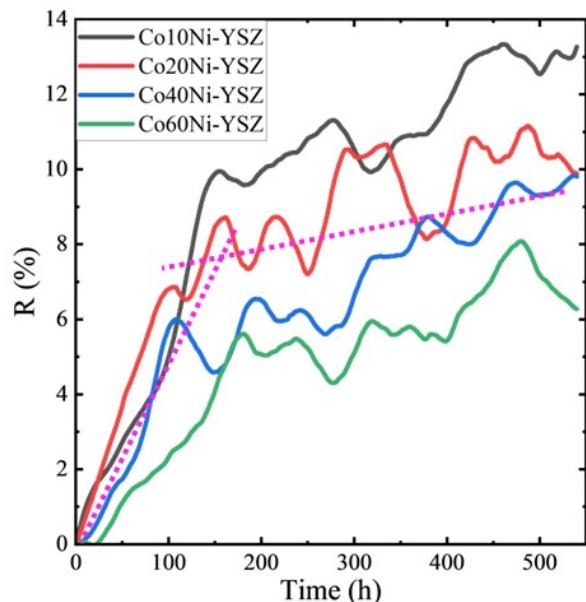


Рис. 1. Изменение сопротивления исследуемых образцов (в %) при 850°C в атмосфере $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} 1:1$ на протяжении 550 часов. Фиолетовые пунктирные линии показывают два участка с разной скоростью деградации (цвет онлайн)

Fig. 1. Change in the resistance of samples (%) at 850°C in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} 1:1$ atmosphere for 550 hours. The purple dotted lines show two areas with different degradation rates (color online)

Такое поведение участка резкого роста сопротивления характерно для никель-керамических анодов, и связывают его с активным ростом частиц никеля, вызванным структурной перестройкой и перераспределения металлической фазы Ni-Co [8]. Последующая стадия отражает достижение равновесного состояния пористой структуры. Для второго участка мы наблюдали периодические длительные колебания сопротивления, период которых длится десятки часов и изменение составляет порядка 1–3% на фоне общего тренда деградации. Мы не наблюдаем синхронных изменений сопротивления образцов во времени, вследствие чего маловероятна их обусловленность температурными флуктуациями или изменением состава газа, так как образцы находятся в ячейке очень близко друг к другу и к термопаре. Подобное поведе-

ние не может быть вызвано погрешностью, максимальная погрешность измерения для данных образцов не превышала 5 мкОм или 0.05% относительно сопротивления образца. Подобное поведение может быть естественным для никель-керметов и вероятной причиной такого поведения является комплекс факторов: колебания общего уровня переколяции вследствие диффузии и спекания частиц никеля, локальное изменение степени переколяции – связности между кластерами металлической матрицы вблизи измерительных зондов, локальные процессы окисления/восстановления [8, 9]. В связи с наличием относительно сильных колебаний, мы можем предположить, что скорость деградации слабо зависит от концентрации кобальта, но для более точного ответа нужно провести измерения на протяжении более 2000 часов.

На рис. 2 представлены микрофотографии шлифов анодов с различным содержанием кобальта (10, 20, 40 и 60 мол.%)

в окисленном и восстановленном состояниях до ресурсных испытаний, а также после них, вместе с картами распределения никеля.

Микроструктура образцов до испытаний имеет характерный для композитов Ni–YSZ вид, состоящий из взаимопроникающих фаз металла и керамики, с хорошей связностью металлической сети и равномерным распределением никеля по объёму. Пористость образцов незначительно различается, распределение пор равномерное, а размеры частиц металлической фазы близкие для всех составов. После длительной работы в условиях высокой влажности и температуры микроструктура претерпела изменения. В каждом составе (10, 20, 40, 60 мол.% Co) наблюдается укрупнение металлических частиц и кластеризация, и рост количества изолированных областей. С ростом концентрации кобальта мы наблюдаем снижение размера никелевых кластеров и чуть большую скважность связей по ме-

