

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук

На правах рукописи

Дякина Мария Сергеевна

**Синтез, физико-химические свойства и электрохимическая
активность Fe- и Mn-содержащих перовскитоподобных
материалов для электродов твердооксидных топливных
элементов и электролизеров**

Специальность 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Ципис Екатерина Викторовна

Черноголовка – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1. Проблемы утилизации метансодержащих газов в Российской Федерации.....	14
1.2. Твердооксидные топливные элементы: принцип работы и области применения .	15
1.3. Твердооксидные электролизеры: принцип работы и области применения	18
1.4. Архитектуры электродов ТОТЭ/ТОЭлЭ	19
1.5. Виды сопротивлений, возникающих в ТОТЭ и ТОЭлЭ	20
1.6. Электродные материалы	21
1.6.1. Катоды ТОТЭ/аноды ТОЭлЭ.....	22
1.6.2. Аноды ТОТЭ/катоды ТОЭлЭ	23
1.7. Выводы по главе	24
Глава 2. Экспериментальные методики	26
2.1. Синтез материалов.....	26
2.2. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры.....	27
2.3. Термическое расширение и общая электропроводность	27
2.4. Электрохимические измерения	28
2.4.1. Изготовление модельных электрохимических ячеек.....	28
2.4.2. Конфигурация ячейки и измерительный стенд	29
2.5. Изготовление и исследование электрохимических характеристик сборки электролит-поддерживающих ТОТЭ.....	31
2.5.1. Методика изготовления МЭБ	31
2.5.2. Изготовление тестовыхборок ТОТЭ и ТОЭлЭ	33
Глава 3. Функциональные свойства и электродные характеристики материалов	36
3.1. $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	36
3.1.1. Кристаллическая структура и микроструктура	36
3.1.2. Термическое расширение.....	39
3.1.3. Общая электропроводность	40
3.1.4. Электрохимическая активность	41
3.2. $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	43
3.2.1. Кристаллическая структура и микроструктура	43
3.2.2. Электрохимические измерения	47

3.3. $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	50
3.3.1 Кристаллическая структура и микроструктура	50
3.3.2. Термическое расширение.....	52
3.3.3. Общая электропроводность	53
3.3.4. Электрохимические исследования.....	54
3.4. $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$	56
3.4.1. Кристаллическая структура и микроструктура	56
3.4.2. Термическое расширение.....	59
3.4.3. Общая электропроводность	60
3.4.4. Электрохимические измерения	61
3.5. Выводы по главе	67
Глава 4. Микроструктурная оптимизация многослойных электродов	69
4.1. Микроструктура многослойных электродов.....	69
4.2. Электрохимические характеристики электродов	71
4.3. Выводы по главе	75
Глава 5. Испытания электролит-поддерживающих ТОТЭ промышленного размера	76
5.1. Исследование характеристик твердооксидных топливных элементов, работающих на водороде и модельных сбросных газах	76
5.2. Работа ТОТЭ с альтернативным анодным материалом из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ на топливах, содержащих CH_4 и H_2S	82
5.2.1. Характеристики батареи при использовании увлажненного водорода	82
5.2.2. Работа батареи ТОТЭ на топливах, содержащих CH_4 и H_2S	85
5.3. Выводы по главе	87
Глава 6. Испытания твердооксидных электролизеров промышленного размера	88
6.1. Характеристики батареи	88
6.2. Дegradaция характеристик при высоких плотностях тока	90
6.3. Выводы по главе	92
Заключение.....	94
Список условных обозначений	94
Благодарности	98
Список литературы.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Работа энергосистемы с высокой долей возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой и других) требует эффективных технологий накопления и преобразования энергии [1–3]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизеры водяного пара (ТОЭлЭ) являются высокоэффективными устройствами, которые могут обратимо производить электричество и тепло или высокочистый «зеленый» водород. Блоки ТОТЭ/ТОЭлЭ или обратимые твердооксидные топливные элементы могут быть интегрированы в модули и системы промышленного масштаба для хранения избыточной возобновляемой энергии и/или ее преобразования в ценные виды топлива [1–3]. Кроме того, в отличие от низкотемпературных технологий, таких как топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), ТОТЭ позволяют эффективно использовать не только водород, но и углеводородные топлива, аммиак, СО и другие газы [4].

Муниципальные свалки и полигоны твердых бытовых отходов (ТБО), очистные сооружения, угольные шахты, химическая промышленность, металлургия, сельское хозяйство и пищевая промышленность производят большое количество газовых смесей, содержащих CH_4 , СО и NH_3 , которые в большинстве случаев напрямую выбрасываются в атмосферу [4]. Выбросы таких газов представляют собой не только экологическую угрозу, но и потерю потенциальных источников энергии. Поэтому разработка высокоэффективных технологий, использующих свалочные и сбросные газы для выработки электроэнергии и тепла, имеет критическое значение. Технологии на основе ТОТЭ демонстрируют существенные преимущества по сравнению с традиционными технологиями, основанными на газопоршневых (ГПУ) и газотурбинных (ГТУ) установках. Эти преимущества включают в себя рекордно высокую эффективность преобразования энергии, экологическую безопасность, бесшумную работу, длительный межсервисный интервал и масштабируемость [5]. В настоящее время ТОТЭ рассматриваются как перспективное решение проблем утилизации свалочных и сбросных газов [4]. В литературе задокументированы соответствующие успешные пилотные проекты [6, 7], однако в России данные технологии пока не используются.

Твердооксидные топливные элементы и твердооксидные электролизеры состоят из трех основных компонентов: двух электродов (анода и катода), разделенных твердым

электролитом. На один электрод подается воздух, на другой – топливо (в режиме ТОТЭ) или водяной пар (в режиме ТОЭлЭ). Рабочие характеристики электродов в значительной степени зависят от их химического состава, взаимодействия с другими конструкционными материалами и особенностей микроструктуры пористых слоев, что делает выбор электродных материалов ключевым фактором эффективности и долговечности ТОТЭ и ТОЭлЭ [8, 9].

Наиболее широко используемыми материалами для воздушных электродов твердооксидных элементов (ТОЭ), работающих при температурах 1073–1173 К, остаются композиты на основе манганитов лантана-стронция (LSM) [10, 11]. К преимуществам LSM относятся значительный уровень электронной проводимости, высокая электрохимическая активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, умеренные коэффициенты термического расширения и достаточная термодинамическая устойчивость [10, 11]. Однако кислородно-ионная проводимость этих материалов довольно низка [11], что ограничивает зону протекания электрохимической реакции. Кроме того, из-за низкой ионной проводимости LSM при высоких анодных плотностях тока (в режиме электролиза) на границе раздела электрод/электролит возникает высокое локальное давление кислорода. Это, в свою очередь, приводит к отслоению (деламинации) электрода и необратимой деградации рабочих характеристик ТОЭ вплоть до полного разрушения ячейки [12].

Наиболее распространенными анодами ТОТЭ/катодами ТОЭлЭ являются композиты на основе металлического никеля [13, 14]. Эти материалы имеют хорошую каталитическую активность в процессах окисления водорода/расщепления водяного пара и CO_2 , обладают высокой электропроводностью, химической и термической совместимостью с другими компонентами батареи [9, 14]. Вместе с тем для них характерны такие недостатки, как агломерация частиц металлического никеля во время длительной эксплуатации при высоких температурах, миграция никеля в электродном слое под токовой нагрузкой, осаждение углерода на поверхности при использовании в качестве топлива углеводородов, отравление серой, механическая деградация при окислительно-восстановительном циклировании и частичное окисление никеля в режиме электролиза [3, 15–17].

Поскольку материалы, широко используемые в настоящее время в качестве электродов ТОЭ, имеют ряд специфических недостатков, необходим поиск новых материалов с улучшенными характеристиками.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка и систематическое исследование Fe- и Mn-содержащих перовскитоподобных материалов для электродов ТОТЭ/ТОЭлЭ и установление взаимосвязи между их составом, микроструктурой,

физико-химическими свойствами и электрохимическими характеристиками в условиях эксплуатации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Синтез серий перовскитоподобных оксидов $(Ln,A)FeO_{3-\delta}$, $(Ln,A)(Fe,Mo)O_{3-\delta}$ и $(Ln,A)_{1-x}MnO_{3-\delta}$, где Ln и A – редкоземельный и щелочноземельный элементы, соответственно. Изготовление плотных керамических образцов.
- Исследование кристаллической структуры и микроструктуры полученных материалов. Исследование термодинамической устойчивости в условиях изготовления и эксплуатации электродов ТОЭ; изучение взаимодействия с материалами твердого электролита. Определение коэффициентов термического расширения. Измерения общей электропроводности в различных газовых средах.
- Разработка и изготовление экспериментального стенда для исследования электрохимической активности электродных материалов в модельных электрохимических ячейках. Изготовление модельных электрохимических ячеек с пористыми электродными слоями на основе полученных материалов. Определение перенапряжения и поляризационного сопротивления электродов в окислительной и восстановительной атмосфере в режимах ТОТЭ и ТОЭлЭ, а также проведение краткосрочных ресурсных испытаний в отдельных случаях.
- Изготовление мембранно-электродных блоков (МЭБ) на несущем электролите промышленного размера с пористыми электродными слоями на основе стандартных и выбранных новых материалов. Сборка батарей ТОТЭ и ТОЭлЭ.
- Проведение электрохимических испытаний ТОТЭ, включающих импедансную спектроскопию, анализ вольт-амперных и мощностных характеристик с использованием увлажненного водорода и модельных сбросных газов в качестве топлива. Оценка влияния состава топливного газа на работу батареи топливных элементов. Исследование возможных механизмов деградации характеристик ТОТЭ.
- Испытания ТОЭлЭ, включающие импедансную спектроскопию, анализ вольт-амперных характеристик, а также определение фарадеевской эффективности и удельного энергопотребления при высокотемпературном электролизе водяного пара. Исследование возможных механизмов деградации характеристик ТОЭлЭ.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны Fe- и Mn-содержащие перовскитоподобные материалы: $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$, $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$,

$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученные глицин-нитратным или цитрат-нитратным методами.

Научная новизна работы

1. Получены и исследованы новые электродные материалы ТОЭ на основе перовскитоподобных ферритов и манганитов. Получены и проанализированы экспериментальные данные по электрохимической активности данных материалов в рабочих условиях, в том числе в батареях, собранных из МЭБ промышленного размера.
2. Впервые установлено, что для составов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ анодное перенапряжение существенно ниже, чем в катодное, что делает их перспективными материалами для воздушных электродов ТОЭлЭ.
3. Предложен новый материал для анода ТОЭлЭ, манганит празеодима-стронция $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$, и оптимизирована пористая многослойная микроструктура электрода на его основе. Данный электрод показывает высокую электрохимическую активность и обеспечивает долговременную стабильную работу ТОЭлЭ. Установлены структурно-морфологические и технологические критерии оптимизации многослойного воздушного электрода.
4. Впервые изготовлены и исследованы ТОТЭ промышленного размера с альтернативным оксидным анодом на основе $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Исследованы механизмы деградации при работе на топливах, содержащих метан и сероводород. Установлено, что умеренное зауглераживание и отравление серой не приводят к серьезным нарушениям морфологии электродного слоя и носят полностью обратимый характер, а характеристики ТОТЭ полностью восстанавливаются после выдержки в увлажненном водороде под токовой нагрузкой.
5. Впервые показано, что электрохимическая активность электродов на основе $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ значительно улучшается при увеличении влажности топлива, что делает данный материал перспективным для применения в качестве катодов ТОЭлЭ.
6. Экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность прямого использования свалочного и сбросных (коксового, шахтного) газов в ТОТЭ без внешнего риформинга.

Теоретическая и практическая значимость

- Разработаны и исследованы новые Fe- и Mn-содержащие электродные материалы ТОЭ, показывающие высокую электрохимическую активность. Показана перспективность

использования таких электродов вместо широко используемых в настоящее время манганитов лантана-стронция и керметов на основе металлического никеля.

- Разработаны подходы, которые могут быть использованы для установления зависимости электрохимической кинетики от параметров микроструктуры электрода ТОЭ. Разработана методика формирования многослойного электрода, позволяющая улучшить рабочие характеристики и подавить деградиационные процессы. Обоснованы оптимальные параметры изготовления: режим предварительной обработки порошков, температура спекания и толщины слоев. Полученные результаты создают научную и технологическую основу для масштабирования электрохимических модельных ячеек до промышленных батарей ТОТЭ/ТОЭлЭ.
- Установлена полная обратимость деградации оксидного анода на основе феррита стронция при работе на топливах, содержащих углеводороды и сероводород. Предложены методы регенерации электрода для восстановления его первоначальных характеристик.
- Разработаны научно-технические основы утилизации промышленных сбросных газов для производства электрической и тепловой энергии с использованием технологий на основе топливных элементов. Обоснована возможность прямой утилизации свалочных и сбросных промышленных газов в ТОТЭ, определены режимы стабильной безопасной работы батареи для предотвращения деградации мощностных характеристик.
- Разработаны методы изготовления ТОТЭ и электролизеров водяного пара, позволяющие перейти к выполнению проектов НИР и ОКР по созданию экспериментальных и опытных энергетических установок на базе ТОТЭ/ТОЭлЭ.

Методология и методы исследования

Синтез материалов осуществляли глицин-нитратным и цитрат-нитратным методами. Физико-химические и электрохимические методы исследования включали: рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, метод статического рассеяния лазерного излучения, дилатометрию, измерения электропроводности четырехзондовым методом, импедансную спектроскопию и вольтамперометрию на модельных и полномасштабных ТОТЭ/ТОЭлЭ.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Для серии материалов $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ композит состава $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (60:40 мас.%) и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ являются наиболее подходящими для функционального и токосъемного слоев, соответственно. Воздушный электрод

на основе данных материалов демонстрирует высокую электрохимическую активность и обеспечивает долговременную стабильную работу в режиме электролиза без каких-либо признаков отслоения от мембраны электролита.

2. Микроструктурная оптимизация многослойных воздушных электродов должна включать использование укрупненных микронных порошков в функциональном слое и снижение температуры спекания до 1373 К. Такой подход обеспечивает низкие поляризационные потери и стабильную долговременную работу без признаков деградации и отслоения от электролита. Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного манганитного электрода составляют 16 и -21 мВ, соответственно, при абсолютной плотности тока 300 мА/см² и температуре 1123 К.
3. Экспериментально обоснована возможность прямой утилизации свалочных и сбросных промышленных газов в полноразмерных ТОТЭ без стадии внешнего парового риформинга. Батареи ТОТЭ с катодом на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, работающие на увлажненном метан-содержащем топливе, показывают удельную мощность до 183 мВт/см² при рабочем напряжении 0.7 В на 1 МЭБ и температуре 1123 К и стабильную работу в течение свыше 200 ч, при этом постепенная деградация характеристик связана с никельсодержащим анодом, а не с манганитным катодом.
4. Снижение производительности ТОТЭ, вызванное отравлением анода из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ серой при работе на топливах, содержащих H_2S , носит обратимый характер. Характеристики батареи ТОТЭ восстанавливаются после выдержки в потоке увлажненного водорода под токовой нагрузкой.
5. Электрохимическая активность электрода из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ увеличивается при увеличении влажности топливного газа, что обосновывает перспективность данного материала для использования в качестве катода ТОЭлЭ. При 1123 К и рабочем напряжении 0.6 В на 1 МЭБ удельная мощность батареи ТОТЭ увеличилась на 85% после выдержки в потоке 70% H_2 - 30% H_2O , достигнув 98 мВт/см².

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современного оборудования и верифицированных методик, соответствующих современному уровню физики и химии твердого тела. Синтез материалов по глицин-нитратной и цитрат-нитратной технологиям сопровождался контролем фазовой чистоты и морфологии, что гарантировало воспроизводимость характеристик образцов в серии экспериментов. Физические и электрохимические измерения (четырёхзондовый метод, импедансная спектроскопия, вольтамперометрия) проводили на нескольких образцах, изготовленных в идентичных

условиях. Также для каждого образца электрохимические измерения повторяли для выбранной температуры после полного температурного и/или редокс-циклирования или после ресурсных испытаний. Во всех случаях, полученные результаты характеризовались высокой воспроизводимостью. Достоверность выводов дополнительно обеспечивалась внутренней непротиворечивостью данных: основные закономерности, установленные на модельных электрохимических ячейках, полностью подтверждаются при масштабировании до полноразмерных твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Основные положения и выводы работы прошли научную апробацию в докладах на конференциях с международным участием и опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы данных цитирования (Scopus, Web of Science) и перечень ВАК.

Апробация работы

Основные положения и выводы работы прошли научную апробацию в докладах на конференциях с международным участием, российских и международных выставках, а также на конкурсе РАН для молодых ученых:

1. Dyakina, M.S. Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity and electrochemical activity of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / M.S. Dyakina, S.S. Nikitin, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, E.V. Tsipis // 8-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: сб. тр. (19-23 сентября 2021) / Черноголовка. – 2021. – С. 91–93.
2. Дякина, М.С. Термомеханические свойства, электропроводность и электрохимическая активность $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ // 9-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: сб. тр. (20-23 июля 2022) / Черноголовка. – 2022. – С. 82–85.
3. Дякина, М.С. Утилизация шахтного газа в твердооксидных топливных элементах / Е.В. Ципис, Д.В. Матвеев, М.С. Дякина, А.У. Шарафутдинов, Д.В. Жигачева, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин, В.В. Хартон // 10-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» и 7-я школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов»: сб. тр. (18 – 21 сентября 2023) / Черноголовка. – 2023. – С. 83–85.
4. Дякина, М.С. $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ как анодный материал ТОТЭ, работающих на метан- и сероводород-содержащих топливах / М.С. Дякина, А.У. Шарафутдинов, Д.В. Матвеев, Е.В. Ципис, Д.В. Жигачева, О.Ю. Иванов, С.И. Бредихин, В.В. Хартон //

- 11-я Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» : сб. тр. (24 – 27 июня 2024) / Черноголовка. – 2024. – С. 62–64.
5. Дякина, М.С. Утилизация сбросных газов в ТОТЭ: влияние соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ / М.С. Дякина, А.У. Шарафутдинов, Е.В. Ципис, Д.В. Матвеев, Н.В. Деменева, С.Д. Родионова, В.В. Хартон, С.И. Бредихин // 12-я Всероссийская конференция "Топливные элементы и энергоустановки на их основе": сб. тр. (23 – 26 июня 2025) / Черноголовка. – 2025. – С. 47–49.
 6. Лекция «Развитие научно-технических основ утилизации промышленных сбросных газов для производства электрической и тепловой энергии с использованием технологий на основе топливных элементов». Выставка Россия, мероприятия по инициативам Десятилетия науки и техники, (18 апреля 2024 г.) г. Москва, ВДНХ.
 7. Инновационная разработка «Применение батарей твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочных и сбросных газов» представлена на 4-й международной выставке и форуме «RENWEX 2023», (20.06.2023г. - 22.06.2023г.), г. Москва, ЦВК «Экспоцентр».
 8. Инновационная разработка «Применение батарей твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочных и сбросных газов» представлена на 5-й международной выставке и форуме «RENWEX 2024», (18.06.2024г. - 20.06.2024г.), г. Москва, ЦВК «Экспоцентр».
 9. Перспективная разработка «Утилизация сбросных газов в ТОТЭ: влияние соотношения $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ » представлена на 28-й международной выставке химической промышленности и науки «Химия - 2025», (10.11.2025г. - 13.11.2025г.), г. Москва, ВК «Тимирязев Центр».
 10. Диплом за 1 место / «Разработка новых материалов и технологий для применения твердооксидных топливных элементов при утилизации свалочных и сбросных газов» / II Конкурс для молодых ученых, организованный Благотворительным фондом «Система», Российской академией наук и Федеральной службой по интеллектуальной собственности, (2025 г), г. Москва.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 работ в трудах конференций.

Список публикаций в научных журналах

1. Manganite electrodes for solid oxide electrolysis and fuel cells: effects of microstructural and compositional factors, **M.S. Dyakina**, E.V. Tsipis, D.V. Zhigacheva, A.O. Zhigachev, V.V. Kharton // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2026.
2. Performance of SOFCs using waste gases: Effects of CH₄/CO₂/H₂O ratio / A.U. Sharafutdinov, E.V. Tsipis, D.V. Matveev, N.V. Demeneva, **M.S. Dyakina**, S.D. Rodionova, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 512. – P. 162725.
3. Structure, oxygen nonstoichiometry, and defect chemistry of Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-δ} / S.S. Nikitin, **M.S. Dyakina**, O.F. Shakhlevich, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev // Materials Letters. – 2025. – Vol. 383. – P. 138022.
4. Performance of industrial-scale solid oxide electrolysis cells: An assessment of leakage effects / E.V. Tsipis, A.V. Samoilov, D.V. Matveev, Yu.S. Fedotov, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 97. – P. 614–621.
5. Utilization of coal mine gas in solid oxide fuel cells: A performance evaluation / E.V. Tsipis, A.U. Sharafutdinov, D.V. Matveev, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.V. Yalovenko, A.P. Paduchev, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 591. – P. 233834.
6. Performance of SOFCs using model waste gases: A case study / E.V. Tsipis, D.V. Matveev, A.U. Sharafutdinov, D.V. Yalovenko, A.V. Samoilov, Yu.S. Fedotov, **M.S. Dyakina**, D.V. Zhigacheva, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // Fuel. – 2024. – Vol. 358. – P. 130129.
7. High-temperature mixed conductivity in PrBaFe₂O_{6-δ} / S.S. Nikitin, M.A. Zavyalov, **M.S. Dyakina**, E.V. Vladimirova, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – Vol. 28. – P. 1839–1847.

Личный вклад автора

Все представленные результаты получены лично автором или при ее непосредственном участии. Совместно с научным руководителем и соавторами автор принимала участие в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе данных, а также в подготовке научных публикаций. В частности, автор лично осуществляла синтез перовскитоподобных оксидов, спекание плотной керамики, приготовление электродных паст, изготовление электрохимических модельных ячеек и мембранно-электродных блоков промышленного размера, а также сборку батарей ТОТЭ и ТОЭЛЭ. Автором проведены

исследования термического расширения и электропроводности полученных материалов в различных газовых средах. На разработанном автором экспериментальном стенде выполнены электрохимические испытания как в режиме ТОТЭ, так и в режиме ТОЭлЭ. Результаты работы лично представлены автором на научных конференциях.

Рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ проводились сотрудниками Центра коллективного пользования ИФТТ РАН.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния в пунктах 1 и 6 области исследований.

