

## ОТЧЕТ за 2019-2023 гг.

1. *Наименование Научной школы:* **Электрохимическое материаловедение**
2. *ФИО руководителя(ей):* Зайков Юрий Павлович, Рудой Валентин Михайлович
3. *Количество и список членов научной школы, работающих в настоящее время в УРФУ:*
  1. Рудой В.М. – д-р хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств
  2. Останина Т.Н. – д-р хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств
  3. Маскаева Л.Н. – д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии
  4. Суздальцев А.В. – д-р хим. наук, заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов
  5. Медведев Д.А. – д-р хим. наук, заведующий научной лаборатории водородной энергетики
  6. Останин Н.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  7. Даринцева А.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  8. Гашкова В.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  9. Никитин В.С. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  10. Першин П.С. – канд. хим. наук, директор научно-исследовательского института «Водородная энергетика»
  11. Миролюбов В.Р. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  12. Низов В.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
  13. Трофимов А.А. – заместитель директора по общим вопросам Химико-технологического института
  14. Трофимова (Кулошвили) Т.С. – старший преподаватель кафедры технологии электрохимических производств
  15. Новиков А.Е. – старший преподаватель кафедры технологии электрохимических производств
  16. Устинова Ю.А. – младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
  17. Гевел Т.А. – младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
  18. Леонова А.М. – младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
  19. Леонова А.М. – младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
  20. Ткачева О.Ю. – д-р хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств
  21. Никитина Е.В. – канд. хим. наук, химических наук доцент кафедры технология электрохимических производств

22. Ярославцева О.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств
23. Халимуллина Ю.Р. – канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
24. Холкина А.С. – канд. хим. наук, инженер кафедры технологии электрохимических производств
25. Демин А.К. – канд. хим. наук, доцент-исследователь
26. Цидильковский В.И. – канд. хим. наук, доцент-исследователь
27. Галашев А.Е. – д-р физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
28. Абрамова К.А. – канд. хим. наук, младший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств и материалов
29. Туленин С.С. – канд. хим. наук, заведующий учебной лабораторией, доцент

#### *4. Результаты деятельности за 2019-2023 гг.*

##### *Направления:*

1. Разработаны научные основы дизайна новых твердооксидных материалов для разработки высокоэффективных электрохимических устройств различного назначения (твердооксидные топливные элементы, электролизеры, сенсоры). Проведены исследования в области получения протонпроводящих электролитов на основе церато-цирконатов бария, иттриатов, иттербатов и ниобатов лантана, оловосодержащих перовскитов, включая станнаты бария. Проведены исследования в области разработки новых электродных материалов на основе никелитов, кобальтитов и ферритов щелочноземельных и редкоземельных элементов как с классической структурой типа перовскита, так и отличных от нее (фазы Раддлесдена-Поппера, фергусонита, двойного перовскита).

Получен большой комплекс физико-химических и электрохимических данных по функциональным свойствам этих материалов. Эти результаты являются основой для повышения эффективности и работоспособности электрохимических устройств.

2. Разработаны экономически привлекательные и технологически простые методы формирования единичных ячеек электрохимических устройств, являющиеся альтернативой существующим технологиям. В частности, адаптирован метод совместной прокатки пленок для формирования многослойных электрохимических ячеек на основе кислородионных и протонпроводящих электролитов с толщинами 10–30 мкм.

Эти результаты являются основой для создания среднетемпературных электрохимических устройств со сравнительно недорогой стоимостью и высокой долговременной устойчивостью.

3. Проведено испытание новых материалов в лабораторных ячейках мембранных реакторов, топливных элементов и электролизеров, которые способны анализировать содержание водорода, производить его с высокой чистотой и использовать его для получения электроэнергии. Выполнена их электрохимическая аттестация и показана принципиальная возможность применения этих материалов в указанных устройствах.

Эти результаты вносят значимый вклад в развитие "высокотемпературного" направления электрохимической и водородной энергетики.

4. Впервые разработаны оригинальные конструкции газовых (водородных и пароводяных) сенсоров на основе протонпроводящих материалов, применение которых расширяет базу существующей аналитической электрохимии, позволяя при повышенных температурах (400–700 °С) определять не только содержание водорода и паров воды в

широком диапазоне изменения их концентраций (0.1–10 об. %) в инертных газах, но и величины коэффициентов взаимной диффузии компонентов этих газовых смесей.

5. Изучены физико-химические свойства материалов и закономерности электродных и химических процессов в галогенидно-оксидных расплавах при электролитическом получении алюминия и его лигатур. Определены составы электролитов и оптимальные режимы их электролиза. Разработаны научные основы новых электрохимических технологий производства лигатур алюминия. Разработаны рекомендации по внедрению технологий в опытно-промышленном масштабе.