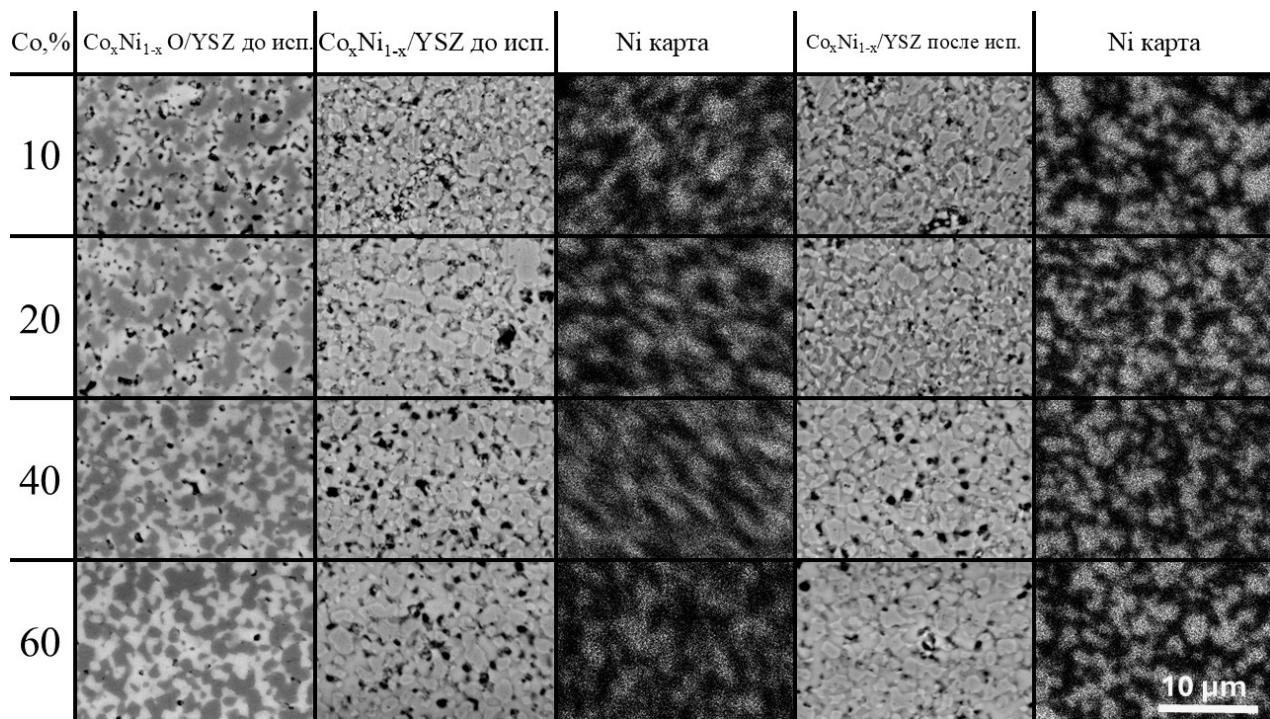


Рис. 2. Микрофотографии шлифов образцов в окисленном и восстановленном состояниях до ресурсных испытаний и в восстановленном состоянии после испытаний, а также соответствующие карты распределения никеля

Fig. 2. Micrographs of the polished samples in the oxidized and reduced states before the tests and in the reduced state after the tests, as well as the corresponding distribution maps of nickel

таллической фазе, что и является причиной меньшей деградации сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведённого исследования изучено влияние легирования кобальтом на деградацию электрических свойств и микроструктуры композитных анодов системы Ni–Co/YSZ при воздействии высокотемпературной влажной атмосферы водорода. Испытания показали, что увеличение содержания кобальта в исследуемых образцах оказывает положительное влияние на термическую и структурную стабильность анода.

Анализ микроструктуры до и после испытаний подтвердил, что начальная структура всех образцов была однородной и стабильной, а длительное воздействие влаж-

ного водорода привёл к укрупнению частиц Ni–Co и частичному снижению плотности контактов между ними. При этом образцы с высоким содержанием кобальта характеризуются меньшей степенью агломерации и кластеризации и более равномерным распределением металлической фазы после испытаний, что согласуется с данными по электрическому сопротивлению.