П.1: Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических соединений в кристаллическом состоянии в зависимости от их химического состава, температуры и давления. П.6: Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка условных обозначений, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах, текст работы содержит 71 рисунок, 9 таблиц, 121 наименование в списке литературы.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории водородной энергетики ИФТТ РАН.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Проблемы утилизации метаносодержащих газов в Российской Федерации

Свалки твердых бытовых отходов, очистные сооружения, предприятия угольной, химической, сталелитейной, сельскохозяйственной и пищевой промышленности производят большое количество высококалорийных газовых смесей, которые чаще всего выбрасываются в атмосферу. Биогаз с содержанием метана 45–75% может быть получен из органической части ТБО, а также из осадков городских и промышленных сточных вод, отходов сельского хозяйства, пищевой промышленности и лесного хозяйства [4, 18, 19]. В мире производство и использование биогаза стало одним из наиболее перспективных направлений развития альтернативной/возобновляемой энергетики. Основными источниками антропогенных выбросов CH_4 являются сельское хозяйство и сектор переработки отходов [4, 20].

Объем сельскохозяйственных отходов в России составляет около 770 Мт в год, что может позволить получать $66 \times 10^9 \text{ м}^3$ биогаза или более 100 ТВт·ч электроэнергии [21, 22]. Однако эти возможности до сих пор используются слабо, за исключением нескольких пилотных проектов. Аналогичная ситуация складывается и со свалочным газом.

Мировой объем ТБО в 2020 году составил 2.24 Гт и, по разным прогнозам, увеличится до 2.6–3.4 Гт к 2050 году [4, 23, 24]. Ежегодно в России образуется 55–60 Мт ТБО, более 90% которых размещается на полигонах и свалках; при этом системами сбора свалочного газа оборудована лишь малая часть полигонов [25]. Технический потенциал утилизации свалочного газа в РФ при применении технологий на основе твердооксидных топливных элементов оценен в $3278 \times 10^6 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ электроэнергии и $1512 \times 10^6 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ тепловой энергии [22], что сопоставимо с мощностью нескольких теплоэлектроцентралей средней мощности.

Несмотря на глобальные намерения сократить производство и использование ископаемого топлива, уголь продолжает оставаться важным источником энергии. Китай является ведущим производителем и потребителем угля, в то время как США, Россия, Австралия, Китай и Индия обладают крупнейшими (в порядке убывания) запасами угля в мире [4, 26]. Угольная промышленность, включая заброшенные шахты, является источником шахтного метана. По оценкам Global Energy Monitor/Global Coal Mine Tracker [27], мировые

выбросы метана в результате добычи угля в 2024 году составят $74 \times 10^9 \text{ м}^3$ или 50 млн тонн. Однако эта величина может быть значительно занижена. При подземной добыче в Кузбассе ежегодно выделяется свыше 1 млрд м^3 метана, преимущественно выбрасываемого в атмосферу [28, 29]. Низкоконцентрированный дренажный газ практически не используется для производства энергии, несмотря на доминирующую роль соответствующих выбросов [26, 30].

Газы, образующиеся в качестве побочных продуктов при производстве стали (доменный, конвертерный и коксовый газы), содержат, в основном, CH_4 , H_2 и CO [4, 31]. В частности, объем мирового производства коксового газа в 2020 г. оценивается в $93 \times 10^9 \text{ нм}^3$ [32]. При этом лишь около половины этого газа повторно используется в сталеплавильных процессах, а остальная часть часто сжигается в факелах или выбрасывается в атмосферу [33]. Типичные составы некоторых сбросных газов представлены в таблице 1.1.

Выбросы в атмосферу газов, содержащих CH_4 , CO , H_2 и NH_3 , представляют собой не только экологическую угрозу, но и потерю потенциальных источников энергии. Поэтому разработка высокоэффективных технологий использования сбросных газов для производства электрической и тепловой энергии имеет решающее значение [4, 23, 34–45].

Таблица 1.1 – Типичный состав сбросных калорийных газов [4]

Состав, об.%	CH_4	N_2	CO	CO_2	H_2
Свалочный газ	45	3 - 5	–	50	–
Шахтный газ	до 60	до 35	–	до 6	–
Коксовый газ	30	5	5	5	55
Доменный газ	0.4	56–59	25–43	4–16	1–4
Конвертерный газ	–	13	74	13	–

1.2. Твердооксидные топливные элементы: принцип работы и области применения

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – электрохимическое устройство, позволяющее преобразовать химическую энергию подаваемого извне топлива непосредственно в электрическую и тепловую [3, 13, 14].

Принцип работы ТОТЭ следующий: единичный твердооксидный топливный элемент – мембранно-электродный блок – состоит из мембраны твердого электролита с ионной

проводимостью, а также катода и анода, которые находятся с разных сторон мембраны (рисунок 1.1).

При подаче воздуха на катод ТОТЭ молекулярный кислород (O_2) диссоциирует и восстанавливается до ионов O^{2-} благодаря каталитической активности материала электрода. В дальнейшем эти ионы мигрируют через твердый электролит к аноду за счет его кислород-ионной проводимости. На анод поступает топливо, например сингаз – смесь водорода (H_2) и монооксида углерода (CO) – который производится во внешнем устройстве – топливном процессоре – или непосредственно в топливном тракте (такой подход называется «внутренний риформинг»). Анионы кислорода, поступающие из мембраны твердого электролита, окисляют водород (H_2) до воды (H_2O), а монооксид углерода (CO) – до диоксида углерода (CO_2). Электроны, необходимые для восстановления молекулярного кислорода на катоде и окисления топлива на аноде, при этом проходят через внешнюю электрическую цепь, выполняя полезную работу [3, 13, 14].

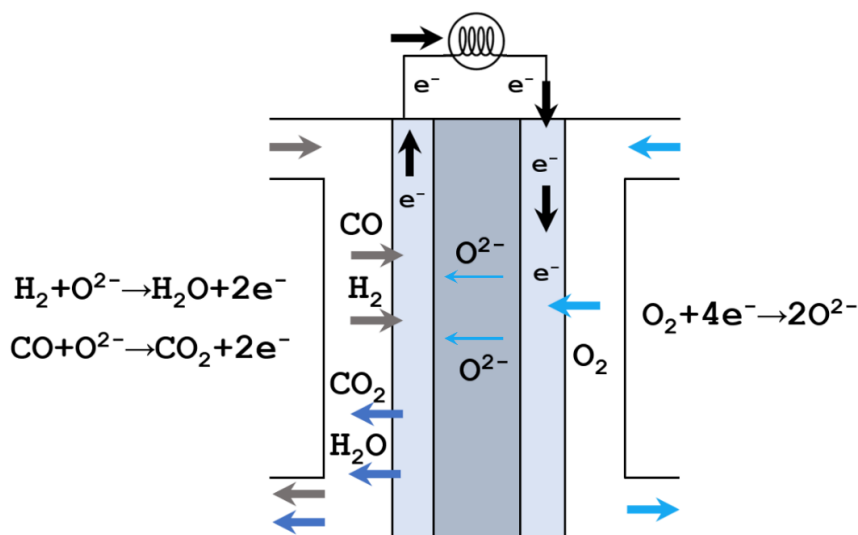


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение принципа работы ТОТЭ с кислородно-ионным проводником в качестве твердого электролита.

Напряжение разомкнутой цепи E_0 определяется уравнением Нернста:

$$E^0 = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p(O_2)^{\text{cathode}}}{p(O_2)^{\text{anode}}} \right] \quad (1.1)$$

где $p(O_2)$ – парциальное давление кислорода в газовой фазе; R , F и T – универсальная газовая постоянная, постоянная Фарадея и абсолютная температура, соответственно.

Высокие рабочие температуры твердооксидных топливных элементов обеспечивают достаточную ионную проводимость электролита и создают условия для электрохимического

окисления или каталитической конверсии углеводородов непосредственно на аноде [4, 9, 13]. При подаче метансодержащих газов на никель-керметный анод ТОТЭ могут протекать следующие реакции:

- Прямое электрохимическое окисление:



- Парциальное окисление:



- Паровая конверсия:



- Сухая (углекислотная) конверсия:



- Реакция парового сдвига:



Важно отметить, что даже в режиме прямого окисления продукты реакции (H_2O и CO_2) немедленно вступили бы во вторичные реакции конверсии с непрореагировавшим метаном. Следовательно, внутренний риформинг неизбежно сопровождает любой способ утилизации метана в ТОТЭ, формируя сложную многокомпонентную топливную смесь [4, 9, 46].

Рабочая температура ТОТЭ в зависимости от конструкции и применяемых функциональных материалов составляет 673–1173 К, что позволяет получать высокопотенциальное тепло в форме горячего водяного пара (продукта анодной реакции) или горячего воздуха, применяемого для терморегуляции системы [3, 13].

Следует отметить ряд важных преимуществ энергоустановок на ТОТЭ по сравнению с другими автономными генераторами, например двигателями внутреннего сгорания и низкотемпературными топливными элементами, такими как ПОМТЭ [5, 13, 14]:

- КПД по электрической энергии составляет до 65%;
- суммарный КПД с учетом высокопотенциального тепла может достигать 95%;
- возможность создавать гибридные системы с газовыми турбинами, дополнительно повышая общую эффективность;
- высокий межсервисный интервал на уровне года, с коротким и простым техническим обслуживанием;
- мультитопливность — возможность использования в качестве топлива водорода, углеводородов, биоэтанола, биогаза, газифицированного дизельного топлива, аммиака и других видов топлива;

- относительно низкие требования к чистоте топлива;
- высокая экологичность: выбросы CO и NO_x в сотни раз ниже, чем значения, указанные в экологических стандартах Euro-6 и Tier-4; в случае использования углеводородов в качестве топлива, единственными продуктами работы являются вода и углекислый газ.
- КПД практически не зависит от мощности за счет модульности конструкции – энергетические установки различной мощности собираются из однотипных блоков.

Твердооксидные топливные элементы находят широкое применение в самых разных областях, демонстрируя свою универсальность и потенциальную эффективность. Одно из основных направлений их использования – стационарная выработка электроэнергии для жилых, коммерческих и промышленных объектов. ТОТЭ обеспечивают непрерывное и эффективное энергоснабжение, снижая зависимость от традиционных электросетей и сокращая выбросы углекислого газа. В транспортном секторе ТОТЭ открывают перспективы для создания более экологичных транспортных средств, работающих на водороде или углеводородном топливе, с увеличенным запасом хода. Также ТОТЭ находят применение в распределенных энергетических системах, повышая энергетическую автономность удаленных районов и способствуя стабильности энергосистемы. Кроме того, их можно интегрировать в гибридные системы, объединяя с другими технологиями для оптимизации общей эффективности и снижения воздействия на окружающую среду [1, 5, 23].

1.3. Твердооксидные электролизеры: принцип работы и области применения

Использование энергии водорода для производства электроэнергии и тепла является одной из наиболее перспективных тенденций в экономическом развитии, позволяющей существенно сократить выбросы углекислого газа [47, 48]. Однако современные технологии получения безуглеродного водорода сопряжены с серьезными ограничениями. В настоящее время около 48% мирового объема водорода производится путем парового риформинга метана еще 30% и 18% приходится на риформинг нефти и газификацию угля, соответственно. Электролиз воды представляет собой более экологически безопасную альтернативу, однако на его долю пока приходится менее 4% от общего производства [49].

Твердооксидные электролизные элементы рассматриваются как наиболее эффективный способ получения высокочистого водорода. Их высокая эффективность преобразования электрической энергии в химическую обусловлена термодинамическими

преимуществами работы при температурах в диапазоне 973–1173 К [3]. ТОЭлЭ функционируют в режиме, реверсивном по отношению к ТОТЭ. Конструктивно ячейка также состоит из плотного керамического электролита и двух пористых электродов. На катоде происходит восстановление водяного пара до молекулярного водорода с образованием кислородных анионов (O^{2-}), которые диффундируют через электролит к аноду. На аноде O^{2-} окисляются до молекулярного кислорода. Для обеспечения стабильной работы электроды должны обладать смешанной электронно-ионной проводимостью, высокой каталитической активностью, а также химической и термомеханической совместимостью с электролитом и биполярными пластинами [3, 9].

Помимо производства водорода, системы на основе ТОЭлЭ могут применяться для высокотемпературного электролиза CO_2 [50–56].

1.4. Архитектуры электродов ТОТЭ/ТОЭлЭ

Современная архитектура электродов ТОТЭ/ТОЭлЭ строится на принципе функционального разделения, когда различные слои оптимизированы под конкретные физические/электрохимические задачи [9, 57, 58].

1. Токосъемный слой обладает высокой электронной проводимостью, механической прочностью и открытой пористостью для обеспечения беспрепятственного подвода/отвода газов. Оптимизация толщины и пористости данного слоя является важным фактором для максимизации производительности ячейки и снижения поляризационных потерь [58, 59].

2. Функциональный слой формируется тонким (10–30 мкм), с максимальной плотностью трехфазной границы, высокой ионно-электронной проводимостью и каталитической активностью. Экспериментальные и модельные исследования показывают, что именно в этом диапазоне толщин достигается оптимальный баланс между плотностью активных центров реакции и омическим сопротивлением слоя. Использование материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью в составе функционального слоя позволяет расширить активную зону реакции за пределы геометрической границы с электролитом, существенно повышая эффективность электрода [60, 61].

3. Защитный/буферный слой размещается между электролитом и функциональным слоем электрода для предотвращения химического взаимодействия компонентов (например, образования изолирующих фаз $SrZrO_3$ и $La_2Zr_2O_7$ на границе YSZ–LSM) и снижения разницы в термических коэффициентах линейного расширения (ТКЛР). В качестве защитного материала часто применяют диоксид церия легированный гадолинием (GDC) или самарием,

который эффективно подавляет межфазные реакции и улучшает перенос заряда на границе электролит/электрод [62, 63].

Разделение функций позволяет независимо варьировать параметры каждого слоя (состав, размер частиц, пористость), оптимизируя их под специфические задачи: токосъем, протекание электрохимической реакции, транспорт газа. Такой подход минимизирует термомеханические напряжения на границе раздела фаз при термоциклировании и обеспечивает более высокую стабильность характеристик ячейки в длительных циклах работы [9, 57, 61].

1.5. Виды сопротивлений, возникающих в ТОТЭ и ТОЭлЭ

В твердооксидных топливных элементах и электролизерах суммарные потери напряжения принято описывать через сумму омических, концентрационных и активационных потерь [64].

$$E = E_o - \eta_{ом} - \eta_{конц} - \eta_{акт}, \quad (1.7)$$

где E – напряжение на работающем ТЭ,

E_o – потенциал разомкнутой цепи,

$\eta_{ом}$, $\eta_{конц}$ и $\eta_{акт}$ – омические, концентрационные и активационные перенапряжения, соответственно (рисунок 1.2).

Перенапряжение (η) – отклонение потенциала электрода от равновесного значения (состояние при нулевом токе) при протекании тока [8, 13, 64].

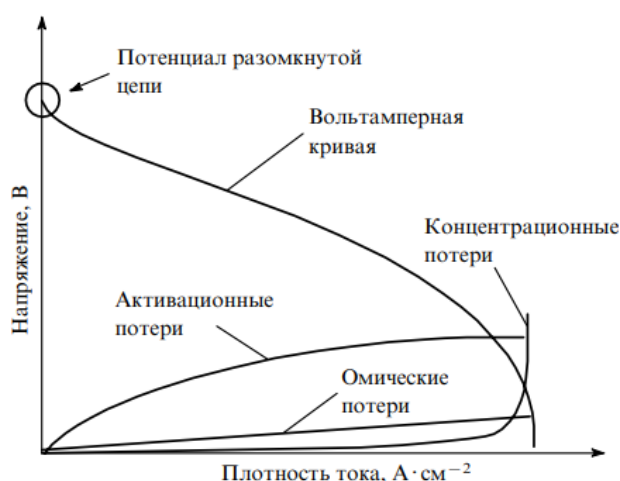


Рисунок 1.2 – Общий вид вольтамперной кривой для работающего ТОТЭ. Отмечены вклады от активационных, омических и концентрационных потерь [65].

Омические потери обусловлены ионным сопротивлением электролита, электронным сопротивлением электродов и токосъемников, а также контактным сопротивлением на границах раздела слоев. Активационные потери связаны с кинетическими ограничениями реакций переноса заряда на границе электрод-электролит. Концентрационные потери возникают из-за ограничений массопереноса реагентов и продуктов реакции. При этом диффузия может осуществляться в газовой фазе (в порах электрода) или путем поверхностной диффузии адсорбированных частиц по поверхности электрода или электролита [8, 13, 14, 65].

Процессы деградации не являются отдельным, четвертым видом потерь на вольт-амперной характеристике (ВАХ), а представляют собой динамический фактор, который со временем увеличивает величину всех трех видов потерь. Для количественной оценки этих процессов обычно используют скорость деградации напряжения или рост удельного поляризационного сопротивления. Однако эти метрики сильно зависят от плотности тока, температуры и состава газа, что затрудняет прямое сравнение результатов различных исследований [3, 9, 13, 66–70].

1.6. Электродные материалы

Коммерциализация технологий твердооксидных топливных элементов и электролизеров ограничивается высокой стоимостью и относительно быстрой и необратимой деградацией электрохимических характеристик, ограничивающей срок службы и коммерческую целесообразность данных устройств [3, 9]. Одним из важнейших направлений повышения эффективности, долговечности и коммерческой привлекательности ТОТЭ и ТОЭЛЭ является разработка новых электродных материалов.

Общие требования к электродам ТОЭ:

- Высокая электрокаталитическая активность в соответствующих реакциях.
- Высокая электронная и кислород-ионная проводимость.
- Термодинамическая устойчивость в условиях изготовления и эксплуатации.
- Термомеханическая и химическая совместимость с твердым электролитом и биполярными пластинами.
- Оптимизированная микроструктура, обеспечивающая перколяционные пути для газов и электронов и максимизирующая зону электрохимической реакции.
- Достаточная механическая прочность пористого слоя и хорошая адгезия к поверхности электролита.
- Относительно низкая стоимость сырья и технологичность изготовления.

1.6.1. Катоды ТОТЭ/аноды ТОЭЛЭ

Наиболее распространенными материалами кислородного электрода (катода ТОТЭ / анода ТОЭЛЭ) являются манганиты лантана-стронция $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [10, 11]. Для ТОЭЛЭ главной проблемой этих материалов является деламинация электрода, вызванная накоплением высокого парциального давления кислорода на границе раздела анод/электролит, что стимулирует поиск альтернативных составов и методов оптимизации LSM [11, 12].

Влияние катиона редкоземельного элемента и дефицита по А-позиции в $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ на характеристики электрода хорошо изучено в литературе. Известно, что реакционная способность $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с диоксидом циркония с образованием изолирующей фазы пироклора $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ уменьшается с уменьшением радиуса лантаноида, обратно пропорционально термодинамической стабильности пироклорных цирконатов по сравнению с их флюоритоподобными полиморфными модификациями [11, 63]. Кроме того, было обнаружено, что общая электропроводимость $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ выше, чем у аналогов, содержащих лантан, в то время как катодные перенапряжения ниже [71, 72]. Последний эффект может быть связан с наличием каталитически активной окислительно-восстановительной пары $\text{Pr}^{4+}/^{3+}$, которая способна повышать электрохимическую активность пористых слоев электрода. Введение дефицита по А-позиции в манганитах частично подавляет вредное химическое взаимодействие с твердым электролитом и увеличивает дырочную (р-типа) электронную и, часто, ионную проводимость, что в совокупности улучшает характеристики электрода [10, 11, 73]. Легирование акцепторного типа приводит к существенному улучшению характеристик пористых катодов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), с максимумом при значениях x около 0.3–0.5 при рабочих температурах 1073–1173 К ([10] и цитируемая литература).

К другой группе материалов, представляющих интерес для использования в качестве электродных материалов ТОЭ относятся слоистые (двойные) перовскиты $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ [74 - 77]. Выбор данных соединений обусловлен уникальным сочетанием их транспортных и электрохимических свойств. В отличие от неупорядоченных кубических перовскитов, слоистые перовскиты типа $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ характеризуются упорядоченным чередованием катионных слоев $[\text{LnO}_x]$ и $[\text{BaO}_x]$, разделенных плоскостями $[\text{FeO}_x]$. Такая структура создает упорядоченные каналы с низким энергетическим барьером для перемещения ионов кислорода. Это обусловлено термодинамической предпочтительностью локализации кислородных вакансий преимущественно в слоях,

обогащенных катионами редкоземельных элементов. В результате данная структурная особенность обеспечивает значительно более высокую кислородно-ионную проводимость и ускоренную кинетику поверхностного кислородного обмена по сравнению с неупорядоченными кубическими аналогами. Кроме того, присутствие бария в А-подрешетке увеличивает свободный объем кристаллической структуры, что ускоряет диффузию кислорода и повышает ионную составляющую проводимости. Это имеет особое значение для режима высокотемпературного электролиза пара, где лимитирующей стадией часто становится транспорт ионов через объем электрода [3].

1.6.2. Аноды ТОТЭ/катоды ТОЭЛЭ

Наиболее распространенными материалами топливного электрода являются композиты на основе металлического никеля и стабилизированного диоксида циркония или легированного диоксида церия, где металлическая фаза одновременно выполняет функции электронного проводника и катализатора. Керамическая фаза обеспечивает ионную проводимость, частично предотвращает спекание частиц никеля, увеличивает протяженность трехфазной границы и позволяет корректировать коэффициент термического расширения для обеспечения совместимости с электролитом [13, 14]. Однако такие электроды обладают рядом специфических недостатков, включая укрупнение/измельчение и миграцию частиц никеля в рабочих условиях, деградацию микроструктуры при редокс-циклировании, а также проблемы, вызванные отложением углерода и отравлением серой при работе на метансодержащих видах топлива, таких как природный газ, биогаз и различные сбросные газы [15–17, 78].

Поиск альтернативных цельнокерамических анодных материалов, нацеленный на решение данных проблем, в основном сосредоточен на структурах, родственных перовскитам, которые устойчивы к значительному легированию, обладают лучшими транспортными свойствами по сравнению с другими структурными семействами и во многих случаях (ферриты, хромиты и др.) устойчивы в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Данный подход позволяет также реализовать концепцию симметричных твердооксидных ТОЭ с однотипными электродами [9, 79, 80].

Перовскитоподобные ферриты стронция ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) и лантана-стронция ($(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$) обладают высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, а также высокой каталитической активностью [81]. Однако их практическому применению препятствует высокое термическое и химическое расширение, приводящее к термомеханической несовместимости с твердыми электролитами, а также тенденция

к упорядочению кислородных вакансий при высоких значениях нестехиометрии δ , что резко ухудшает транспортные свойства. Введение молибдена в перовскитную решетку позволяет стабилизировать кристаллическую структуру, подавить фазовые переходы при восстановлении и существенно снизить ТКЛР [82–86]. Кроме того, в восстановительных атмосферах происходит понижение степени окисления катионов Мо с $6+$ до $5+$ с одновременным восстановлением части катионов железа, что обеспечивает высокий уровень электронной проводимости n -типа, необходимый для работы топливного электрода ТОЭ [82, 85].