6. Установлены закономерности электроосаждения кремния из малофторидных расплавов на основе систем LiCl-KCl-CsCl, KCl-CsCl и KCl с добавками  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$  на разных подложках в широком интервале температур от 300 до 800 °С. Определены режимы электроосаждения кремния в виде субмикронных и нано-размерных осадков (волокна, нити, трубки) и сплошных пленок с регулируемым содержанием примесей.

7. Изучено электрохимическое поведение материалов на основе электрохимически синтезированного кремния (композиции порошков Si/C, SiC/C, Si/SiC/C и тонкие пленки Si) и субмикронных порошков оксидов переходных металлов (NiO/C) в составе анода (положительного электрода) литий-ионного источника тока при многократном литировании и делитировании. Определены электрохимические характеристики исследованных материалов. Установлены особенности механизмов литирования, изучены причины деградации и определены пути оптимизации состава анодных материалов литий-ионных источников тока.

8. Изучено фотоэлектрохимическое поведение материалов на основе электроосажденного (тонкие пленки) и коммерческого кремния (химически и электрохимически текстурированный кремний, структуры Si/PbS). Отмечена повышенная фоточувствительность всех исследуемых образцов в сравнении с исходным коммерческим кремнием как в диапазоне частот УФ освещения и расширенном диапазоне частот.

9. Выполнены модельные расчеты структуры, энергетических характеристик и параметров процессов в кремнийсодержащих материалах при литировании и делитировании. Установлено влияние материала подложки и вакансионных дефектов кремния на коэффициент диффузии лития и энергетические характеристики элементарных ячеек литий-ионного источника тока с кремниевыми композитными анодами.

10. Впервые построено аналитическое описание прыжкового переноса протонов в протонпроводящих оксидах с учетом наиболее важных эффектов, обусловленных акцепторными примесями (образования акцепторно-связанных состояний дефектов, изменения потенциального рельефа для протонов, эффектов беспорядка и перколяции). Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными и объясняют наблюдаемое поведение протонной проводимости акцепторно-допированных перовскитов при изменении внешних условий и типа допанта. Предсказан ряд эффектов, касающихся влияния акцепторных примесей на перенос протонов.

11. Впервые теоретически исследовано влияние сильно неоднородного распределения носителей тока в протонпроводящей мембране, реализующегося в режиме работы протонно-керамического топливного элемента, на его выходные характеристики. Найдены общие соотношения, связывающие эффективные характеристики оксидной мембраны (сопротивление, числа переноса) и эдс ячейки с распределением дефектов. Установлено влияние влажности на выходные характеристики топливного элемента.

12. Разработан метод теоретического описания работы протонно-керамического топливного элемента с учетом принципиальной особенности подобных устройств –

зависимости концентрации и неоднородного распределения носителей тока в протонпроводящей мембране как от внешних условий, так и от напряжения ячейки. Теория позволила объяснить наблюдаемую зависимость проводимости и числа переноса протонов от напряжения топливных ячеек. Установленные соотношения дают возможность выбирать оптимальные значения напряжения и параметров газовых сред, отвечающие высокой эффективности протонно-керамических топливных элементов.

13. Развита теория, позволившая связать эффективность протонно-керамических топливных элементов и электролизеров с характеристиками акцепторно-связанных состояний дефектов в протонпроводящей мембране. Теория основана на разработках авторов в области статистической физики дефектообразования, гидратации и переноса протонов в протонпроводящих оксидах, а также на предложенном авторами методе феноменологического анализа работы протонно-керамических устройств. Результаты важны для оптимального выбора допантов при разработке протонпроводящих материалов, необходимых для создания эффективных протонно-керамических электрохимических устройств.

14. Установлены закономерности формирования структуры электролитических металлических пен (никеля, меди, кобальта и их сплавов), а также биметаллических пен, получаемых методом динамической матрицы пузырьков водорода в интенсивных режимах электролиза. Разработана модель, позволившая рассчитать общую, макро- и микропористость металлических пен, как структурных характеристик, влияющих на электрокаталитические свойства электродных материалов.

15. Проведена комплексная оценка электрокаталитических свойств металлических пен по отношению к реакции получения водорода на катоде и кислорода на аноде при электролизе щелочных растворов. Установлена взаимосвязь между структурными характеристиками пен и их электрокаталитическими свойствами, определены условия электроосаждения пен для достижения максимальной деполяризации процесса выделения водорода. Показано, что нанесение на поверхность пен никеля катализатора NiFe-P методом электроосаждения позволяет повысить их электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования металлических пен как электродных материалов при получении водорода.