Полученные результаты подтверждают перспективность частичного замещения никеля кобальтом для повышения долговременной стабильности анодов твердооксидных топливных элементов, работающих в условиях высокой влажности. Для более точного количественного описания механизмов деградации и уточнения кинетики структурных изменений целесообразно проведение более длительных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 2. СПб. : Изд-во С.-Петерб. гос. ун-та, 2000. 998 с.
2. Blum L., Packbirer U., Vinke C., de Haart L. G. J. Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich // Fuel Cells. 2013. Vol. 13, № 4. P. 646–653. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200151>
3. Osinkin D. A. Degradation of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode in H₂ + H₂O at low temperature: Influence of nickel surface charge // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 2. P. 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.071>
4. Khan M. S., Lee S. B., Song R. H., Lee J. W., Lim T. H., Park S. J. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review // Ceramics International. 2016. Vol. 42, № 1. P. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.006>
5. Primdahl S., Mogensen M. Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells // Journal of Applied Electrochemistry.
6. Chen M., Liu Y. L., Bentzen J. J., Zhang W., Sun X., Hauch A., Tao Y., Bowen J. R., Hendriksen P. V. Microstructural degradation of Ni/YSZ electrodes in solid oxide electrolysis cells under high current // Journal of The Electrochemical Society. 2013. Vol. 160, № 8. P. F883–F891. <https://doi.org/10.1149/2.098308jes>
7. Резников А. Н. Абразивная и алмазная обработка материалов. М. : Машиностроение. 1977. 391 с.
8. Holzer L., Iwanschitz B., Hocker T., Münch B., Prestat M., Wiedenmann D., Vogt U., Holtappels P., Sfeir J., Mai A., Graule T. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres // Journal of Power Sources. 2011. Vol. 196, № 3. P. 1279–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.017>
9. Kawasaki T., Matsuda J., Tachikawa Y., Lyth S. M., Shiratori Y., Taniguchi S., Sasaki K. Oxidation-induced degradation and performance fluctuation of solid oxide fuel cell Ni anodes under simulated high fuel utilization conditions // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 18. P. 9386–9399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.136>

REFERENCES

1. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. *Ionika tverdogo tela: v 2 t. T. 2* [Solid state ionics: in 2 vols. Vol. 2]. Saint Petersburg, St. Petersburg State Univ. Publ., 2000, 998 p.
2. Blum L., Packbirer U., Vinke C., de Haart L. G. J. Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich. *Fuel Cells*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 646–653. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200151>
3. Osinkin D. A. Degradation of Ni-Zr_{0.9}Sc_{0.1}O_{1.95} anode in H₂ + H₂O at low temperature: Influence of nickel surface charge. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Energy, 2018, vol. 43, no. 2, pp. 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.071>

4. Khan M. S., Lee S. B., Song R. H., Lee J. W., Lim T. H., Park S. J. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.006>

5. Primdahl S., Mogensen M. Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, vol. 30, no. 2, pp. 247–257. <https://doi.org/10.1023/A:1003991529552>

6. Chen M., Liu Y. L., Bentzen J. J., Zhang W., Sun X., Hauch A., Tao Y., Bowen J. R., Hendriksen P. V. Microstructural degradation of Ni/YSZ electrodes in solid oxide electrolysis cells under high current. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 8, pp. F883–F891. <https://doi.org/10.1149/2.098308jes>

7. Reznikov A. N. *Abrazivnaya i almaznaya obrabotka materialov* [Abrasive and diamond processing of materials]. Moscow, Mashinostroenie, 1977. 391 p.