1.7. Выводы по главе

Проведенный анализ современного состояния технологий твердооксидных топливных элементов и электролизеров подтверждает их высокий потенциал для эффективной генерации электроэнергии, когенерации тепла и экологичного производства водорода. Однако коммерциализация данных устройств ограничивается рядом фундаментальных и прикладных проблем, связанных прежде всего с недостаточной эффективностью и долговечностью электродов. На основе проведенного анализа в качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы:

- 1) Железосодержащие перовскиты со смешанной проводимостью:
 - $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Выбор этого состава продиктован спецификой симметричных ячеек, где один и тот же материал должен стабильно работать и как воздушный, и как топливный электрод [83]. Ферриты лантана-стронция, в отличие от ферритов стронция, обладают термодинамической стабильностью во всем диапазоне парциальных давлений кислорода при рабочих температурах ТОЭ [84]. Замещение 20% стронция лантаном в сочетании с введением 20% молибдена в В-подрешетку позволяет понизить термическое и химическое расширение, сохранив при этом их структурную стабильность и обеспечив достаточный уровень электронной проводимости [85, 86].
 - $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Выбор данной стехиометрии ($x = 0.3$) обусловлен тем, что в восстановительных средах формируется стабильная однофазная перовскитная структура. Материал демонстрирует высокую общую электропроводность (более 30 См/см при 1123 К в среде 10% H_2) [85]. Несмотря на то, что ТКЛР на воздухе превышает аналогичный показатель для стабилизированного диоксида циркония, в топливной (восстановительной) атмосфере ТКЛР снижается до $14.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [85, 86], что обеспечивает необходимую термомеханическую совместимость с электролитом в реальных условиях эксплуатации.

- Составы: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Выбор данной пары материалов продиктован возможностью количественной оценки влияния ионного радиуса редкоземельного катиона на функциональные свойства электрода. Соотношение $\text{Ln}:\text{Ba} = 0.5:0.5$ обеспечивает максимальную степень упорядочения катионов в А-позиции и, как следствие, оптимальные транспортные характеристики за счет формирования упорядоченных каналов для быстрой диффузии ионов кислорода [87, 88]. Использование разных редкоземельных элементов позволит оценить влияние радиуса А-катионов на функциональные свойства и электродные характеристики.

2) Марганецсодержащие перовскиты с А-катионным дефицитом. Составы: $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$. Данная группа материалов выбрана для оптимизации состава и микроструктуры манганитных воздушных электродов для твердооксидных элементов, с целью получить лучшие электродные характеристики по сравнению с $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), широко применяемым катодом ТОТЭ [89, 90].

Таким образом, данная работа была посвящена оптимизации состава и микроструктуры материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Был проведен сравнительный анализ термомеханических свойств, общей электропроводности и электрохимической активности с целью выбора оптимальных материалов для функциональных и токосъемных слоев. Проанализировано влияние условий обработки и изготовления на микроструктуру и характеристики электродов. Предложены стратегии обеспечения долговременной стабильной работы электродов и минимизации их перенапряжений и поляризационных сопротивлений в режимах ТОТЭ и ТОЭлЭ.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1. Синтез материалов

Порошки составов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ были синтезированы с помощью глицин-нитратного метода, с использованием нитратов в качестве окислителя и глицина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) в качестве топлива. Этот метод синтеза подходит для получения однородных многокомпонентных оксидных порошков с большой удельной поверхностью. В качестве исходных реагентов использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Fe (металлическое), Mo (металлический), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ высокой степени чистоты. Для синтеза стехиометрические навески нитратов металлов растворяли в бидистиллированной воде в двухлитровом химическом стакане, а металлы в водном растворе азотной кислоты с последующим добавлением глицина. Взвешивание проводили на аналитических весах AND GR-200 с точностью 0.0001 г. Для предотвращения слишком бурного горения брали двойное количество глицина по отношению к рассчитанному в предположении, что единственными газообразными продуктами реакции являются H_2O , CO_2 и N_2 . Стакан с раствором накрывали стальной сеткой, и выпаривали на электрической плитке до самовоспламенения. Полученный порошок перетирали при помощи агатовой ступки и пестика, прокаливали для удаления органических остатков и углерода в течение 2 ч в муфельной печи на воздухе при температуре 1073 К. Последующие отжиги проводили при 1273–1473 К в течение 2–10 ч с промежуточными перетираниями.

Порошок состава $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ синтезировали цитрат-нитратным методом с добавлением глицина. Стехиометрические количества $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, металлического Fe и Mo растворяли в водном растворе азотной кислоты с последующим добавлением лимонной кислоты. Молярное соотношение лимонной кислоты к металлам составляло 2:1. После выпаривания раствора на электрической плитке и самовоспламенения полученный порошок отжигали на воздухе при 1073–1373 К в течение 2 ч с промежуточными перетираниями. Для выявления возможного химического взаимодействия между $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и подслоем из $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10), а также между $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и сеткой из металлического никеля, используемой для организации токосъема в ТОТЭ, смеси

(50:50 мас.%) порошков $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – GDC10 и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – NiO отжигали в потоке 5% H_2 – 3% H_2O – Ar с парциальным давлением кислорода 10^{-19} атм при 1123 К в течение 10 ч.

Для получения газоплотной керамики порошки прессовали в диски диаметром 17 мм при давлении 7 МПа и спекали на воздухе при 1573–1673 К в течение 5 ч. Экспериментальную плотность керамических образцов определяли из геометрических размеров. Газоплотность проверяли под давлением 2 атм. Плотность синтезированной керамики превышала 90% от теоретической, рассчитанной по данным рентгенофазового анализа. Образцы в форме прямоугольного параллелепипеда необходимого размера вырезали и зашлифовывали с помощью алмазных дисков, шлифовальной бумаги и алмазных паст.

2.2. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры

Фазовая чистота была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku SmartLab SE (излучение $\text{CuK}\alpha$) в интервале углов 2Θ от 20 до 100° , с шагом 0.02° и временем экспозиции 2–15 с. Параметры элементарной ячейки считали в программе PowderCell.

Размер частиц исследовали методом статического рассеяния лазерного излучения (Fritsch Analysette 22 Next Nano). Исследуемые порошки предварительно диспергировали в бидистиллированной воде при помощи ультразвукового излучения.

Микроструктурные исследования порошков, керамики и электродных слоев выполняли с помощью сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ/ЭДРС) с использованием микроскопа SUPRA 50 VP. Картирование поверхности МЭБ полномасштабных ТОЭ проводили в стандартных условиях при ускоряющем напряжении 20 кВ. Время накопления спектра составляло >120 мин. Отдельно была проведена серия ЭДРС-исследований в различных точках поверхности МЭБ при ускоряющем напряжении 10 кВ, что позволяет регистрировать более легкие элементы с повышенной точностью. Керамические материалы с гладкой поверхностью были залиты эпоксидной смолой, отполированы на шлифовальной бумаге из карбида кремния № 600–1200 и алмазных пастах $\frac{1}{4}$ –3 мкм, последовательно уменьшая абразивную шероховатость.

2.3. Термическое расширение и общая электропроводность

Дилатометрические измерения проводили на керамических образцах в форме параллелепипеда с использованием вертикального дилатометра Linseis L75/N1. Для оценки ТКЛР измерения выполняли в режиме непрерывного нагрева до 1273 К и охлаждения

со скоростью 3 К/мин. Измерения химического расширения проводили в режиме понижения температуры в интервале 973–1223 К с шагом в 50 К в различных газовых средах, парциальное давление кислорода контролировали в выходящей из дилатометра газовой смеси при помощи электрохимического датчика.

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом при постоянном токе в диапазоне парциальных давлений кислорода $p(\text{O}_2) = 10^{-19}$ –0.3 атм и температур 323–1223 К. Исследования проводили в режиме последовательной смены газовых атмосфер: вначале на воздухе, затем в различных контролируемых газовых средах. Для каждой атмосферы выполняли полный температурный цикл: образец выдерживали при 1223 К до стабилизации показаний электропроводности, после чего температуру ступенчато снижали с шагом 50 К до 323 К. Измерения проводили только после достижения стабильных значений после изменения температуры. Критерием достижения равновесия служило отклонение менее 5×10^{-5} См/см или 0.25% от величины проводимости.

2.4. Электрохимические измерения

Измерения электродных характеристик проводили с помощью электрохимической импедансной спектроскопии с использованием трехэлектродного метода.

2.4.1. Изготовление модельных электрохимических ячеек

В качестве твердого электролита использовали мембрану Sc- и Y-стабилизированного диоксида циркония (10Sc1YSZ, Terio). Порошок прессовали при 10–15 МПа в таблетки диаметром 27 мм на гидравлическом прессе ПЛГ-20. После этого электролит спекали при температуре 1773 К в течение 10 ч и шлифовали до достижения толщины 1 мм.

Для приготовления пасты для нанесения электродных слоев порошок предварительно перемалывали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде этилового спирта. Помол производили шарами из оксида циркония диаметром 0.3 см в течение 2 ч на скорости 400 об/мин с пятиминутными остановками для охлаждения смеси.

Электродные слои в форме полукруга наносили на поверхность электролита методом трафаретной печати с использованием ручного станка. Пасту для трафаретной печати готовили, смешивая предварительно размолотый порошок со связующими: α -терпинеол (Shaanxi Dideu Medichem) и этилцеллюлозой марки К-150 (Chandong Head Company Limited) в двухосевом миксере ARE-250CE (Thinky). Образцы были двухслойными и трехслойными. В первом случае они состояли из последовательных слоев GDC10 и чистых порошков

или их композитной смеси с GDC10, во втором – из слоев GDC10, функционального слоя $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PSM0604) – GDC10 (60–40 мас.%) и токосъемного слоя $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM0604). Порошки манганитов для двухслойных образцов предварительно отжигали при 1473 К, GDC10 – при 973 К. Для предотвращения химического взаимодействия материалов электрода и электролита сначала наносили защитный подслоя из GDC10. Его припекали в течение 2 ч на воздухе при температуре 1473 К. После этого наносили рабочий электрод из чистых и композитных помолотых порошков тем же методом в 3 этапа с промежуточными просушиваниями в сушильном шкафу при 373 К. Трехэлектродные образцы изготавливались аналогично. Температура предварительного отжига порошков: PSM0604 – 1273–1473 К; GDC10 – 973–1473 К; LSM0604 – 1373–1473 К. Электродные слои спекали в течение 2 ч на воздухе при температуре 1373–1573 К. Площадь рабочего электрода составляла 0.8–1.2 см² с поверхностной плотностью 6.2–8.0 мг/см².

Для изготовления противоэлектрода и электрода сравнения использовали платиновую пасту, после нанесения отожженную при 1223 К в течение 30 мин на воздухе. Противоэлектрод наносили симметрично рабочему электроду; электрод сравнения (диаметром ~1 мм) помещали в ~5 мм от рабочего электрода. Схематичное изображение геометрии полуячейки приведено на рисунке 2.2. В качестве токосъемов для рабочего электрода и противоэлектрода применяли платиновую сетку.

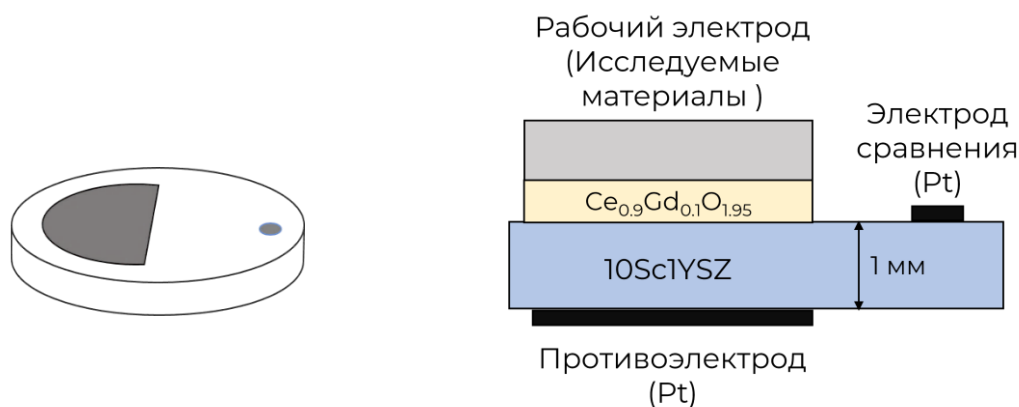


Рисунок 2.2 – Схематичное изображение геометрии полуячейки.

2.4.2. Конфигурация ячейки и измерительный стенд

В ходе работы собрали экспериментальную установку для измерения поляризационного сопротивления и перенапряжения электрода (рисунок 2.1). Измерительный стенд позволял варьировать парциальное давление кислорода, $p(\text{O}_2)$, со стороны рабочего

электрода. Заданное значение $p(\text{O}_2)$ контролировалось кислородным датчиком. На противэлектрод постоянно подавался воздух.

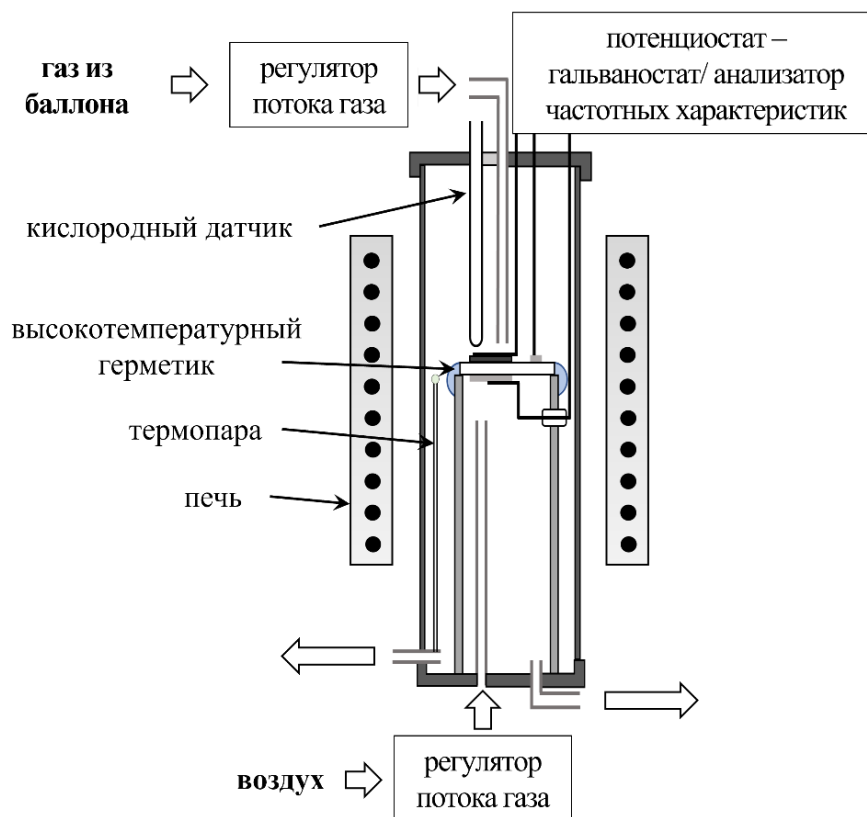


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для измерений трехэлектродным методом.

Измерения проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N PGSTAT оснащенного модулем FRA32 (Metrohm Autolab).

Перенапряжение (η) было рассчитано как:

$$\eta = U - IR_{\Omega} \quad (2.2)$$

где U - стационарная разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения,

I - ток между рабочим электродом и противэлектродом,

$I \times R_{\Omega}$ - омический вклад в общее падение потенциала.

Значения омического (R_{Ω}) и поляризационного (R_{η}) сопротивлений определяли из импедансных спектров, записанных в диапазоне частот от 1 МГц до 0.01 Гц. Импедансные спектры анализировали с помощью программы ZView и эквивалентной схемы (рисунок 2.3).

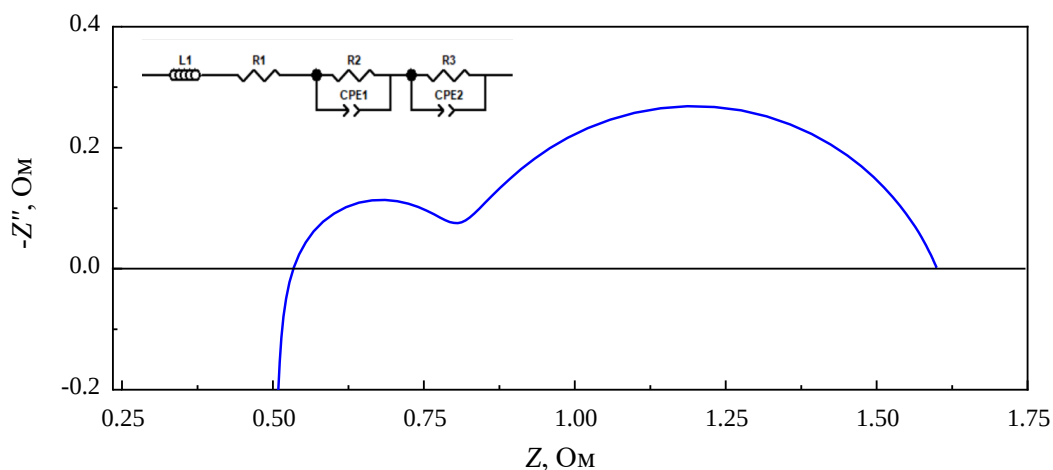


Рисунок 2.3 – Пример импедансного спектра. На вставке представлена эквивалентная схема.

Временные зависимости потенциала при поляризации постоянным током измеряли независимо; время, необходимое для достижения стационарных условий, составляло 1 ч.

Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждали путем измерений на 2–3 аналогичных электродах, изготовленных в идентичных условиях. Дополнительные испытания проводили на одном и том же образце после каждого цикла измерений при всех температурах. Микроструктура электродных слоев непосредственно после изготовления и после электрохимических измерений была проанализирована с помощью СЭМ, чтобы выявить возможные изменения.

2.5. Изготовление и исследование электрохимических характеристик сборки электролит-поддерживающих ТОТЭ

2.5.1. Методика изготовления МЭБ

Для изготовления МЭБ промышленного масштаба использовали плотные трехслойные мембраны состава 6 мол.% Sc_2O_3 -стабилизированный ZrO_2 (6ScSZ) / 10Sc1YSZ / 6ScSZ (НЕВЗ-Керамика) размером $10 \times 10 \text{ см}^2$ и толщиной 150 мкм. Состав и параметры изготовления ТОТЭ и ТОЭлЭ представлены в таблице 2.1.

Воздушные электроды были изготовлены на основе композиционного порошка $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ аналогично модельным электрохимическим ячейкам (раздел 2.4.1). Для приготовления паст порошки $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ отжигали на воздухе при 1473 К. Анодные слои ТОТЭ / катодные ТОЭлЭ были изготовлены из коммерчески доступных порошков NiO, GDC10 и 10 мол.% Sc_2O_3 -

и 1 мол.% CeO_2 -стабилизированного ZrO_2 (10Sc1CeSZ). Порошки NiO, GDC10 и 10Sc1CeSZ отжигали на воздухе при температуре 973 К для удаления адсорбированной воды и CO_2 . Порошок NiO отжигали также на воздухе при температуре 1423 К для получения более крупных зерен, необходимых для формирования токосъемного анодного слоя. В случае сборки №4 анод состоял из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, который предварительно отжигали при 1373 К.

Таблица 2.1 – Состав и параметры изготовления ТОТЭ и ТОЭЛЭ исследованныхборок.

Таблица 2.1 Состав и параметры изготовления ГСГТ и ГСЭН исследуемых образцов.			
Параметр	Функциональный / токосъемный слой воздушного электрода	Функциональный / токосъемный слой топливного электрода	Температура спекания электродов
Сборка №1 (раздел 5.1)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 (60:40 мас.%) / $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$	NiO - GDC10 (50:50 мас.%) / NiO – 10Sc1CeSZ (60:40 мас.%) / NiO	1573 K
Сборка №2 (раздел 5.1)	$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 (60:40 мас.%) / $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$		1523 K
Сборка №3 (раздел 5.1)			1573 K / 1473 K **
Сборка №4 (раздел 5.2)		$\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	1373 K
Сборка №5 (раздел 6)		*	1473 K

* Электрод $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Аналогично сборкам №1-3.

** Раздельное спекание анод / катод. В остальных случаях – совместное спекание.

Помол материалов производили в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде этанола в течение 1 ч на скорости 400 об/мин с пятиминутными остановками для охлаждения смеси. После этого порошки сушили на воздухе при температуре 393 К в течение 1 ч. Для изготовления электродных паст с целью последующего нанесения методом трафаретной печати, подготовленные порошки смешивали с терпинеолом в качестве растворителя в весовом соотношении порошок : растворитель = 1:1 и перемешивали на рольганге с асинхронным электродвигателем (Shenzhen Easydrive Electric Company Limited) в режиме 30 об/мин в течение 18 ч. В полученную смесь добавляли этилцеллюлозу марки К-150 в качестве связующего в количестве 12–14% от веса порошка. Далее перемешивали в двухосевом миксере ARE-250 (Thinky) шарами из диоксида циркония диаметром 3 и 5 мм в режиме: 1500 об/мин в течение 15 мин и 600 об/мин в течение 30 мин 3 раза с паузами

по 15 мин после каждой операции. После этого порошки сушили на воздухе при температуре 393 К в течение 1 ч.

Единичные МЭБ (рабочая поверхность $9 \times 9 \text{ см}^2$) изготавливали последовательным нанесением защитного подслоя из GDC10 (сетка № 90) и электродных слоев на поверхности газоплотных пластин твердого электролита методом трафаретной печати на принтере EKRA E2. Топливный функциональный слой наносили сеткой № 24. Для формирования многослойного катода ТОТЭ/анода ТОЭлЭ использовали сетки № 36 и № 24. После нанесения каждого слоя следовала промежуточная просушка в сушильном шкафу при 373 К в течение 8 мин. Далее проводили совместное или раздельное спекание на воздухе в течение 2 ч (таблица 2.1). Сформированные электродные слои обладали однородной микроструктурой с субмикронными зернами и достаточной пористостью. На рисунке 2.4 представлены фотографии спеченных пластин сразу после финального спекания.