16. С помощью методов импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии определена удельная поверхность металлических пен в отсутствие процесса выделения водорода. По данным поляризационных измерений рассчитана площадь электрохимически активной поверхности в процессе получения водорода. Полученные результаты свидетельствуют об экранировании поверхности в глубине крупных пор пузырьками газа, что делает нецелесообразным использование пористых слоев толщиной более 150 мкм в качестве электродов. Оработана методика оценки степени наводораживания поверхности пен никеля в процессе получения водорода.

17. С помощью численного моделирования процессов электроосаждения пористых осадков цинка в условиях импульсных режимов задания тока и потенциала проведен расчет изменения плотности и пористости по их толщине. Показана возможность с помощью модельных представлений оценить время электролиза для получения однородных по структурным свойствам пористых осадков, которые в дальнейшем могут быть использованы при получении возобновляемого водорода с помощью гидролиза цинкового порошка в солнечных термохимических циклах разложения воды.

За последние 5 лет издано:

- 10 учебно-методических пособий;

- 3 монографии.

Создан и утвержден в 2022 г. Методическим Советом УрФУ электронный образовательный ресурс (ЭОР) по дисциплине «Математическое моделирование технологических процессов и систем» для магистров 1 курса магистратуры, направление 18.04.01 «Химическая технология».

4.1. *Количество статей в журналах ВАК:* 221

4.2. *Количество статей в WoS/Scopus:* 285

Опубликовано более 240 тезисов и статей в материалах международных, российских и региональных конференций. Получено 66 патентов РФ на изобретения.

4.3. *Количество проведенных научных конференций/мероприятий* –11:

4.4. *Количество и объем выигранных научных грантов (тип, название, руководитель):*

11 грантов и договоров на общую сумму 499 785 600 рублей:

4.5. *Количество защит кандидатских и докторских диссертации членами коллектива и под руководством членов научной школы:*

- Холкина Анна Сергеевна, кандидатская диссертация «Электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb-Bi в смеси хлоридов калия и свинца», дата защиты – 07 февраля 2018 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Никитин Вячеслав Сергеевич, кандидатская диссертация «Формирование рыхлых осадков цинка при стационарных и нестационарных режимах электролиза», дата защиты – 17 октября 2018 г. (рук. Т.Н. Останина)
- Медведев Дмитрий Андреевич, докторская диссертация «Высокотемпературные протонные электролиты на основе Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения», дата защиты – 22 мая 2019 г.
- Катаев Александр Александрович, кандидатская диссертация «Получение сплавов Al-B восстановлением KBF<sub>4</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в легкоплавких криолитовых расплавах», дата защиты – 25 сентября 2019 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Юрк Виктория Михайловна, кандидатская диссертация «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов», дата защиты – 25 сентября 2019 г. (рук. Л.Н. Маскаева)
- Архипов Павел Александрович, докторская диссертация «Электрохимическое рафинирование свинца в хлоридных расплавах», дата защиты – 09 октября 2019 г. (конс. Ю.П. Зайков)
- Скутина Любовь Сергеевна, кандидатская диссертация «Физико-химические свойства двойных перовскитов Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M = Mg, Ni, Fe) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов», дата защиты – 11 ноября 2021 г. (рук. Д.А. Медведев)
- Николаев Андрей Юрьевич, кандидатская диссертация «Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», дата защиты – 08 декабря 2021 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Суздальцев Андрей Викторович, докторская диссертация «Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в расплавах на основе системы KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», дата защиты – 30 марта 2022 г. (конс. Ю.П. Зайков)

- Ваганова Ирина Владимировна, кандидатская диссертация «Пленки пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ : состав, структура, свойства», дата защиты – 19 мая 2022 г. (рук. Л.Н. Маскаева)
- Муллабаев Альберт Рафаэлевич, кандидатская диссертация «Анодные процессы в расплавах  $LiCl-KCl-Li_2O$ », дата защиты – 25 мая 2022 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Филатов Александр Андреевич, кандидатская диссертация «Синтез лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов», дата защиты – 15 ноября 2022 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Худорожкова Анастасия Олеговна, кандидатская диссертация «Получение кремния электролизом расплавов  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ », дата защиты – 30 ноября 2022 г. (рук. Ю.П. Зайков)
- Абрамова Ксения Андреевна, кандидатская диссертация «Компьютерное моделирование литизации/делитизации силицевого анода для литий-ионных батарей», дата защиты – 30 марта 2023 г. (рук. А.Е. Галашев)
- Селянина Анастасия Дмитриевна, кандидатская диссертация «Состав, структура, функциональные свойства пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , химически осажденных с использованием галогенидов кадмия», дата защиты – 08 июня 2023 г. (рук. Л.Н. Маскаева)