8. Holzer L., Iwanschitz B., Hocker T., Münch B., Prestat M., Wiedenmann D., Vogt U., Holtappels P., Sfeir J., Mai A., Graule T. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1279–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.017>

9. Kawasaki T., Matsuda J., Tachikawa Y., Lyth S. M., Shiratori Y., Taniguchi S., Sasaki K. Oxidation-induced degradation and performance fluctuation of solid oxide fuel cell Ni anodes under simulated high fuel utilization conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 18, pp. 9386–9399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.136>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 28.10.2025;

принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 28.10.2025;

accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 220–224

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 220–224

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

Научная статья

УДК 544.6:621.355

***In situ* ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ ОКСИДОВ
 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$), ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ
ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

М. И. Гонгола¹✉, С. А. Власов², М. П. Попов², А. П. Немудрый¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

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

²*Новосибирский государственный университет*

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Гонгола Марко Иванович, младший научный сотрудник, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>
Власов Степан Алексеевич, студент, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Попов Михаил Петрович, кандидат химических наук, преподаватель кафедры химического материаловедения, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Зависимость термического расширения от состава и атмосферы для молибден-допированного кобальтита лантана-стронция $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.10$) была изучена методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции. Определены линейные коэффициенты термического расширения в температурном диапазоне 30–750°C на воздухе. Для всего ряда составов наблюдается линейная зависимость параметров элементарной ячейки от содержания молибдена, что подчиняется закону Вегарда и свидетельствует о формировании твердых растворов. Проанализировано влияние концентрации допанта на величину линейного коэффициента термического расширения.

Ключевые слова: нестехиометрические оксиды, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, высокотемпературная рентгеновская дифракция

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Гонгола М. И., Власов С. А., Попов М. П., Немудрый А. П. *In situ* высокотемпературная рентгеновская дифракция оксидов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$), применяемых в качестве катодов твердооксидных топливных элементов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 220–224. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

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

Article

***In situ* high-temperature X-ray diffraction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$) oxides used as cathodes for solid oxide fuel cells**

M. I. Gongola¹✉, S. A. Vlasov², M. P. Popov², A. P. Nemudry¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²*Novosibirsk State University*

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

Marko I. Gongola, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>

Stepan A. Vlasov, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Mikhail P. Popov, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. The dependence of thermal expansion on the composition and atmosphere for molybdenum-doped lanthanum-strontium cobaltite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.10$) was studied by *in situ* high-temperature X-ray diffraction method (HTXRD). The linear coefficients of thermal expansion (CTE) were determined in air in the temperature range of $30\text{--}750^\circ\text{C}$. The linear dependence of the unit cell parameters on the molybdenum content was observed for the entire range of compositions, which obeys Vegard's law and indicates the formation of solid solutions. The influence of the dopant concentration on the CTE value was analyzed.

Keywords: non-stoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, high-temperature X-ray diffraction

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation project, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

For citation: Gongola M. I., Vlasov S. A., Popov M. P., Nemudry A. P. *In situ* high-temperature X-ray diffraction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$) oxides used as cathodes for solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 220–224 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

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

ВВЕДЕНИЕ

Технология на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является перспективным направлением в производстве электроэнергии. Тем не менее, задача поиска эффективных катодных материалов для этих устройств до сих пор остается актуальной. Подобные материалы должны сочетать высокую электропроводность, согласованный с электролитом линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) и высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода при рабочих температурах ТОТЭ [1]. Сложный оксид со структурой перовскита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), обладает рекордной электронной проводимостью ($\sim 1500 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800°C [2]) и достаточно низким поляризационным сопротивлением, однако, высокие значения коэффициента термического расширения (КТР) ($\sim 25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ограничивают его применение со стандартными электролитами ТОТЭ, в частности со стабилизированным оксидом циркония $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ), ЛКТР которого ниже LSC более чем в два раза ($\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]). Для решения подобных проблем, как правило, используют различные способы модификации, одним из которых является допирирование в *A*- и *B*-позицию оксида. При помощи допирирования можно управлять концентрацией кислородных де-