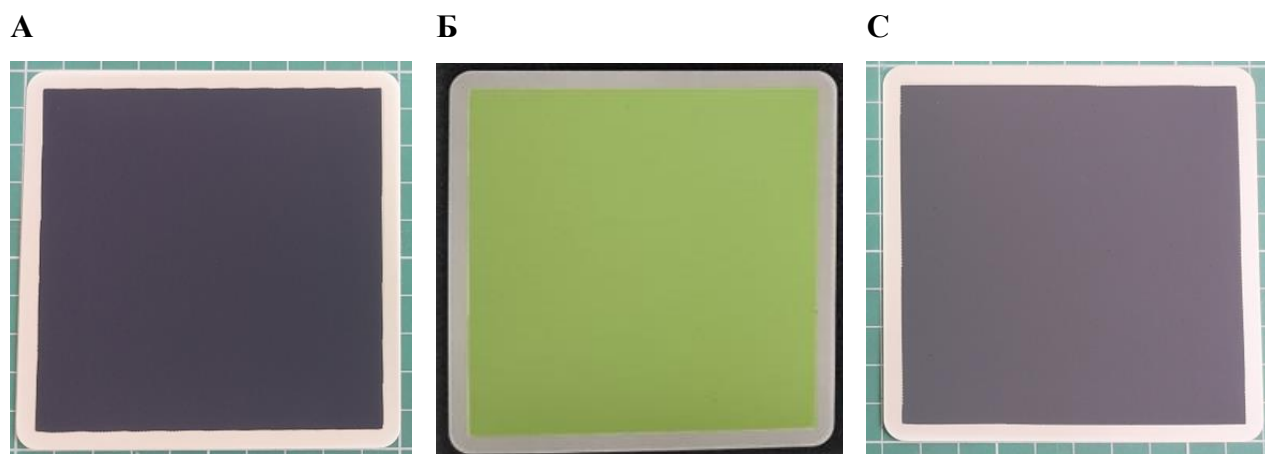


Рисунок 2.4 – Фотографии изготовленных МЭБ со стороны воздушного электрода из $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (А), со стороны анодных слоев ТОТЭ/катодных ТОЭлЭ на основе NiO (Б) и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (С).

2.5.2. Изготовление тестовых сборок ТОТЭ и ТОЭлЭ

Для изготовления экспериментальных сборок из двух или четырех МЭБ использовали биполярную и концевые пластины из стали Crofer 22 APU(H) с предварительно нанесенным никелевым покрытием, никелевые сетки и керамические вкладыши. Для организации токосъема, между топливным электродом и металлическими пластинами прокладывали никелевую сетку. Для герметизации и разделения газовых пространств в батареях ТОЭ использовали коммерчески доступный высокотемпературный стеклокерамический герметик Kerafol ST02. На рисунках 2.5 представлена фотография сборки с нанесенным герметиком.



Рисунок 2.5 – Фотография сборки из 2 МЭБ.

Для проведения электрохимических испытаний в режиме ТОТЭ сборку помещали в высокотемпературный испытательный стенд Evaluator C1000-НТ (Horiba FuelCon), при механической нагрузке 0.33 кг/см^2 (рисунки 2.6, 2.7). Данный стенд позволяет подавать в топливную магистраль водород, метан, азот, СО и углекислый газ, а также их смеси в требуемых пропорциях. Увлажнение топливного газа осуществляли с использованием мембранного увлажнителя (Fideris). Затем сборки нагревали до 1203 К (скорость нагрева 2 К/мин) и выдерживали для герметизации в течение 2 ч.



Рисунок 2.6 – Сборка электролит-поддерживающих ТОЭ, помещенная в испытательный стенд.

Измерения проводили при 1123 К на потенциостате-гальваностате/анализаторе частотных характеристик Reference 3000 (Gamry Instruments) с бустером Reference 30k. Потоки газов задавали регуляторами массового расхода (Bronkhorst Instruments).

На воздушные электроды подавали воздух (3 л/мин), в анодные камеры в режиме ТОТЭ – увлажненный H_2 (600 мл/мин) или модельные газовые смеси (295 мл/мин), содержащие H_2 , CH_4 , CO , CO_2 и H_2O . В выбранных случаях, топливный газ содержал примесь H_2S . В режиме ТОЭЛЭ на катод подавали газовую смесь H_2O – H_2 .

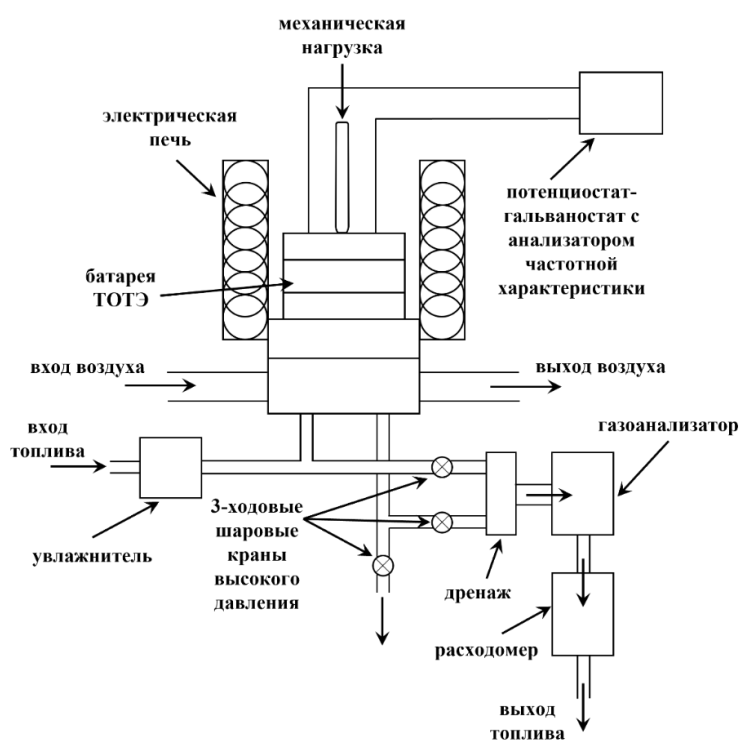


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение экспериментальной установки для испытаний ТОТЭ.

ГЛАВА 3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

3.1. $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

3.1.1. Кристаллическая структура и микроструктура

На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма порошка состава $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Образец однофазный со структурой перовскита, посторонние рефлексy отсутствуют. Была определена пространственная группа R-3C и посчитаны параметры элементарной ячейки ($a=5.5604 \text{ \AA}$, $c=13.5932 \text{ \AA}$). Рентгеноструктурный анализ образцов, восстановленных в атмосфере 5% $\text{H}_2 - \text{N}_2$, демонстрирует, что материал остается однофазным во всем интервале $p(\text{O}_2)$, что позволяет использовать его в качестве электродов симметричных ТОТЭ.

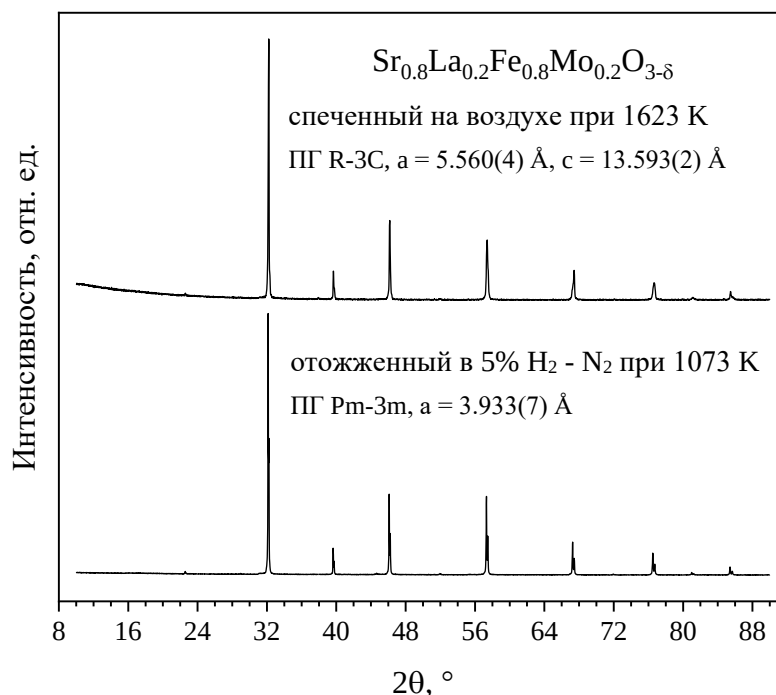


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы порошка, полученного из спеченной керамики $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в разных условиях.

На рисунке 3.2 представлена СЭМ-микрография порошка $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Порошок, синтезированный глицин-нитратным методом, состоит из частиц субмикронного размера и сильно агломерирован. Исследование методом статического рассеяния лазерного излучения (рисунок 3.3) показывает, что основная часть агломератов довольно большого

размера, со средним значением 20–25 мкм. Помол позволил снизить средний размер частиц для основной массы порошка (размер уменьшился до ~1 мкм). Однако наличие пика на 150 мкм говорит о том, что в образце остались и крупные агломераты.

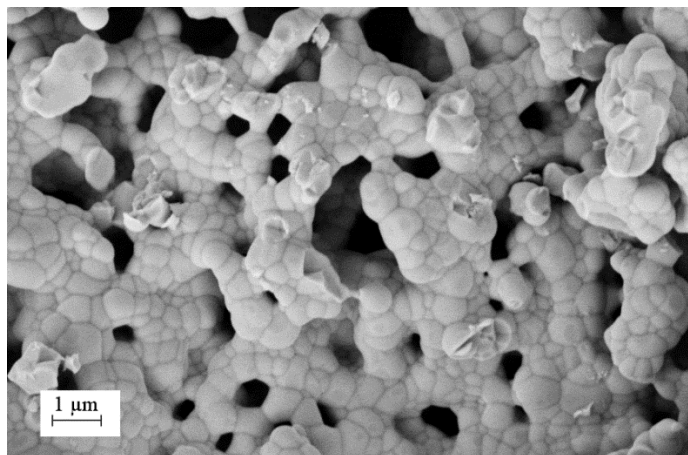


Рисунок 3.2 – СЭМ-микрография порошка $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

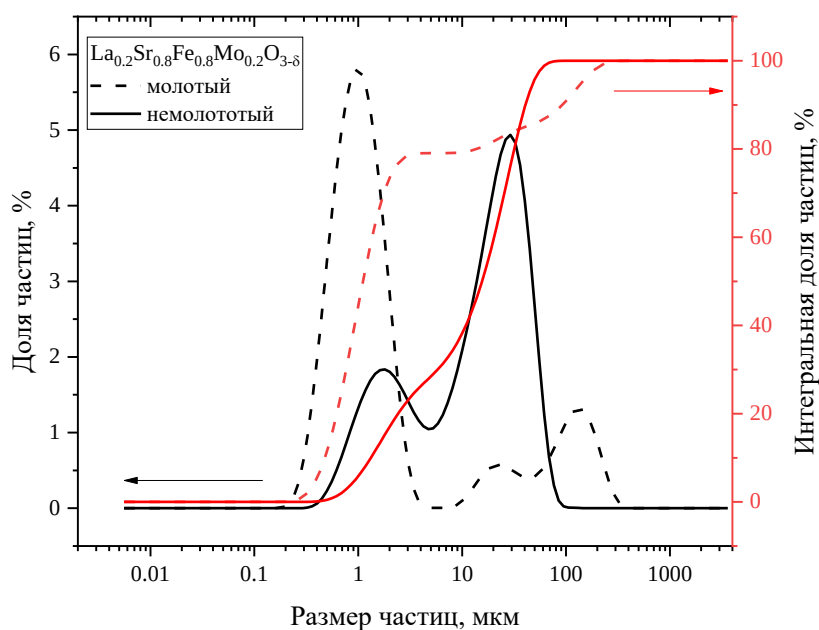


Рисунок 3.3 – Распределение частиц исходного и помолотого порошка $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ по размерам, определенное методом статического рассеяния лазерного излучения.

СЭМ-микрографии слома электрохимических полужеек, изготовленных из неперемолотого и предварительно перемолотого порошка $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, показаны на рисунке 3.4. В обоих случаях функциональный слой (толщина 18–21 мкм) обладает достаточной пористостью, защитный подслой (толщина 4.5–5.2 мкм) более плотный. Видно, однако, что во втором случае электродные слои имеют развитую гомогенную пористую

микроструктуру с размером зерна не более 1 мкм. Слой, изготовленный из неперемолотого порошка, имеет нерегулярную микроструктуру и содержит агломераты (рисунок 3.8А). Поэтому в дальнейшем для приготовления всех паст для нанесения электродных слоев методом трафаретной печати порошки предварительно перемалывали, а для удаления больших агломератов использовали сито с размером ячейки 10 мкм.

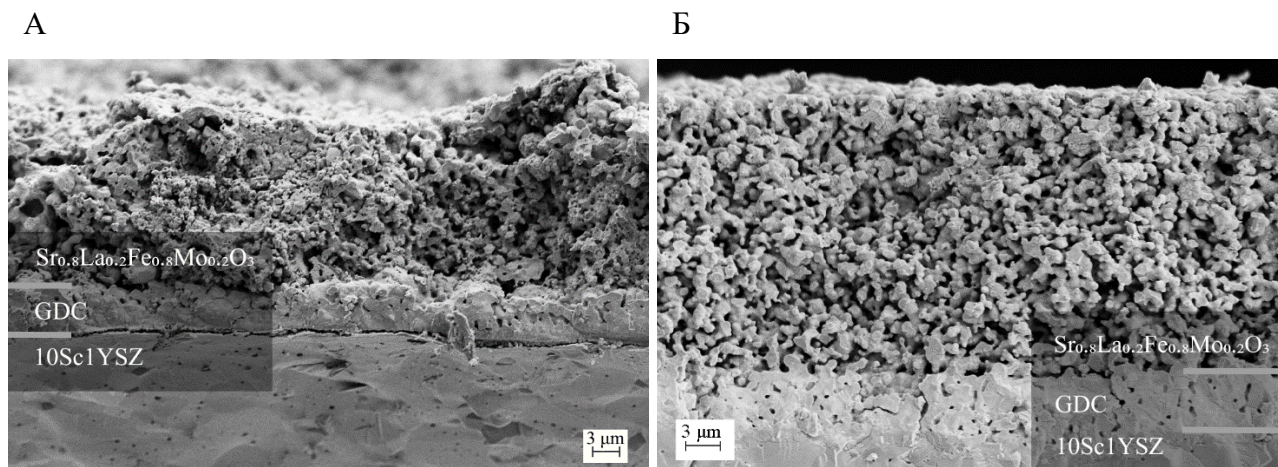


Рисунок 3.4 – СЭМ-микрография слома электрохимической полуячейки, показывающая (сверху вниз) пористый слой $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, пористый защитный подслой GDC10 и плотную керамику 10Sc1CeSZ; (А) из не перемолотого порошка; (Б) из перемолотого порошка.

Рисунок 3.5 иллюстрирует высокое качество спеченной керамики. Плотность керамических образцов составляла $>96\%$ от теоретического значения. Размер зерна варьировался от 1 до 5 мкм.

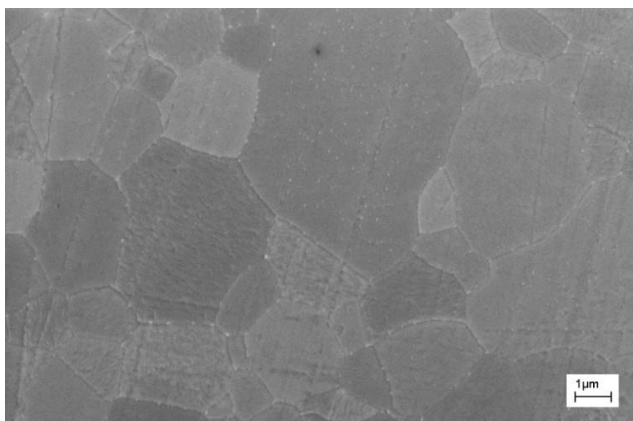


Рисунок 3.5 – СЭМ-микрография керамики $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной, отполированной и термообработанной при 1273 К.

3.1.2. Термическое расширение

Легирование молибденом донорного типа может компенсироваться уменьшением степени окисления железа и/или уменьшением кислородной нестехиометрии. Соответственно, значения ТКЛР керамики $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (таблица 3.1, рисунок 3.6) являются умеренными, по сравнению с другими ферритами. Эти значения уменьшаются с понижением давления кислорода из-за уменьшения изменений кислородной нестехиометрии. Выход кислорода из кристаллической решетки, в том числе обусловленный повышением температуры, приводит к увеличению радиусов катионов d-элементов. Это согласуется с изотермическим расширением $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при переключении с воздуха на атмосферу аргона и смеси CO/CO₂, которое достигает 0.2–0.3% (таблица 3.2). Такой уровень объемных изменений при изотермическом редокс-циклировании также является приемлемым для электродных применений.

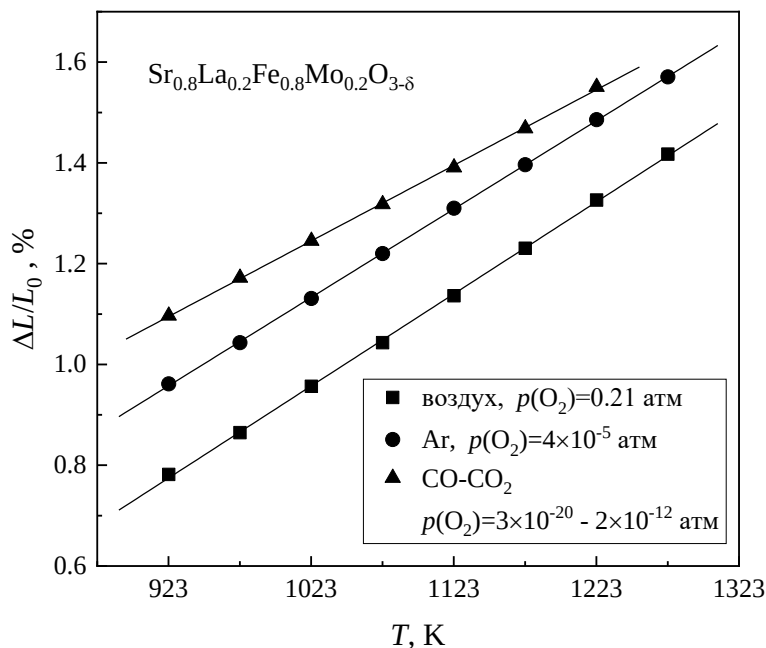


Рисунок 3.6 – Дилатометрические кривые $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в различных средах.

Таблица 3.1 – Средние термические коэффициенты линейного расширения керамики $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в различных атмосферах в температурном интервале 923–1223 К.

$p(\text{O}_2)$, атм	ТКЛР $\times 10^6$, K^{-1}
0.21	18.2 ± 0.4
3.6×10^{-5}	17.6 ± 0.2
$3.1 \times 10^{-20} - 2.2 \times 10^{-12}$	15.0 ± 0.3

Таблица 3.2 – Удлинение керамики $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при восстановлении в атмосфере аргона ($p(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-5}$ атм) или смеси CO/CO_2 ($p(\text{O}_2) = 10^{-20} - 10^{-12}$ атм) относительно длины на воздухе при данной температуре.

T, K	$p(\text{O}_2)$, атм	$L-L_{\text{возд}}/L_{\text{возд}}$, %	$p(\text{O}_2)$, атм	$L-L_{\text{возд}}/L_{\text{возд}}$, %
1223	3.6×10^{-5}	0.157	2.2×10^{-12}	0.217
1173	3.6×10^{-5}	0.163	2.0×10^{-13}	0.230
1123	3.6×10^{-5}	0.172	1.6×10^{-14}	0.248
1073	3.6×10^{-5}	0.175	9.3×10^{-16}	0.268
1023	3.6×10^{-5}	0.173	4.2×10^{-17}	0.282
973	3.6×10^{-5}	0.177	1.4×10^{-18}	0.301
923	3.6×10^{-5}	0.178	3.1×10^{-20}	0.309

3.1.3. Общая электропроводность

Электропроводность $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в анодных условиях составляет ~ 11 См/см при 1173 К, что близко к минимальному критерию для электродных материалов ТОТЭ, но в целом недостаточно для получения хороших характеристик. На рисунке 3.7 показано сравнение общей электропроводности различных материалов на воздухе. $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ являются материалами, широко используемыми в качестве катодов ТОТЭ.

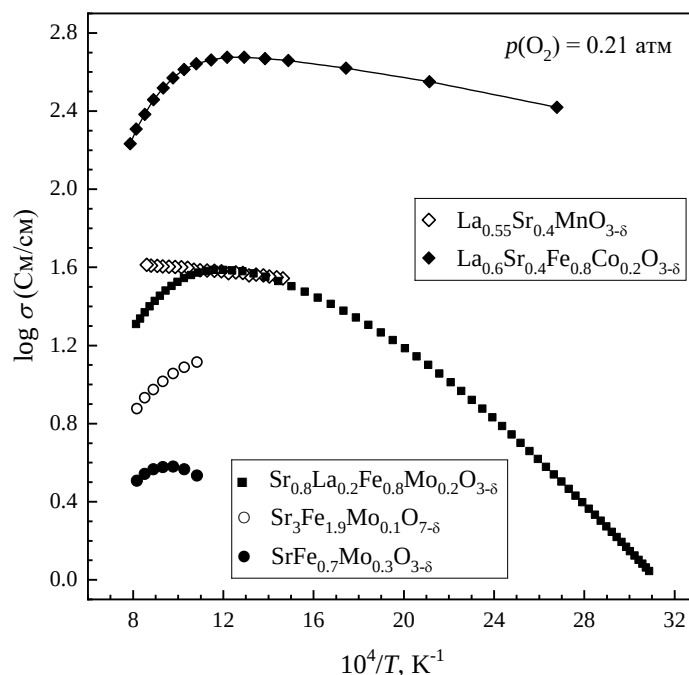


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и других ферритов [72, 91] на воздухе.

Электропроводность $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ намного выше, чем у $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, но при этом у него слишком высокий ТКЛР, что ограничивает его использование в высокотемпературных ТОТЭ. При температурах ниже 900 К электропроводность $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ сравнима с $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$, а также выше, чем у других ферритов, легированных Mo.

3.1.4. Электрохимическая активность

Результаты электродных измерений показали низкую электрохимическую активность пористого катодного слоя $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в контакте с твердым электролитом 10Sc1YSZ на воздухе (рисунок 3.8), однако электродное перенапряжение и поляризационное сопротивление значительно снижаются под анодной поляризацией, то есть в режиме работы ТОЭлЭ. Например, при плотности тока 30 мА/см^2 , анодное перенапряжение становится уже в 4 раза ниже катодного, что делает данный материал перспективным для анодов ТОЭлЭ. Такое поведение может быть связано с увеличением химического потенциала кислорода на поверхности электрода, сопровождающимся ростом электропроводности. Можно также сделать вывод о том, что электрохимические процессы в пористых слоях на основе $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ лимитируются преимущественно электронным транспортом.