фектов (кислородные ваканции или междоузельный кислород), тем самым регулируя физико-химические параметры катодных материалов, в том числе и ЛКТР. Контролируемое изоморфное замещение активного катиона кобальта на катион металла со стабильной степенью окисления позволит сузить область нестехиометрии и тем самым снизить ЛКТР в рабочей области ТОТЭ. Таким образом, целью данной работы является снижение ЛКТР катодного материала LSC в области рабочих температур ТОТЭ путём изоморфного замещения катиона кобальта. В качестве допанта выбран молибден благодаря его позитивному влиянию в родственных составах. Метод *in situ* РФА применяли для изучения влияния допирирования на ЛКТР кобальтитов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM_x).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки оксидов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) были получены твердофазным керамическим методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды La_2O_3 (предварительно прокаленный для удаления гигроскопической влаги), Co_3O_4 , MoO_3 и SrCO_3 (чистота реагентов х.ч.). Навески исходных реагентов гомогенизировали в шаровой мельнице в течение 30 с в среде этилового спирта.

Высушенные смеси кальцинировали при 900°C в течение 6 ч, затем повторно гомогенизировали при тех же условиях. Кальцинированные смеси прессовали в таблетки и спекали при 1300°C в течение 6 ч.

Фазовый состав и структурные параметры синтезированных образцов исследовали методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Для создания высокотемпературных условий использовали высокотемпературную камеру HTK 1200N (Anton Paar, Австрия). Измерения проводили на воздухе в температурном диапазоне от 30 до 750°C . Скорость нагрева и охлаждения составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении заданных температур ($30, 200, 300, 400, 600, 700, 750^\circ\text{C}$) выдерживали изотерму в течение 20 мин для установления термического и химического равновесия перед регистрацией дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta 20\text{--}70^\circ$ с шагом 0.02° . Обработка дифракционных данных и уточнение параметров элементарной ячейки выполняли методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS-II [4]. На ос-

нове результатов уточнения рассчитывали ЛКТР для всего ряда составов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, составы LSCM_x являются перовскитоподобными соединениями с пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$ при комнатной температуре (рис. 1, *a*). Параметры решетки линейно зависят от содержания молибдена в структуре (рис. 1, *b*), при этом объем ячейки увеличивается с повышением количества донорта. Таким образом, синтезированные соединения представляют собой ряд твердых растворов замещения.

Согласно данным высокотемпературного *in situ* РФА, во всех составах присутствует фазовый переход из гексагонального ($R\bar{3}c$) в кубический ($Pm\bar{3}m$) перовскит при температуре $400\text{--}600^\circ\text{C}$, что согласуется с литературными данными для LSC [5]. Данный переход характеризуется плавным и непрерывным вращением октаэдров BO_6 в структуре перовскита [6]. Поскольку такое вращение не связано со скачкообразным изменением симметрии или парамет-