Пористый анод в атмосфере 5% H_2 – 3% H_2O – Ag (рисунок 3.9) показывает характеристики, сравнимые с анодами на основе $(\text{La},\text{Sr})(\text{Cr},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ и рядом Mo-содержащих анодных материалов в аналогичных условиях. При переходе к более концентрированным топливам (рисунок 3.10) электродные характеристики улучшаются, главным образом благодаря уменьшению концентрационной поляризации и увеличению электронного транспорта n-типа при восстановлении. При этом анодная поляризация незначительно ниже катодной, в соответствии с данными импедансной спектроскопии (рисунок 3.11). Высокочастотный вклад спектра связан с процессами переноса заряда, тогда как больший низкочастотный сигнал связывают обычно с диффузионными ограничениями. Последний вклад уменьшается в анодном режиме.

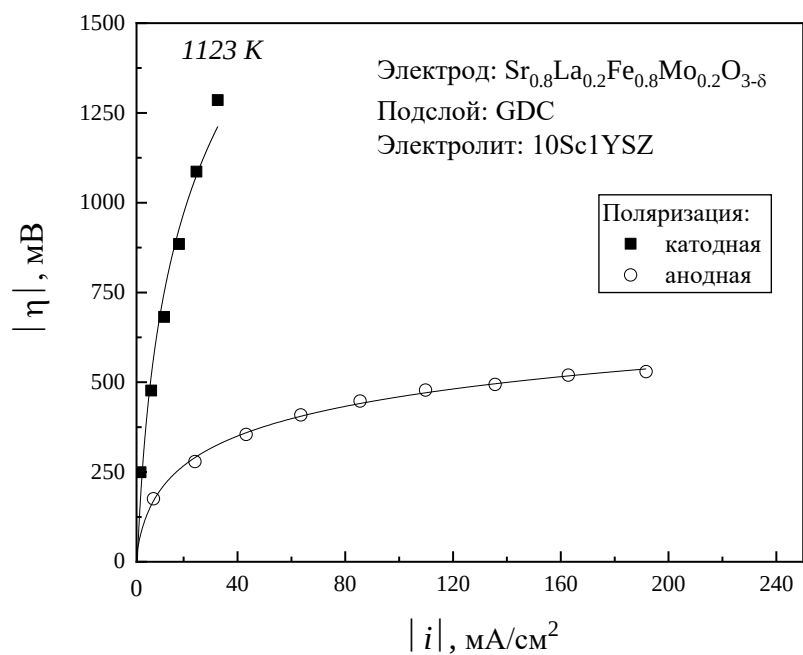


Рисунок 3.8 – Анодная и катодная поляризационные кривые при температуре 1123 К на воздухе.

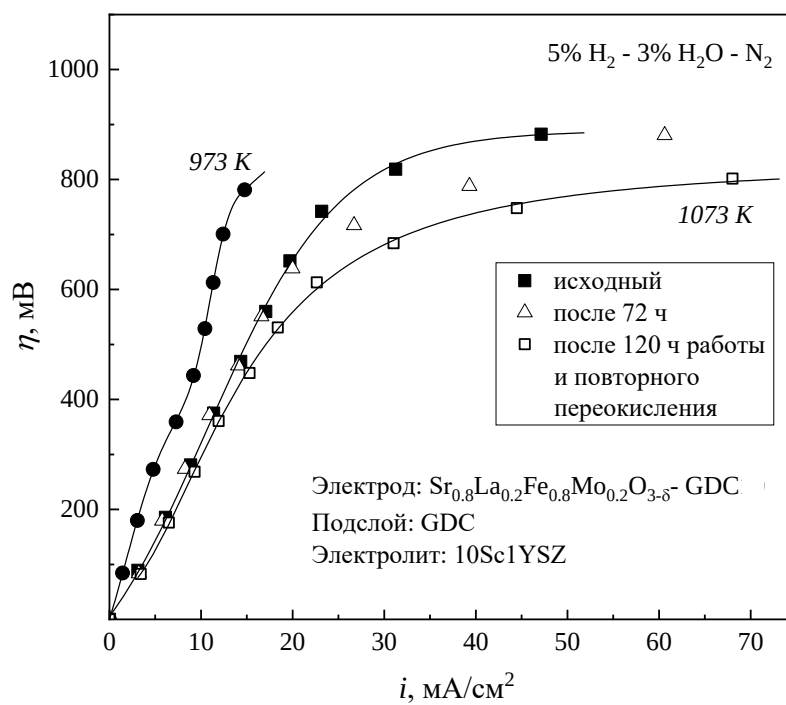


Рисунок 3.9 – Анодные поляризационные кривые при температурах 973 К и 1073 К в атмосфере 5% H₂ – 3% H₂O – Ar.

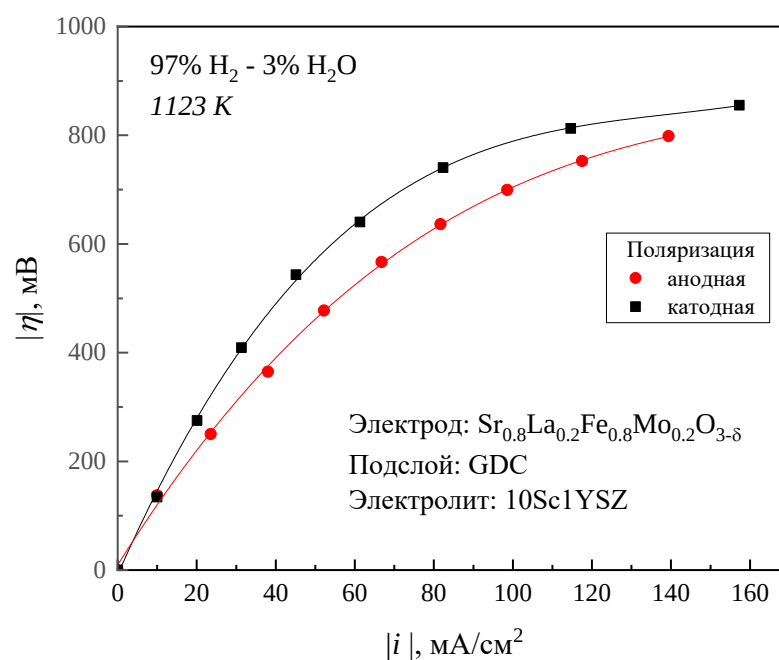


Рисунок 3.10 – Анодные и катодные поляризационные кривые при температуре 1123 К в атмосфере 97% H₂ – 3% H₂O.

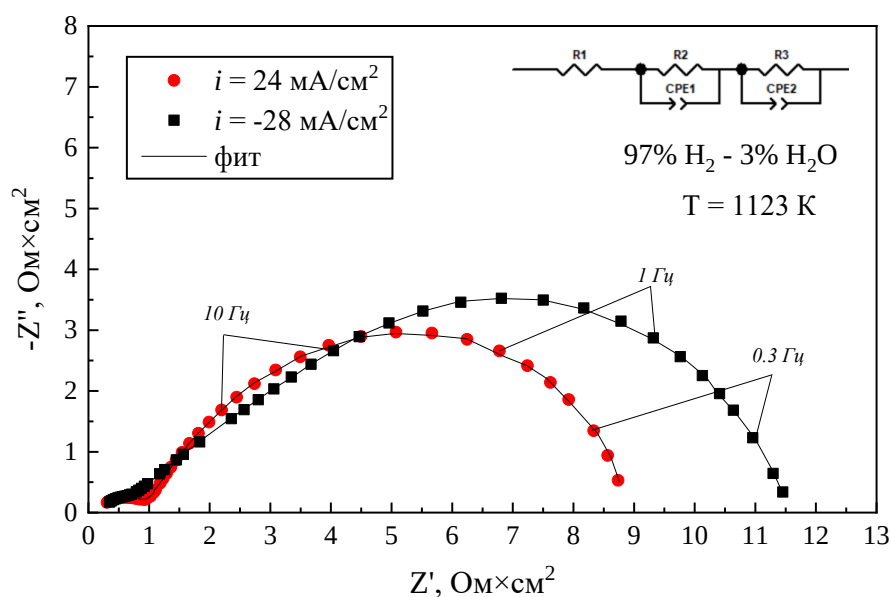


Рисунок 3.11 – Импедансные спектры при температуре 1123 К в атмосфере, содержащей 97% H₂ – 3% H₂O, скорректированные на омический вклад. На вставке показана эквивалентная схема.

3.2. SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ}

3.2.1. Кристаллическая структура и микроструктура

Порошок SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-δ}, синтезированный на воздухе, содержал незначительные (~2 мас.%) количества примесных фаз SrMoO₄ и Fe₃O₄ (рисунок 3.12). После восстановления

в потоке газовой смеси 5% H_2 – 3% H_2O – N_2 при 1123 К ($p(\text{O}_2) = 10^{-18}$ атм), материал становился однофазным с кубической перовскитоподобной структурой (пространственная группа Pm-3m , параметр элементарной ячейки $a = 3.9389(2)$ Å). При дальнейшем снижении парциального давления кислорода происходил распад фазы. При отжиге в атмосфере 67% H_2 – 3% H_2O – Ar выделялось металлическое железо (~1.2 мас.%), а при дополнительном снижении содержания водяного пара в газовой смеси образовывались фазы: $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ (~20 мас.%) и Fe (~3 мас.%). Выявленные фазовые превращения согласуются с литературными сведениями о механизмах распада перовскитоподобных фаз системы Sr-Fe-Mo при восстановлении, сопровождающемся сегрегацией компонентов с образованием SrMoO_4 и металлического железа.

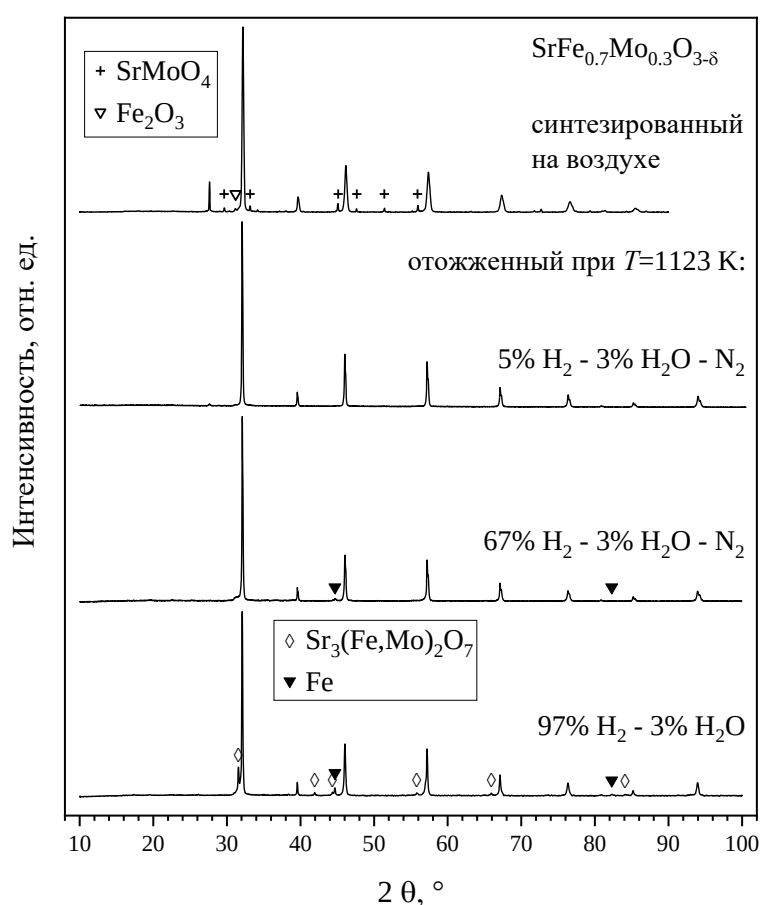


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы порошка $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ после отжига в различных атмосферах.

Известно, что $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ стабилен в сухой среде H_2 при 1073 К [92]. Вместе с тем, результаты РСА и просвечивающей электронной микроскопии показывают образование SrMoO_4 , фаз перовскитоподобного типа и наночастиц Fe после восстановления номинального двойного перовскита $\text{SrFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в 4% H_2 при 1173 К [93]. Предполагается,

что эти фазовые изменения ответственны за повышение каталитической активности электродных слоев в условиях парового электролиза и со-электролиза, превосходящей даже активность керметов на основе никеля [93]. Несмотря на возможное взаимодействие с SO_x и/или CO_2 , характерное для перовскитов с высоким содержанием щелочноземельных катионов, в литературе [94, 95] указывается, что эти материалы устойчивы к отложению углерода и отравлению серой. Однако сообщалось, что присутствие H_2S в топливе или прямое использование углеводородного топлива ухудшает характеристики элемента, которые впоследствии можно восстановить путем выдержки анода $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ в окислительной атмосфере [96].

В связи с этим дальнейшие измерения на модельных электрохимических ячейках проводили в условиях термодинамической устойчивости перовскитной фазы или близких к границе устойчивости. На рисунке 3.13 представлены дифрактограммы смесей (50:50 мас.%) порошков $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – GDC10 и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – NiO после отжига в 5% H_2 – 3% H_2O – Ar при 1123 K ($p(\text{O}_2) = 10^{-19}$ атм) в течение 10 ч. Рентгеноструктурный анализ не выявил каких-либо примесных фаз, однако возможную катионную взаимодиффузию между компонентами полностью исключать нельзя.

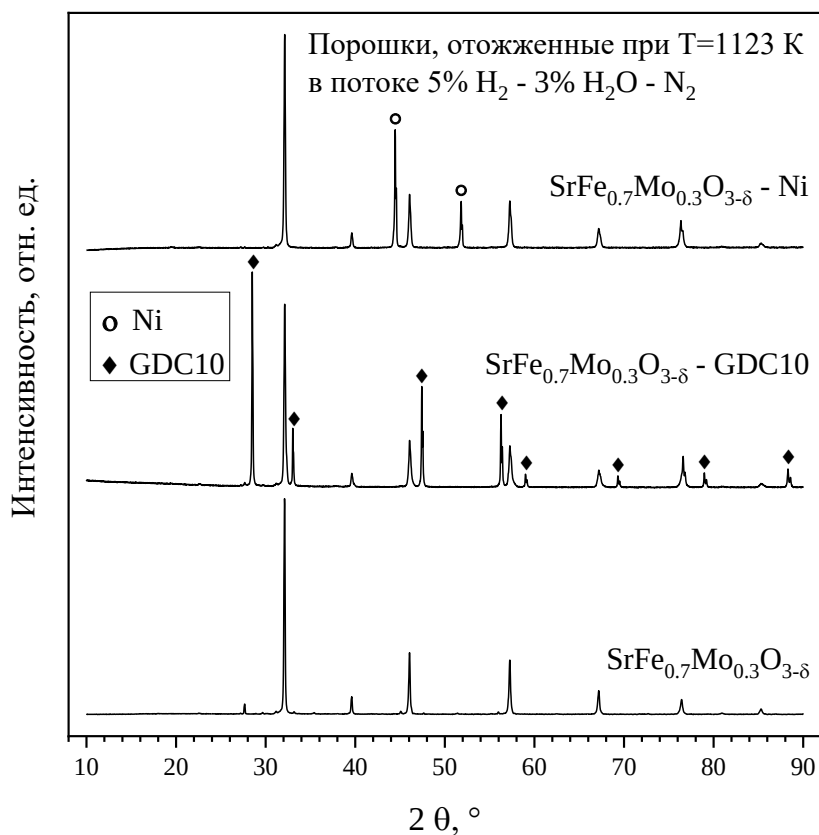


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы смесей (50:50 мас.%) порошков $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – GDC10 и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – NiO после отжига в 5% H_2 – 3% H_2O – Ar при 1123 K в течение 10 ч.

Характерная морфология порошка после финального отжига на воздухе при 1373 К представлена на рисунках 3.14А и Б. Порошок состоит из зерен субмикронного размера, однако сильно агломерирован. Основная часть агломератов довольно большого размера, со средним значением 36 мкм (рисунок 3.15). Также присутствует значительное количество мелких агломератов со средним размером ~ 1.5 мкм. Крупные агломераты оказались непрочными. В ходе измерений их количество уменьшалось под действием ультразвукового излучения, а количество мелких агломератов росло.

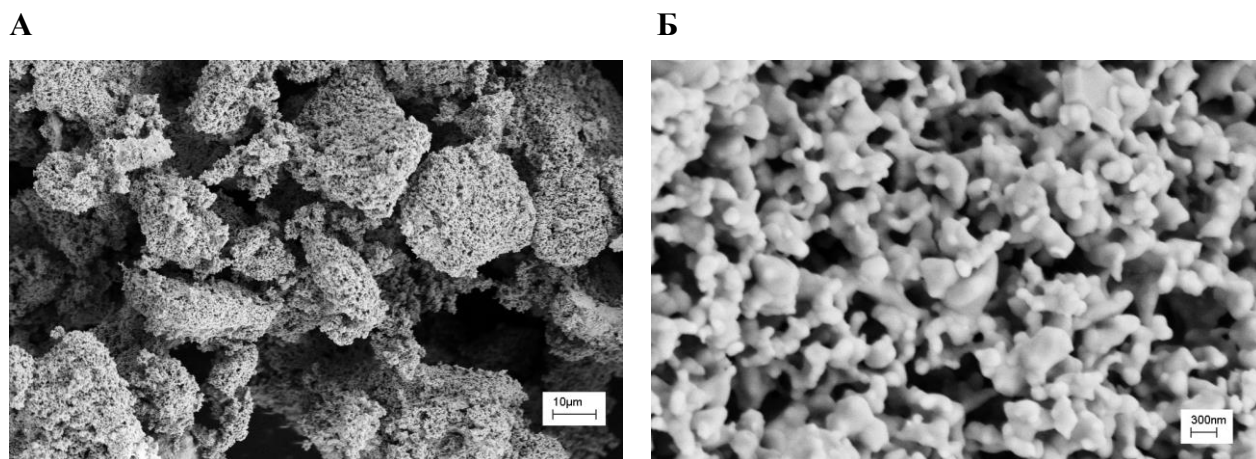


Рисунок 3.14 – СЭМ-микрографии порошка $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного на воздухе при 1373 К (А, Б).

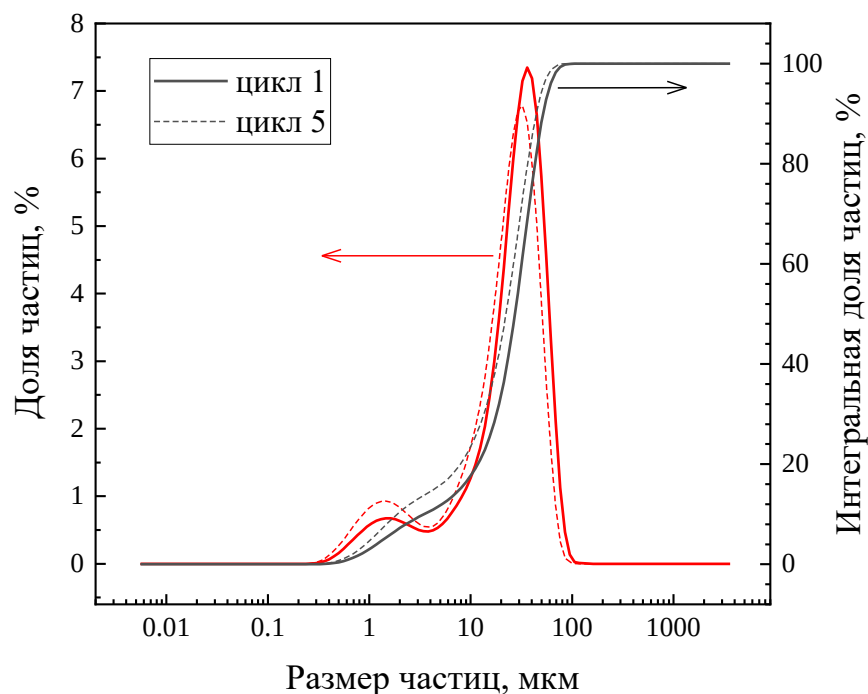
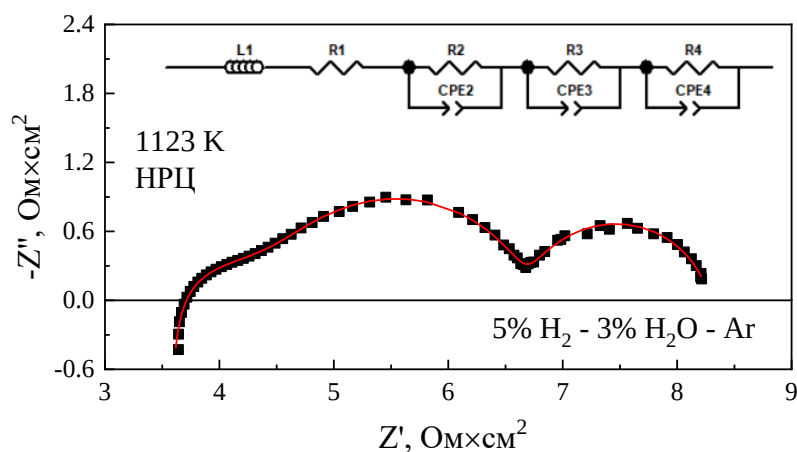


Рисунок 3.15 – Распределение частиц исходного порошка $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ по размерам, определенное методом статического рассеяния лазерного излучения.

3.2.2. Электрохимические измерения

Электрохимические тесты модельных ячеек были проведены в среде увлажненного 5% H_2 . Импедансные спектры представлены на рисунке 3.16А и состоят из трех разделяемых дуг, которые моделировались тремя последовательными процессами. Два высокочастотных сигнала можно интерпретировать как процессы переноса заряда; полученная удельная емкость (C) ниже $5 \text{ мкФ} \times \text{см}^{-2}$; такие значения характерны для двойного электрического слоя. Сигнал при низких частотах можно отнести на диффузионные процессы; соответствующее сопротивление (R_4) растет при увеличении перенапряжения. При переходе к чистому увлажненному водороду этот сигнал пропадает (рисунок 3.16Б), что подтверждает его связь с концентрационной поляризацией.

А



Б

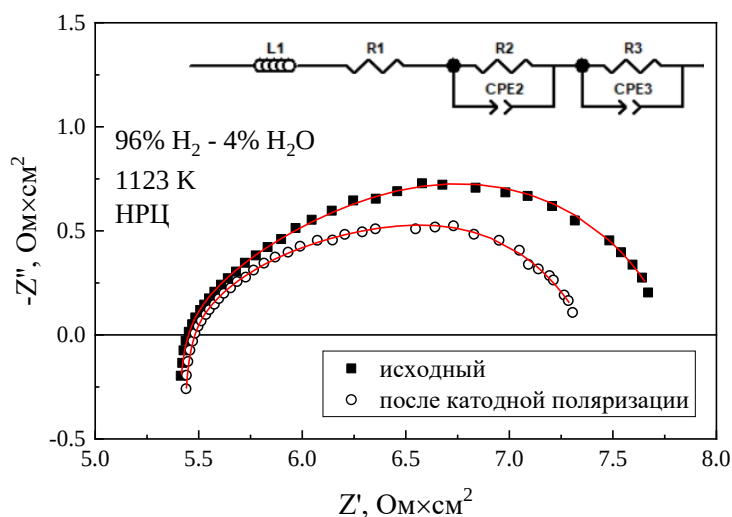


Рисунок 3.16 – Примеры импедансных спектров, снятых в потоке газовых смесей 5% H_2 – 3% H_2O – Ar (А) и 4% H_2O – H_2 (Б) в условиях разомкнутой цепи и проанализированных с помощью эквивалентных схем, показанных на соответствующих вставках. Сплошные линии соответствуют результатам регрессионного анализа.

Соответственно, анодные поляризационные кривые (рисунок 3.17) в среде увлажненного 5% H_2 имеют тенденцию к лимитирующему току. В потоке 4% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ поляризационные сопротивления и перенапряжения пористого электродного слоя $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ становятся значительно ниже. При этом анодные и катодные поляризационные кривые фактически совпадают и имеют линейный характер при умеренных плотностях тока.

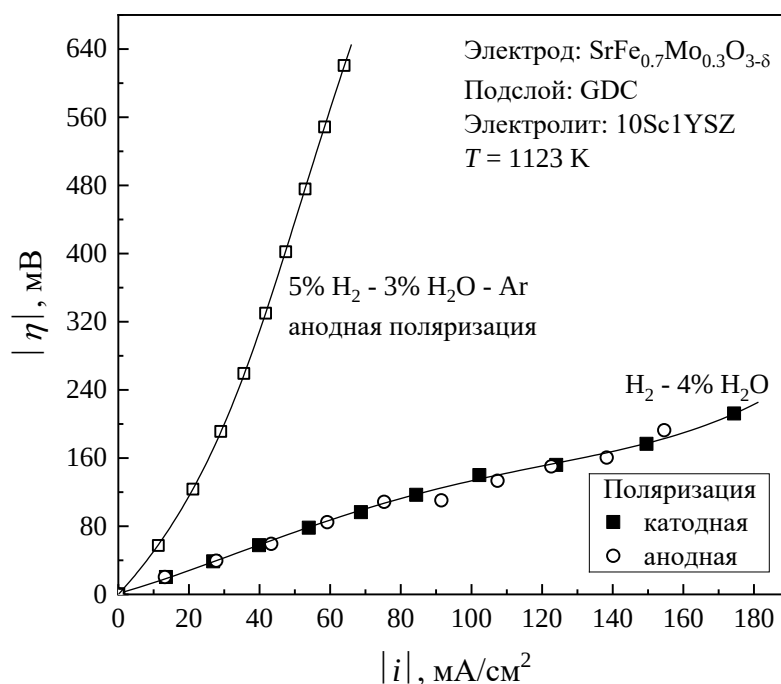


Рисунок 3.17 – Зависимость перенапряжения пористого электрода $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ от плотности анодного и катодного тока в потоке увлажненного 5% $\text{H}_2 - 3\% \text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$ и 4% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при 1123 K.

На рисунке 3.18 представлены результаты ресурсных испытаний при постоянной плотности анодного тока в 120 mA/cm^2 в течение 120 ч в потоке 4% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при 1123 K. Потенциал электрода $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ оставался практически постоянным, а после работы под катодной поляризацией электродные характеристики несколько улучшились. Таким образом, пористые электродные слои из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ показывают значительную электрохимическую активность, стабильную в течение как минимум 120 ч.

На рисунке 3.19 представлено электронно-микроскопическое изображение слома электрохимической ячейки с пористым электродным слоем из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ с защитным подслоем GDC10, припеченными к поверхности твердого электролита 10Sc1YSZ на воздухе при температуре 1373 K в течение 2 ч, после электрохимических тестов.

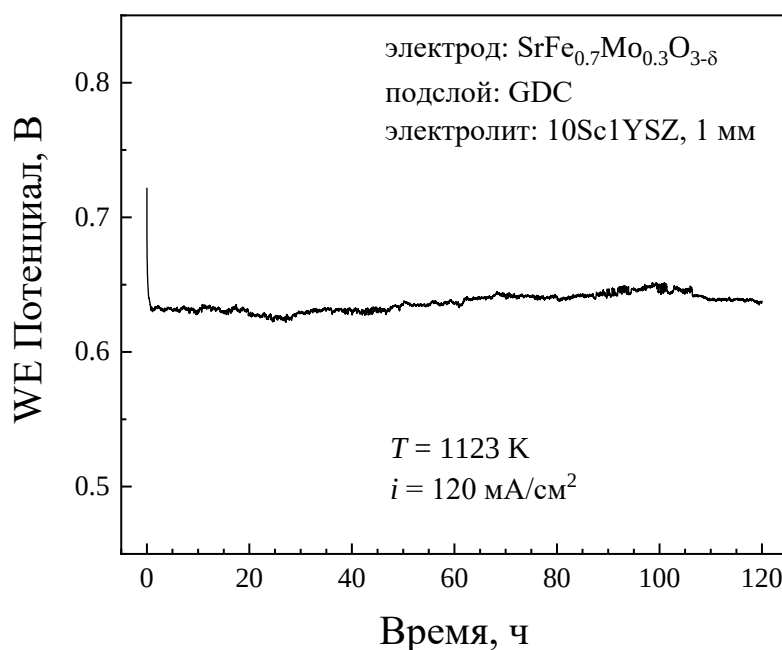


Рисунок 3.18 – Зависимость потенциала пористого электродного слоя $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ от времени при постоянной плотности анодного тока 120 мА/см^2 в потоке 4% $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при 1123 К.

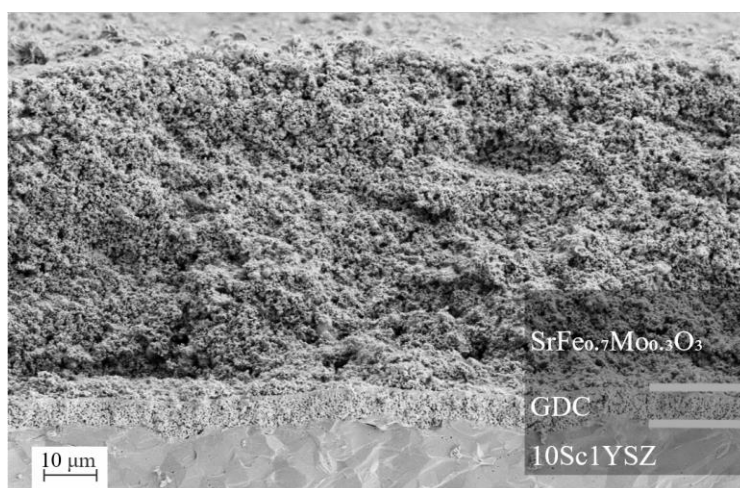


Рисунок 3.19 – Электронно-микроскопическое изображение среза электрохимической ячейки с пористым электродным слоем из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ после электрохимических измерений.

Видно, что слои состоят из зерен субмикронного размера и сохраняют однородную пористую микроструктуру. Признаков значительной микроструктурной деградации не обнаружено. Следует отметить, однако, что на границе $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ / GDC10 наблюдается плотный слой толщиной около 1 мкм, наличие которого может указывать на химическое взаимодействие материалов электрода и подслоя.

3.3. $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$

3.3.1. Кристаллическая структура и микроструктура

На рисунке 3.20 представлены дифрактограммы порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Синтезированные порошки были однофазными с кубической (пространственная группа Pm-3m) перовскитоподобной структурой.

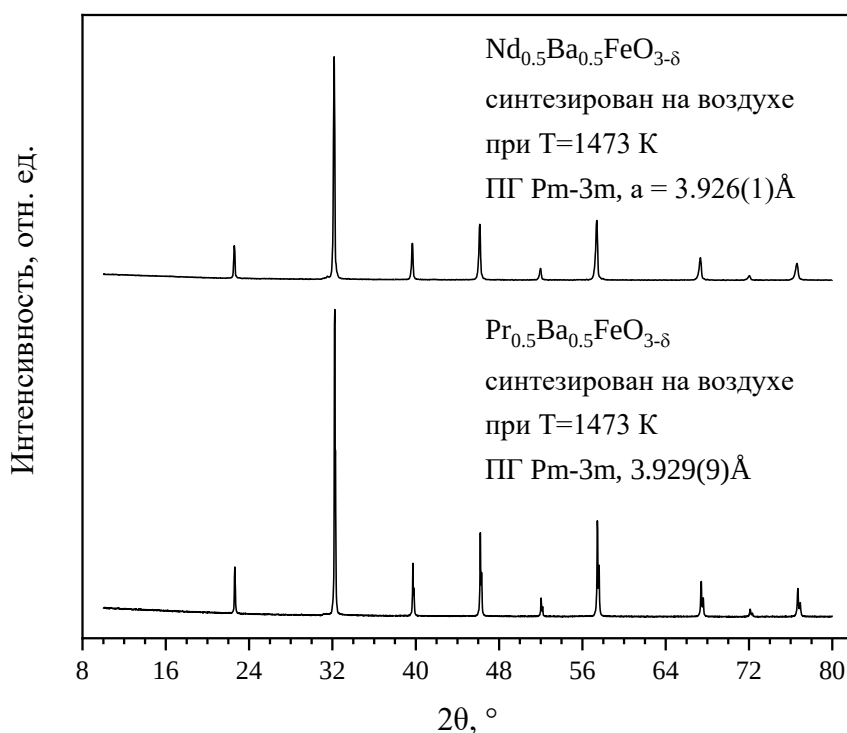
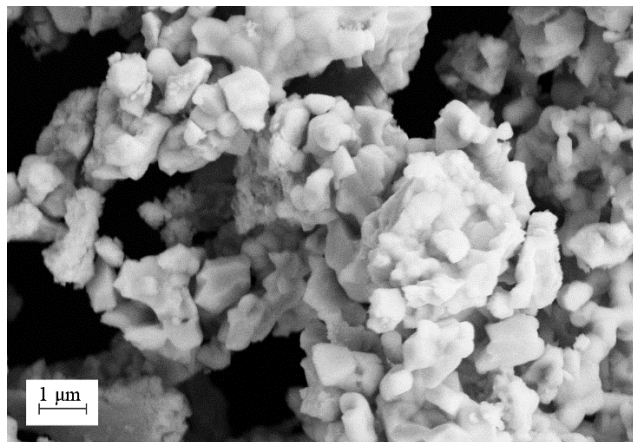


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Электронно-микроскопические изображения порошков после финального отжига на воздухе при 1473 K представлены на рисунках 3.21А и 3.22А. Порошки состоят из зерен субмикронного размера. Основная часть агломератов имеет средний размер 20–25 мкм (рисунок 3.23). На дифференциальных кривых распределения прослеживается бимодальный характер: кроме основного пика в области крупных частиц, присутствует второй в диапазоне 1–3 мкм, соответствующий мелкодисперсной фракции. Особое внимание следует обратить на наличие высокодисперсной фракции для порошка $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$: на дифференциальной кривой распределения наблюдается дополнительный пик в области 250 мкм, указывающий на присутствие отдельных крупных агломератов. Для состава $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ данного пика нет, что свидетельствует о меньшей склонности к образованию крупных агломератов.

Размер зерна газоплотных образцов составлял 0.8–1.5 мкм для $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.21Б) и 2–3 мкм для $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.22Б).

А



Б

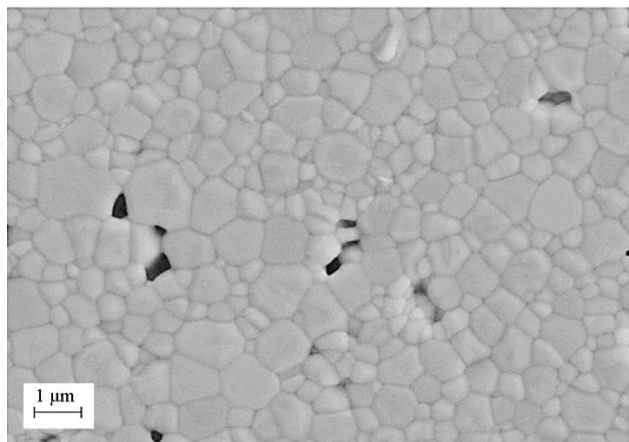
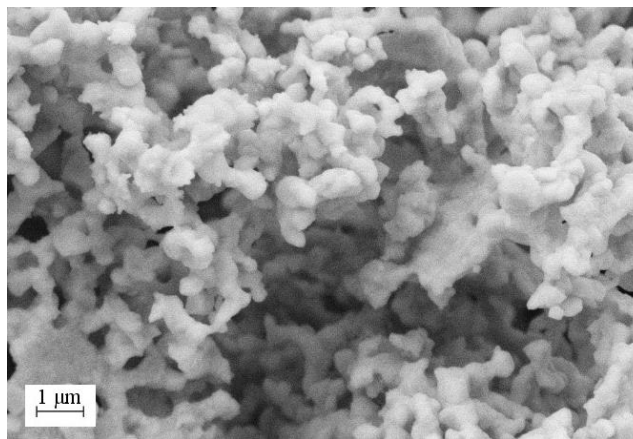


Рисунок 3.21 – СЭМ-микрографии порошка $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ синтезированного на воздухе при 1473 К (А) и керамики, спеченной, отполированной и термообработанной при 1473 К (Б).

А



Б

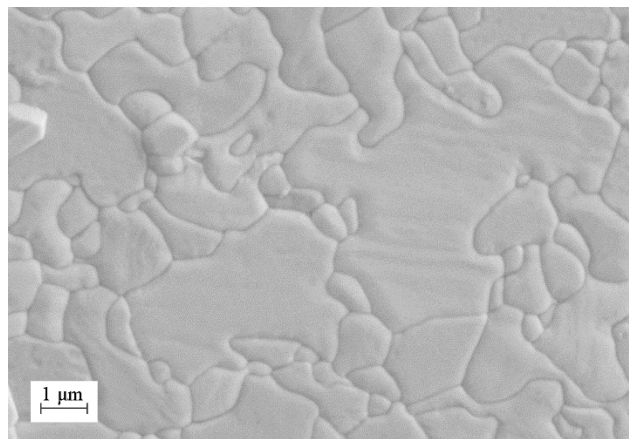


Рисунок 3.22 – СЭМ-микрографии порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ синтезированного на воздухе при 1473 К (А) и керамики, спеченной, отполированной и термообработанной при 1473 К (Б).

На рисунке 3.24 представлены электронно-микроскопические изображения слоёв электрохимических ячеек. Электродный слой имеет толщину 28–33 мкм и однородную микроструктуру с хорошей связностью частиц и развитой пористостью; защитный подслои (толщина 4.7–5 мкм) достаточно плотный. Слои показывают отличную адгезию друг к другу и к поверхности электролита.

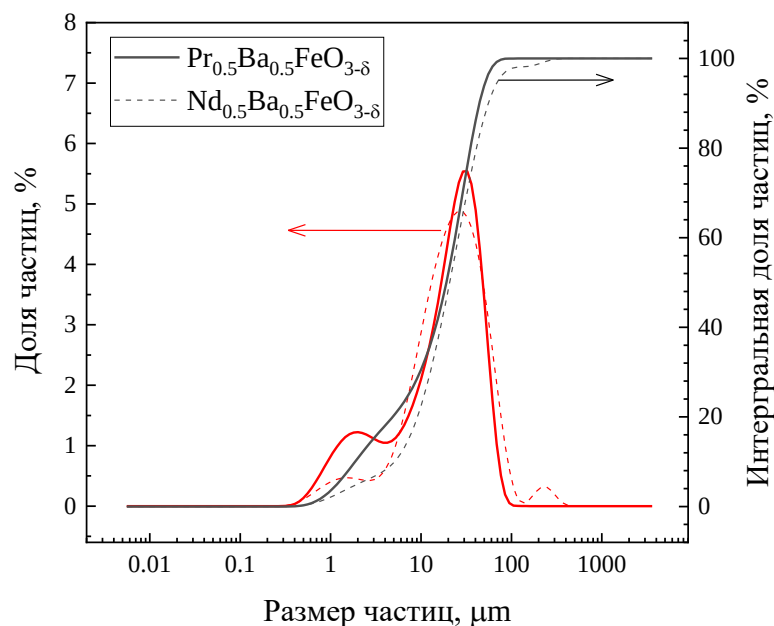


Рисунок 3.23 – Распределение частиц исходных порошков $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ по размерам, определенное методом статического рассеяния лазерного излучения.

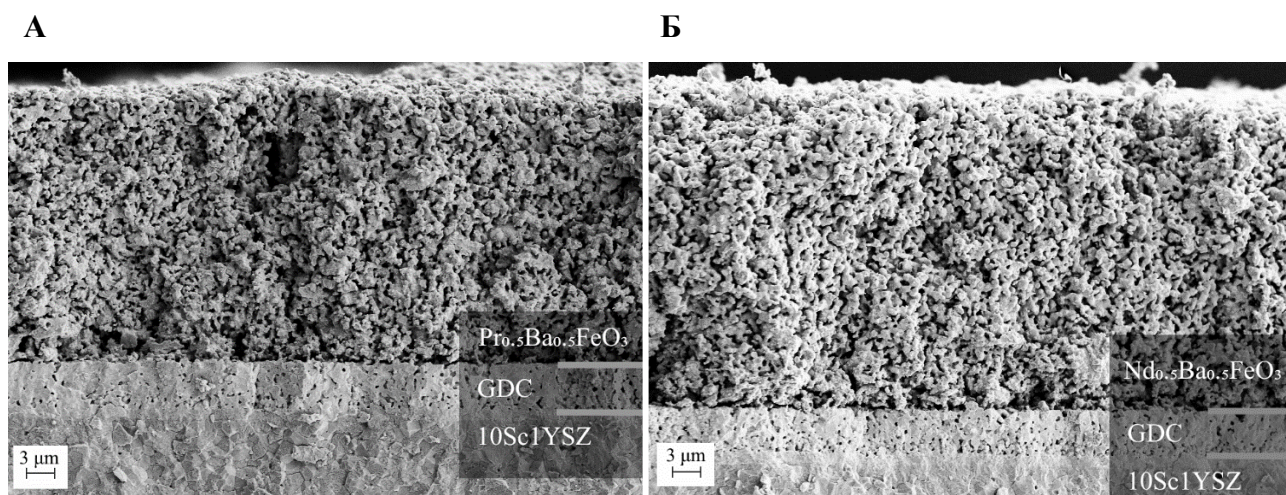


Рисунок 3.24 – Электронно-микроскопические изображения слоёв электрохимических ячеек с пористыми электродными слоями из $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (А) и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Б).

3.3.2. Термическое расширение

На рисунке 3.25 представлены дилатометрические кривые образцов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в воздушной атмосфере. Анализ зависимостей относительного удлинения $\Delta L/L_0$ от температуры показывает, что оба материала демонстрируют плавное монотонное расширение в исследованном температурном диапазоне. Отсутствие резких изломов на кривых свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов. Значения коэффициентов термического расширения для обоих составов близки (таблица 3.3). ТКЛР

увеличиваются при нагревании в результате прогрессирующих потерь кислорода из решетки. При этом в высокотемпературной области (800–1200 К), характерной для работы топливных элементов, ТКЛР возрастает до $(20\text{--}21)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что примерно в 2 раза выше, чем значения для твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония. Однако использование защитного подслоя из GDC ($\sim 12.5\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а также пористая микроструктура электрода могут позволить компенсировать возникающие механические напряжения.

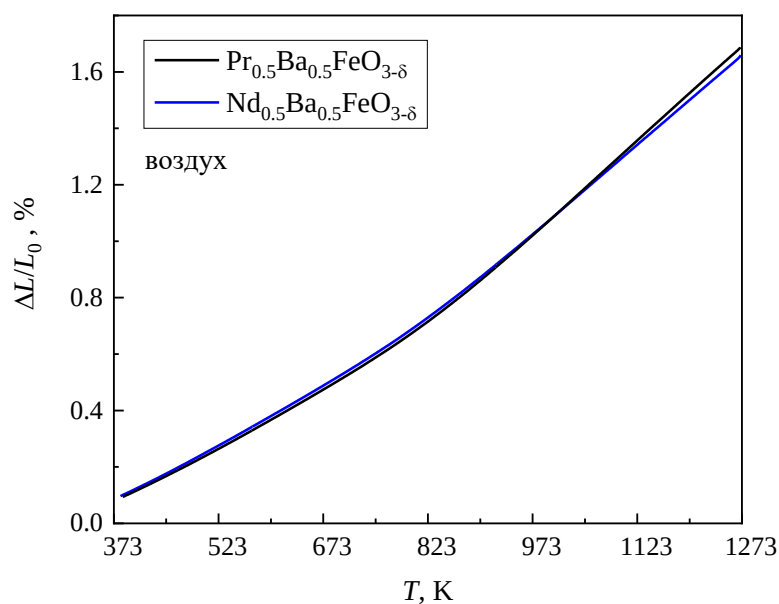


Рисунок 3.25 – Дилатометрические кривые керамики $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в атмосфере воздуха.

Таблица 3.3 – ТКЛР керамики $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ в атмосфере воздуха.

Состав	Средний термический коэффициент линейного расширения	
	T, K	ТКЛР $\times 10^6, \text{ K}^{-1}$
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	400-600	12.99 ± 0.01
	800-1200	21.39 ± 0.01
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	400-600	13.30 ± 0.01
	800-1200	20.41 ± 0.01

3.3.3. Общая электропроводность

На рисунке 3.26 представлены температурные зависимости общей проводимости исследованных материалов и литературные данные по другим ферритам семейства

$R_{0.5}A_{0.5}FeO_{3-\delta}$. Проводимость перовскитных ферритов преимущественно р-типа в окислительных условиях и снижается при нагревании из-за прогрессирующих потерь кислорода, что приводит к снижению как концентрации носителей заряда, так и подвижности. На последнюю величину сильно влияет снижение концентрации связей Fe-O-Fe, вызванное образованием кислородных вакансий. В целом, увеличение разницы между радиусами катионов в А-позиции приводит к систематическому снижению общей проводимости, вызванному растущими искажениями кристаллической решетки. Исключение составляет $La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, демонстрируя более высокие значения σ по сравнению с $Nd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$.