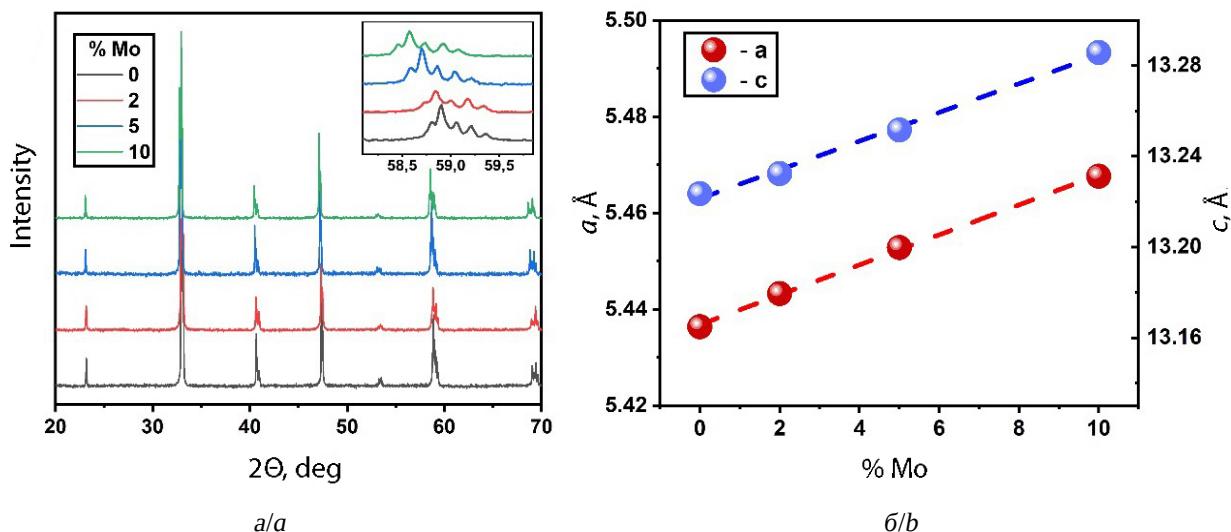


Рис. 1. Рентгенограммы соединений LSCM_x ($x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10$) при комнатной температуре (*a*). Зависимость параметров элементарной ячейки от состава в системе LSCM_x при комнатной температуре (*b*) (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of LSCM_x ($x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10$) at room temperature (*a*). The dependence of the unit cell parameters on the composition in the LSCM_x system at room temperature (*b*) (color online)

ров решетки, фазовый переход не является переходом первого рода и происходит постепенно в некотором температурном интервале [7].

На рис. 2, *a* продемонстрирована температурная динамика изменения рентгенограмм на примере LSCM2. На рентгенограммах данный переход проявляется в виде постепенного слияния рефлексов, что является прямым следствием плавного увеличения симметрии кристаллической системы с ростом температуры.

Расчёт ЛКТР для гексагональной и кубической фаз проводили независимо по уравнению

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \frac{d(a - a_0)}{dT},$$

где α – ЛКТР, a_0 – параметр ячейки при комнатной температуре, a – параметр элементарной ячейки при текущей температуре, T – температура.

Для удобства расчета, параметры гексагональной ячейки были приведены к псевдокубическим. На рис. 2, *b* показана зависимость ЛКТР от содержания допан-

та для всей серии составов $LSCM_x$, с раздельным представлением данных для каждой фазы.

Значения ЛКТР для состава LSC хорошо согласуются с литературными данными [8]. Полученные данные демонстрируют, что ЛКТР гексагональной фазы ниже, чем у высокотемпературной кубической. Это типичное явление, которое принято объяснять различной природой их расширения: в гексагональной фазе преобладает термическое расширение решётки, в то время как вклад в ЛКТР кубической фазы вносит также и химическое расширение, связанное с потерей кислорода при нагреве в условиях постоянного внешнего парциального давления кислорода [9]. Для корректного разделения данных вкладов необходима дополнительная информация о нестехиометрии рассматриваемых соединений, поэтому в рамках данной работы ЛКТР для двух фаз рассматривается независимо.

В операционных условиях катодов ТОТЭ ($T > 600^\circ\text{C}$) общий ЛКТР в области стабильности кубической фазы закономер-