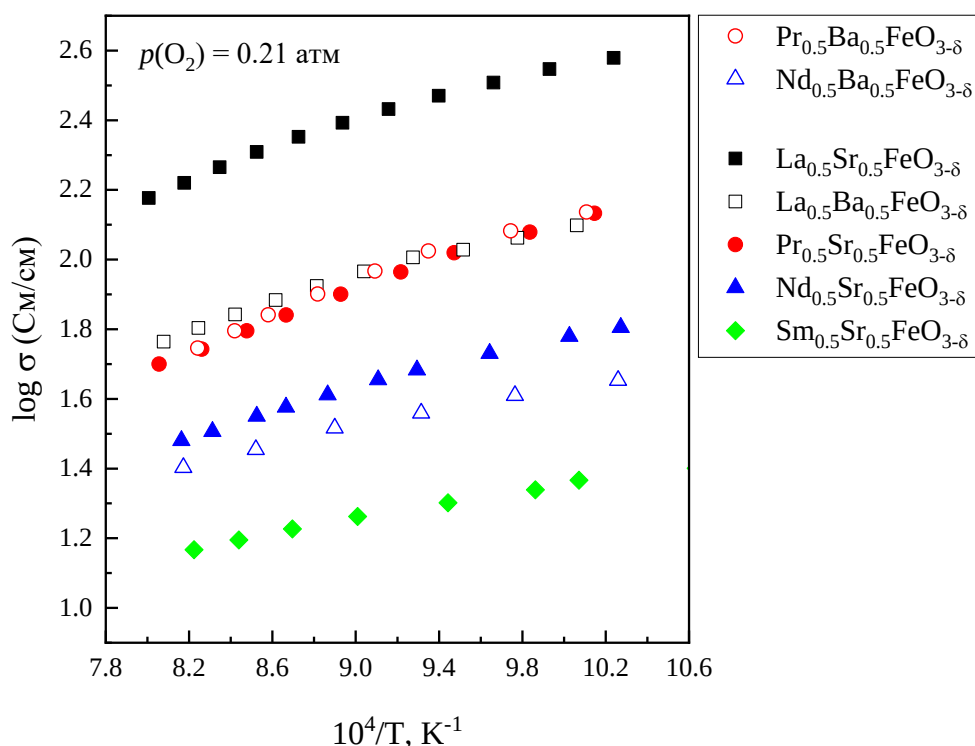


Рисунок 3.26 – Сравнение общей электропроводности $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ с другими материалами семейства $R_{0.5}A_{0.5}FeO_{3-\delta}$ [97].

При температуре 1073 К электропроводности $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ равны 47 и 36 См/см, соответственно. Оба эти материала демонстрируют достаточный уровень электронной проводимости для их использования в качестве катодов ТОТЭ/анодов ТОЭЛЭ.

3.3.4. Электрохимические исследования

На рисунке 3.27 представлены поляризационные кривые электродов из $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ при температурах 1123 К и 1173 К. Анализ зависимостей перенапряжения от плотности тока выявил существенную асимметрию в поведении исследованных материалов в режимах восстановления и выделения кислорода.

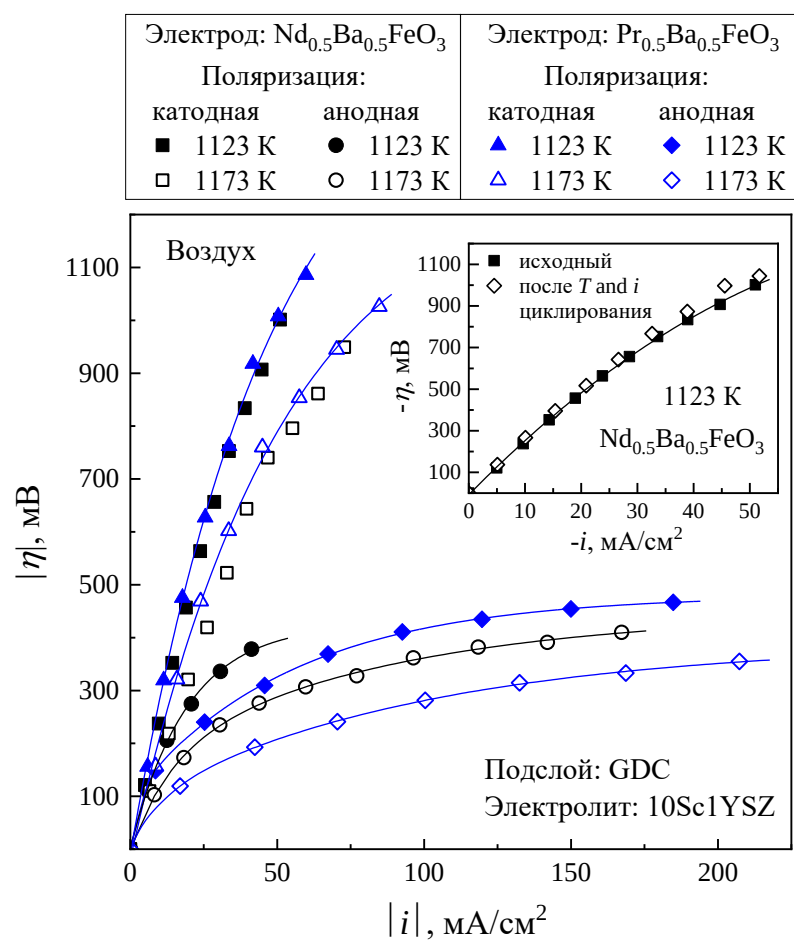


Рисунок 3.27 – Анодные и катодные поляризационные кривые $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при температурах 1123 К и 1173 К.

Под катодной поляризацией оба материала демонстрируют высокие перенапряжения, при этом поляризационные кривые практически совпадают. При температуре 1123 К и плотности тока 40 mA/cm^2 перенапряжение для $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ составляет около 830 мВ, а для $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ – 870 мВ. После измерений при 1123–1173 К катодная поляризационная кривая для электрода $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1173 К была измерена снова; результаты полностью воспроизвелись, показывая отсутствие микроструктурных изменений, что согласуется с данными СЭМ. Анодная поляризация оказалась намного ниже катодной, особенно в случае $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. При температуре 1123 К и плотности тока 170 mA/cm^2 перенапряжение для $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ составляет приблизительно 460 мВ. На рисунке 3.28 представлены импедансные спектры электродов $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, измеренные на воздухе при температурах 1123 К и 1173 К. Наибольшее общее поляризационное сопротивление демонстрирует электрод $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

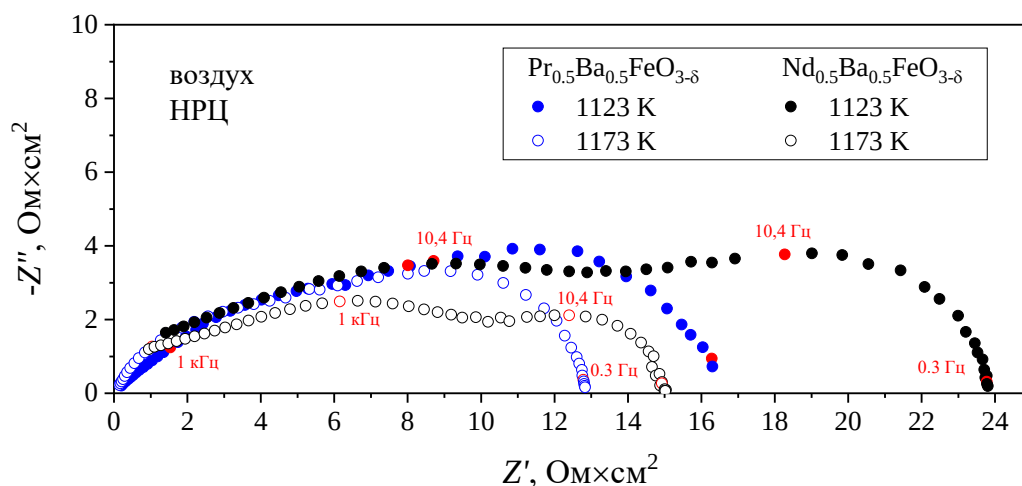


Рисунок 3.28 – Импедансные спектры пористых электродных слоев из $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1123 K и 1173 K в условиях разомкнутой цепи. Данные скорректированы на омическое сопротивление.

Таким образом, выбор оптимального материала определяется режимом работы электрохимического элемента. Состав $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ демонстрирует наилучшие характеристики в режиме электролиза. В случае применения в качестве катода твердооксидных топливных элементов оба состава характеризуются высоким поляризационным сопротивлением и перенапряжением. Представляется маловероятным, что оптимизация микроструктуры могла бы серьезно улучшить характеристики данных электродов.

3.4. $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$

3.4.1. Кристаллическая структура и микроструктура

Дифрактограммы однофазных порошков составов $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ с орторомбической и ромбоэдрической перовскитоподобной структурой (таблица 3.4), представлены на рисунке 3.29. Уширение пиков на дифрактограммах связано с субмикронным размером зерен, что подтверждено результатами СЭМ (рисунок 3.30). Порошок агломерирован, размер основной части агломератов составляет 5–50 мкм (рисунок 3.31). Размер частиц в размолотом просушенном порошке варьировался от 0.4 до 1.6 мкм.

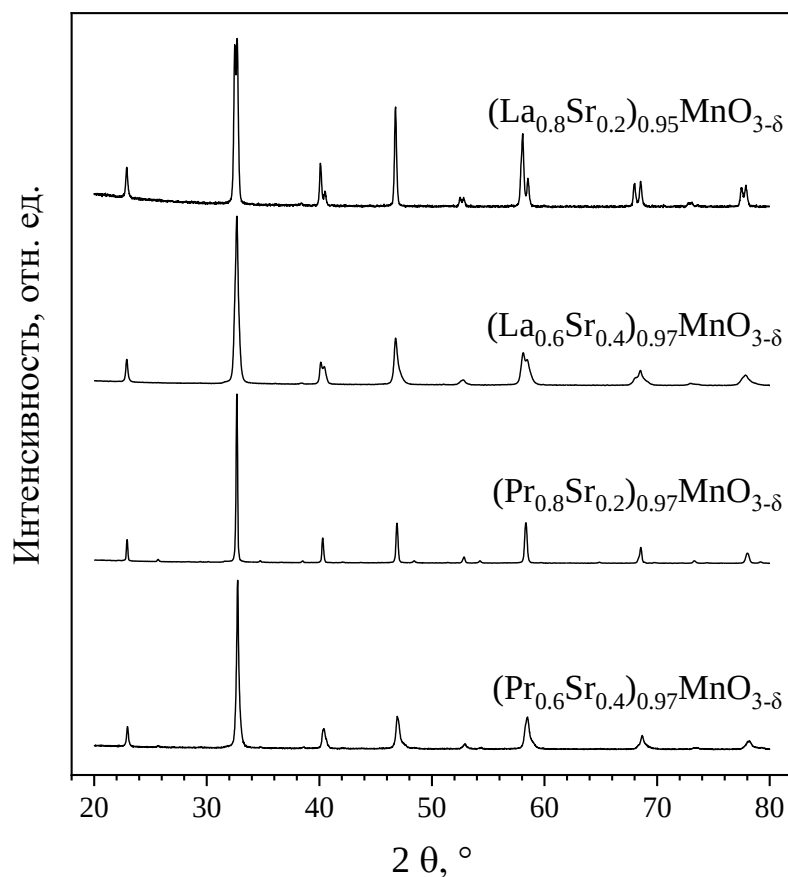


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы порошков $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ после финального отжига на воздухе при 1273 К.

Таблица 3.4 – Параметры элементарных ячеек, плотности (d) и ТКЛР керамики $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å	$d_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$d_{\text{эксп.}} / d_{\text{теор.}}, \%$	Средний термический коэффициент линейного расширения	
				Т, К	ТКЛР $\times 10^6, \text{К}^{-1}$
$(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_3$ (Pnma)	$a = 5.493(7)$ $b = 7.738(6)$ $c = 5.479(6)$	6.186	97.4	573-873 873-1143	10.57 ± 0.01 11.13 ± 0.01
$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ (Pnma)	$a = 5.442(4)$ $b = 7.677(3)$ $c = 5.484(4)$	6.312	97.6	573-873 873-1273	12.30 ± 0.01 13.41 ± 0.01
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ (R-3c)	$a = 5.485(1)$ $c = 13.348(3)$	6.186	95.9	573-873 873-1273	11.68 ± 0.01 12.73 ± 0.01
$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ (R-3c)	$a = 5.518(3)$ $c = 13.362(6)$	6.037	95.3	573-873 873-1273	12.27 ± 0.01 13.28 ± 0.01

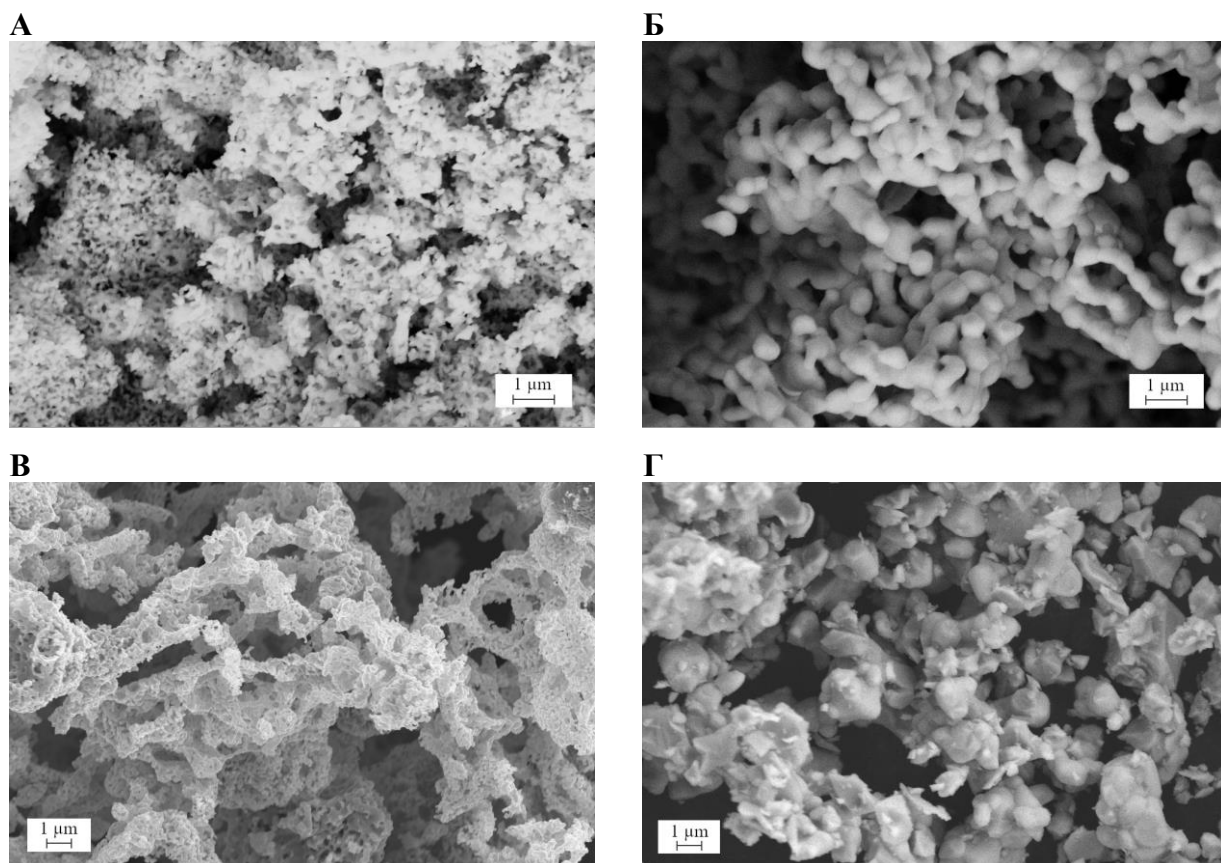


Рисунок 3.30 – Электронно-микроскопические изображения порошков состава $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$: в исходном состоянии (А) и после дополнительного отжига при 1373 К (В); порошка $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$: в исходном состоянии (Б) и после отжига при 1473 К и размола в течение 30 мин (Г).

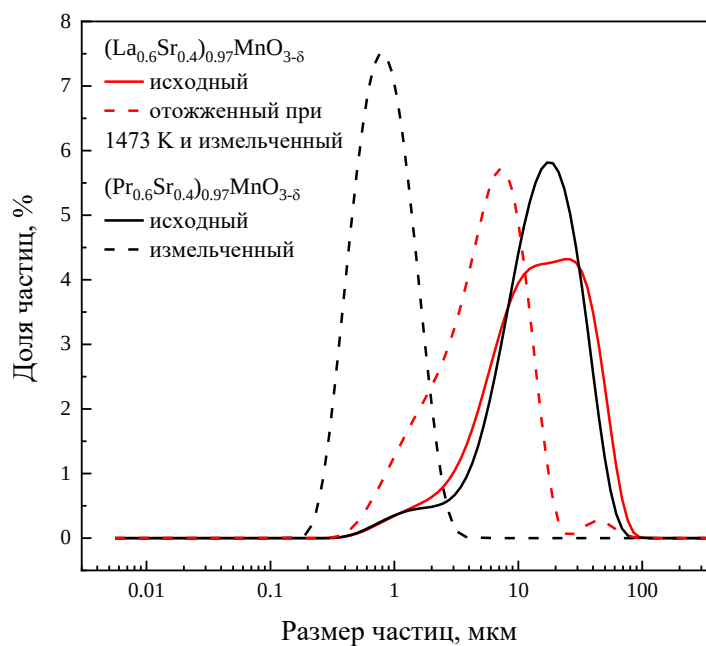


Рисунок 3.31 – Распределения исходных и размолотых порошков $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ по размерам частиц, определенные методом статического рассеяния лазерного излучения.

После отжига при 1373 К порошки сохраняли субмикронный размер зерна (рисунок 3.30В). Более выраженное укрупнение достигнуто после отжига при 1473 К (рисунки 3.30Г и 3.31). Параметры элементарной ячейки и плотность керамики приведены в таблице 3.4. Размер зерна плотной газонепроницаемой керамики составлял от 1 до 12 мкм (рисунок 3.32). После спекания образцы оставались однофазными.

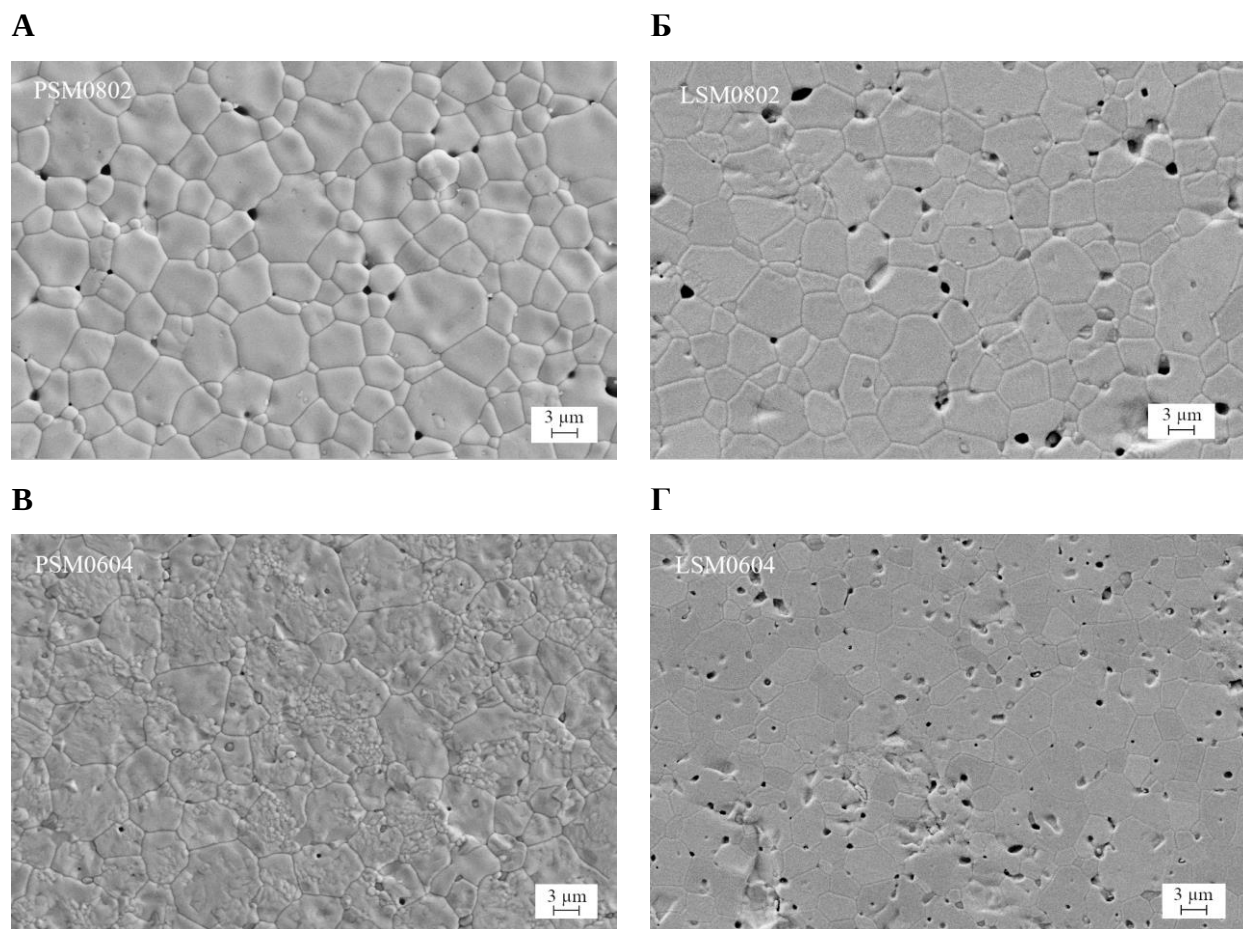


Рисунок 3.32 – СЭМ-изображения спеченной керамики $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (А), $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Б), $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (В) и $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Г), отполированной и термообработанной при 1473 К.

3.4.2. Термическое расширение

На рисунке 3.33 представлены результаты дилатометрических измерений. Значения ТКЛР керамики $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ представлены в таблице 3.4. Они близки к ТКЛР твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония. Введение стронция в решетку манганитов увеличивает ТКЛР. Следует отметить, что для образца $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_3$ на дилатометрической кривой наблюдается небольшой излом

при температуре около 1164 К, что также согласуется с данными по общей электропроводности (пункт 3.4.3). Такое поведение может быть связано с фазовым переходом из орторомбической в ромбоэдрическую структуру.