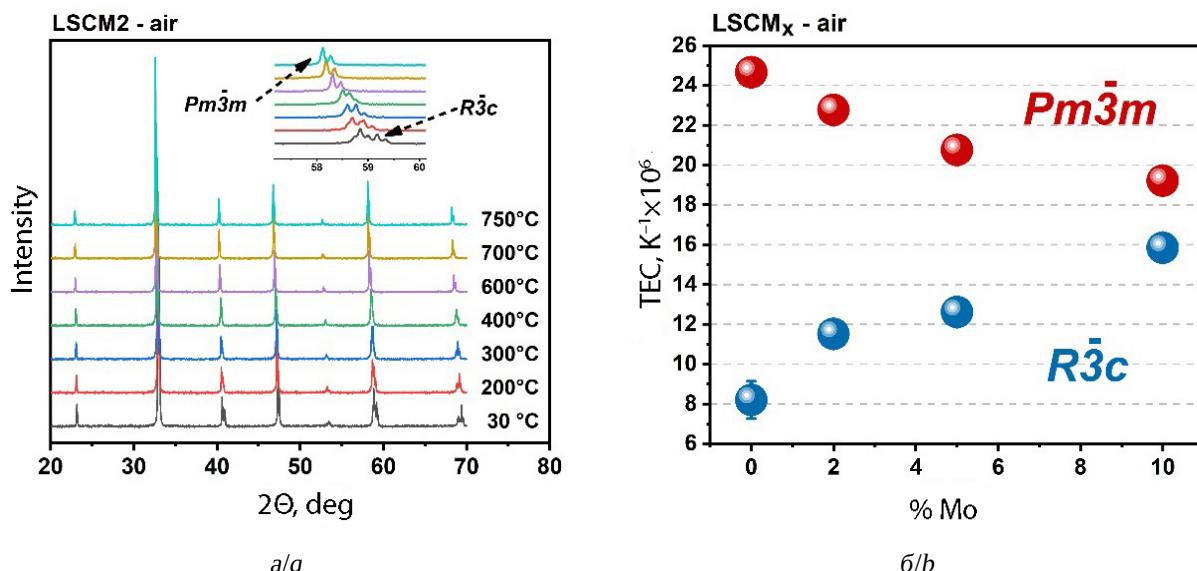


Рис. 2. *In situ* рентгенограммы LSCM2 в зависимости от температуры в воздушной атмосфере (*a*). Зависимости линейных коэффициентов термического расширения составов $LSCM_x$, от содержания допанта (*b*) (цвет онлайн)

Fig. 2. *In situ* XRD patterns of LSCM2 at different temperatures in air atmosphere (*a*). Dependence of linear thermal expansion coefficients on the dopant content for the $LSCM_x$ compositions (*b*) (color online)

но снижается с ростом содержания молибдена. Этот положительный эффект объясняется снижением химической активности материала по отношению к кислороду и, как следствие, уменьшением вклада химического расширения. Интересно, что ЛКТР низкотемпературной гексагональной фазы демонстрирует противоположную тенденцию, увеличиваясь с ростом содержания молибдена. В результате наблюдается компенсационный эффект: снижение ЛКТР высокотемпературной фазы частично нивелируется его ростом в низкотемпературной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при высоком содержании допанта ЛКТР кубической и гексагональной фаз сближаются, что визуально проявляется в схождении соответствующих кривых на графике (см. рис. 2, б). Это служит дополнительным подтверждением снижения химической активности материала и доминирования термического механизма расширения. Полученное значение ЛКТР для состава LSCM10 ($\sim 19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) позволяет рассматривать его как потенциальный катодный материал, совместимый со стандартными электролитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transit.*, 2020, vol. 4, no. 2, pp. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>
2. Ullmann H., Trofimenco N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ion.*, 2000, vol. 138, no. 1, pp. 79–90. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0)
3. Shah N., Xu X., Love J., Wang H., Zhu Z., Ge L. Mitigating thermal expansion effects in solid oxide fuel cell cathodes: A critical review. *J. Power Sources*, 2024, vol. 599, no. 234211. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234211>
4. Toby B. H. Von Dreele R. B. it GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, vol. 46, no. 2, pp. 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
5. Petrov A. N., Kononchuk O. F., Andreev A. V., Cherepanov V. A., Kofstad P. Crystal structure, electri-
- cal and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$. *Solid State Ion.*, 1995, vol. 80, no. 3, pp. 189–199. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00114-L](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00114-L)
6. Howard C. J., Stokes H. T. Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2005, vol. 61, no. 1, pp. 93–111. <https://doi.org/10.1107/S0108767304024493>
7. Tao S., Irvine J. T. S. Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by in Situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, no. 23, pp. 5453–5460. <https://doi.org/10.1021/cm061413n>
8. Matsuda M., Ihara K., Miyake M. Influences of Ga doping on lattice parameter, microstructure, thermal expansion coefficient and electrical conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-y}$. *Solid State Ion.*, 2004, vol. 172, no. 1, pp. 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.030>
9. Chen X., Yu J., Adler S. Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$). *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, no. 17, pp. 4537–4546. <https://doi.org/10.1021/cm050905h>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 23.10.2025;
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 23.10.2025;
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025

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

Учредители:

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

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

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

Подписано в печать 18.12.2025. Подписано в свет 25.12.2025. Выход в свет 25.12.2025.
Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 7.23 (7.75). Тираж 100. Заказ 118-Т

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



25004