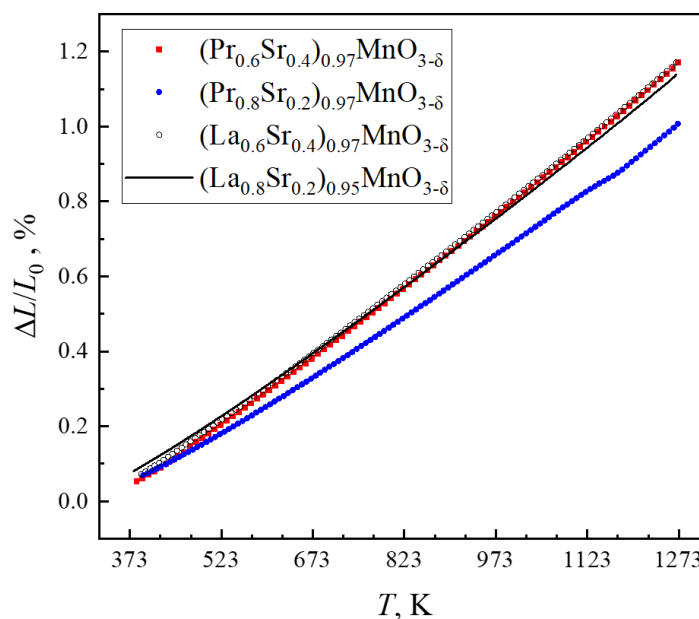


Рисунок 3.33 – Дилатометрические кривые керамик $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$, записанные при непрерывном охлаждении на воздухе 3 К/мин.

3.4.3. Общая электропроводность

Температурные зависимости удельной электропроводности керамики представлены на рисунке 3.34. Введение в перовскитную решетку манганита празеодима катионов Sr^{2+} частично компенсируется увеличением концентрации электронных дырок, локализованных на ионах марганца, что приводит к росту проводимости. Например, проводимость $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ достигает 306.6 См/см при 1123 К. Несмотря на несколько более низкие значения электропроводности $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ по сравнению с близкими по составу манганитами лантана-стронция, наличие каталитически активной редокс-пары $\text{Pr}^{4+/3+}$ должно улучшить электродные характеристики пористых слоев. Поэтому $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ был выбран в качестве компонента функционального слоя электрода. Электрохимическая активность $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ сравнивалась с традиционным $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$.

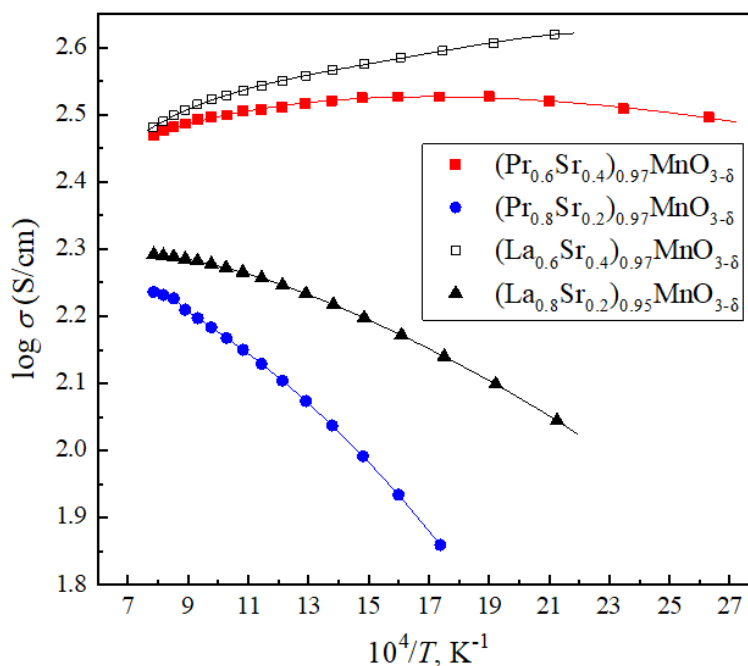


Рисунок 3.34 – Температурная зависимость удельной электропроводности керамики $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ на воздухе.

3.4.4. Электрохимические измерения

Все электродные слои, рассматриваемые в данном разделе, изготавливали из манганитных порошков, отожженных при 1273 К, и порошка GDC10, отожженного при 973 К. На рисунке 3.35 представлены электронно-микроскопические изображения сломов электрохимических ячеек с пористым электродным слоем из композита $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$ – GDC10, спеченного на воздухе при температурах 1473 К, 1523 К и 1573 К в течение 2 ч. Повышение температуры спекания приводит к прогрессивному росту зерен и уменьшению пористости слоя, что может негативно сказаться на зоне электрохимической реакции и скорости диффузии газообразного кислорода в электродном слое. В слоях, спеченных при 1473 К, сохраняется субмикронный размер зерна, гомогенная пористая микроструктура и достаточная механическая прочность. Поэтому данная температура спекания была выбрана для дальнейших исследований. Полученные толщины защитных подслоев GDC10 и электродных слоев приведены в таблице 3.5.

На рисунках 3.36–3.38 представлены зависимости катодного и анодного перенапряжения пористых слоев на основе $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ и $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ – GDC10 (60:40 вес%) от плотности тока на воздухе при различных температурах. Во всех случаях добавление GDC10 в электродные слои существенно снижало их анодную поляризацию вследствие увеличения кислород-ионного транспорта и протяженности трехфазной границы.

Напротив, влияние на катодную поляризацию было незначительным, хотя разница в перенапряжениях между чистыми и композитными электродами возрастала при охлаждении и с увеличением катодной плотности тока. Такое поведение может быть объяснено различными механизмами восстановления и окисления кислорода. Роль объемного ионного транспорта в электродном слое вблизи границы электрод/электролит, обеспечивающего более быстрое выделение кислорода, становится критичной для анодов ТОЭлЭ.

Таблица 3.5 – Толщины и энергии активации обратного поляризационного сопротивления пористых электродных слоев, спеченных на воздухе при 1473 К

Электрод	Толщина, мкм		E_a , кДж/моль (1023–1173 К)
	Подслой	Электродный слой	
$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$	3	20	188
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$	3	20	183
$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3 - \text{GDC10}$	5	18	104
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3 - \text{GDC10}$	5	13*	112

* Более толстый слой электрода растрескивался в процессе спекания.

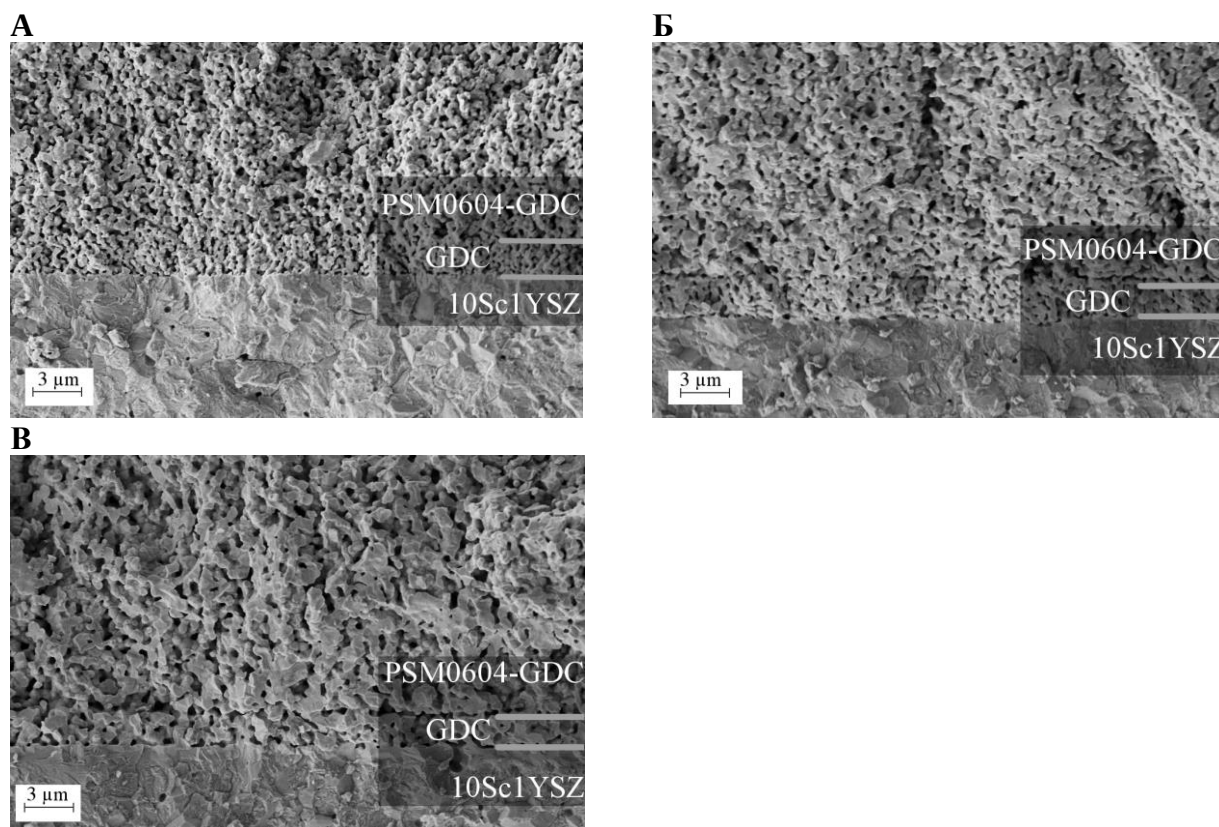


Рисунок 3.35 – Электронно-микроскопические изображения слоёв электрохимических ячеек с пористым электродным слоем из композита $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta} - \text{GDC10}$ (60:40 мас.%) и защитным подслоем GDC10, припеченными к поверхности твердого электролита на воздухе при температурах 1473 К (А), 1523 К (Б) и 1573 К (В) в течение 2 ч.

На рисунке 3.39 приведены примеры импедансных спектров, зарегистрированных на воздухе при 1123 К в условиях разомкнутой цепи и проанализированных с использованием эквивалентной схемы, иллюстрируемой на вставке. Энергия активации обратного поляризационного сопротивления также снижалась после добавления ион-проводящей фазы в пористый электродный слой (рисунок 3.40 и таблица 3.5). Как и ожидалось, электроды на основе LSM демонстрировали более высокие анодные перенапряжения, чем празеодимсодержащие манганиты, независимо от содержания стронция. Иная ситуация наблюдалась в случае катодной поляризации, когда перенапряжения скорее возрастали с увеличением x в $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рисунок 3.38).

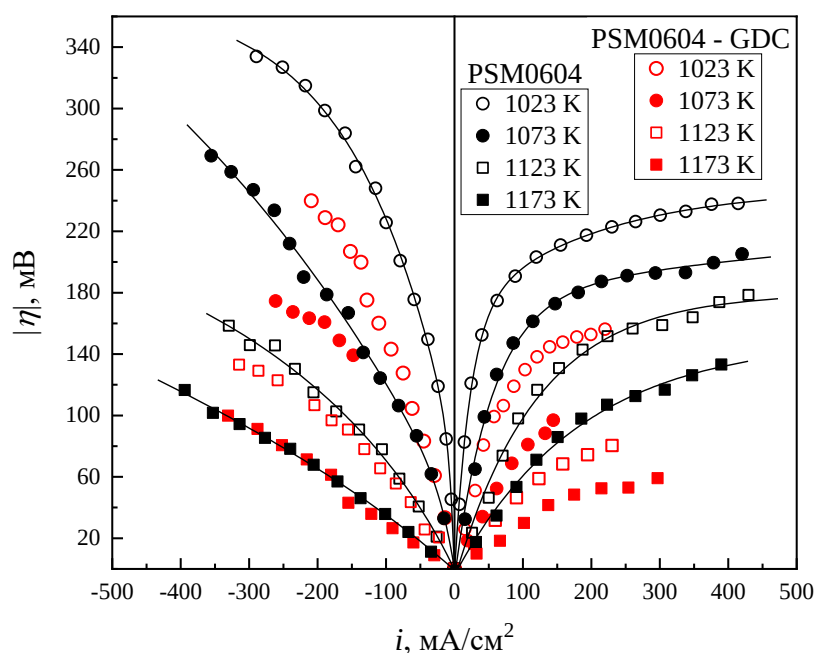


Рисунок 3.36 – Зависимости катодного и анодного перенапряжений пористых электродов на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ и композита $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 (60:40 мас.%) от плотности тока на воздухе в диапазоне температур 1023–1173 К.

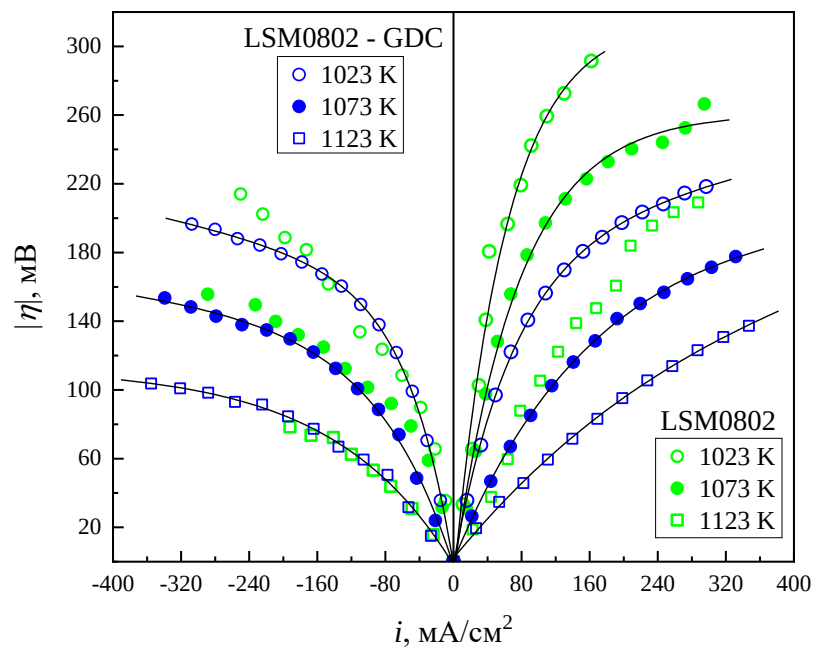


Рисунок 3.37 – Зависимости катодного и анодного перенапряжений пористых электродов на основе $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ и композита $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 (60:40 мас.%) от плотности тока на воздухе в диапазоне температур 1023–1123 К.

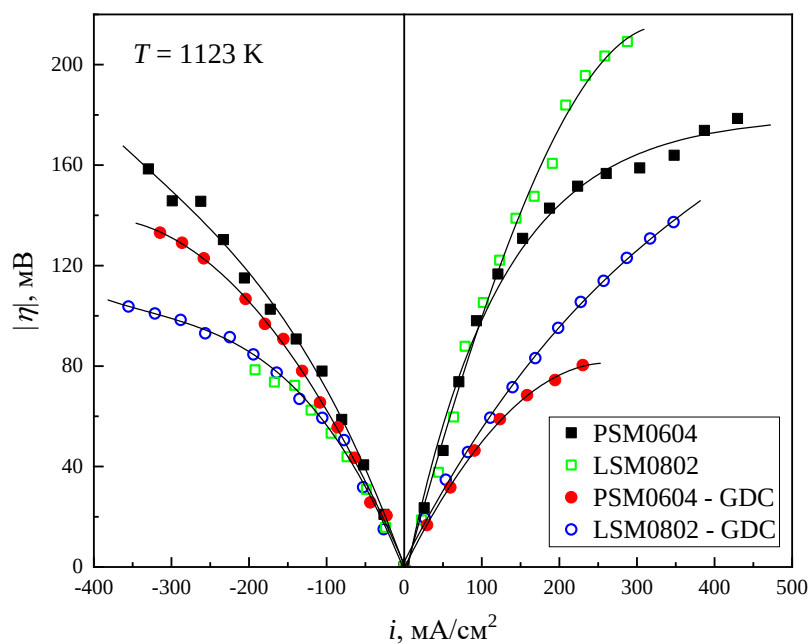


Рисунок 3.38 – Сравнение катодных и анодных поляризационных кривых электродов на основе $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$ при 1123 К.

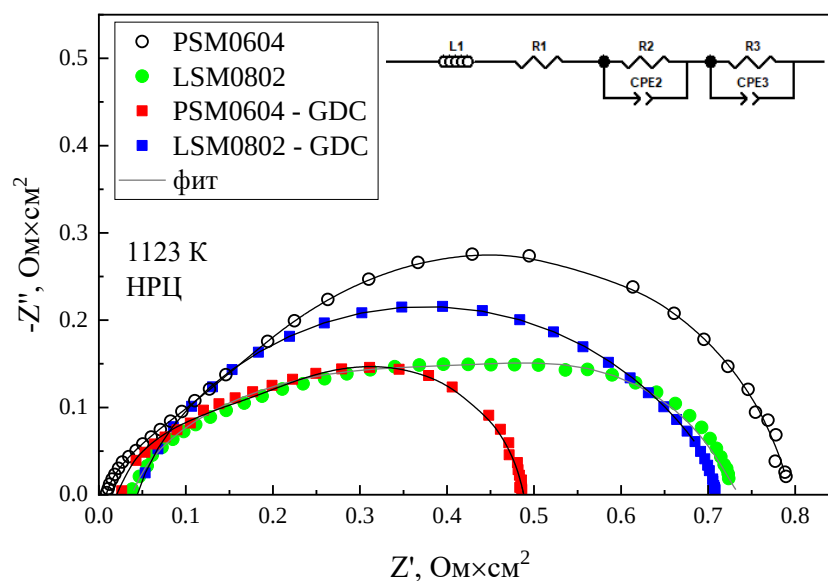


Рисунок 3.39 – Импедансные спектры электродов на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ или $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ в условиях разомкнутой цепи на воздухе при 1123 К, скорректированные на омическое сопротивление. Сплошные линии соответствуют результатам регрессионного анализа с использованием эквивалентной схемы, представленной на вставке.

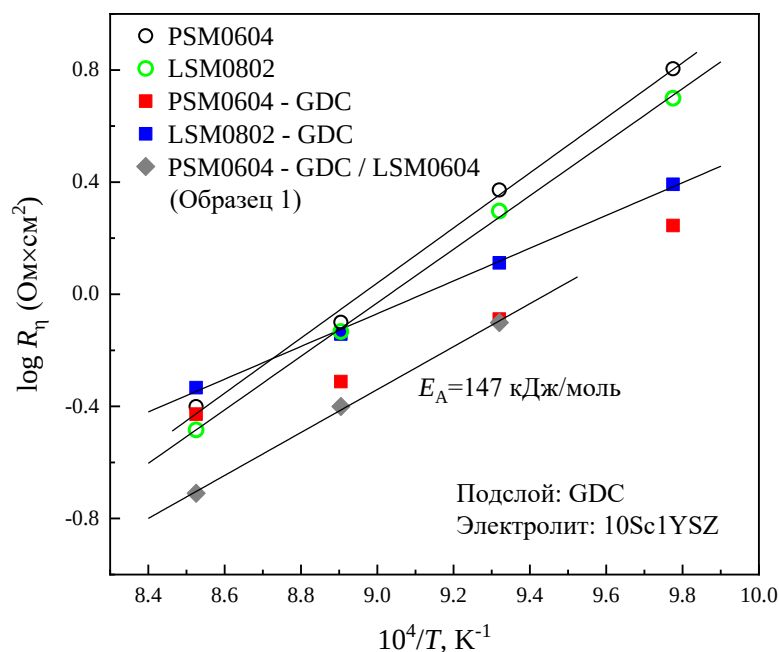


Рисунок 3.40 – Температурные зависимости поляризационных сопротивлений электродов на воздухе в условиях разомкнутой цепи.

При катодном токе локальный химический потенциал кислорода на поверхности электрода становится ниже, чем в газовой фазе, что приводит к поверхностному восстановлению манганитов и соответствующему снижению дырочной электронной

проводимости. Внедрение катионов Sr^{2+} в решетку редкоземельных манганитов увеличивает вариации содержания кислорода [98, 99], что может приводить к более выраженному падению проводимости, ухудшая характеристики катода. Действительно, формальная кислородная гиперстехиометрия в $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при повышенных температурах на воздухе достаточно низка и выходит на плато при снижении парциального давления кислорода в окислительных атмосферах вплоть до резкого падения при дальнейшем восстановлении [98, 99]. Это плато при $\delta = 0$ укорачивается с ростом концентрации Sr, поэтому электронный транспорт и активные состояния на поверхности электродов, содержащих $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$, должны быть чувствительны к катодному току.

Поскольку основной проблемой, связанной с манганитными воздушными электродами, является их деламинация под анодным током, долговременная стабильность тестировалась в режиме электролиза. На рисунке 3.41 представлен пример временной зависимости электрического потенциала, измеренного между пористым электродом $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ – GDC10 и платиновым электродом сравнения при постоянной анодной плотности тока 335 mA/cm^2 при 1123 K на воздухе.

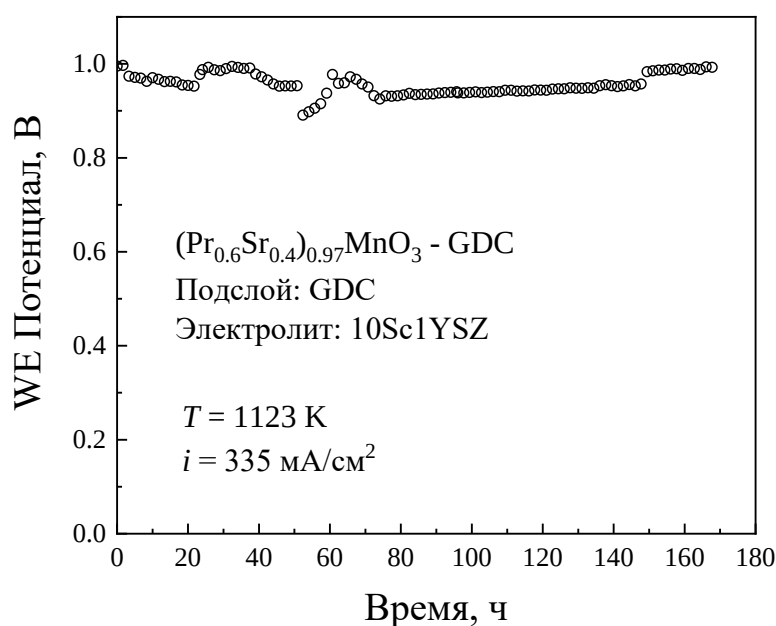


Рисунок 3.41 – Пример временной зависимости потенциала пористого электрода $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ – GDC при постоянной плотности анодного тока при 1123 K на воздухе.

Выраженной деградации не обнаружено в течение не менее 170 ч, хотя данные характеризовались значительным разбросом. Следует также отметить, что результаты хорошо воспроизводились после ресурсных испытаний, а также после температурных и токовых

циклирования и для различных серий образцов, изготовленных в идентичных условиях (рисунок 3.42). Признаков отслоения электрода после электрохимических испытаний методом СЭМ также не выявлено.

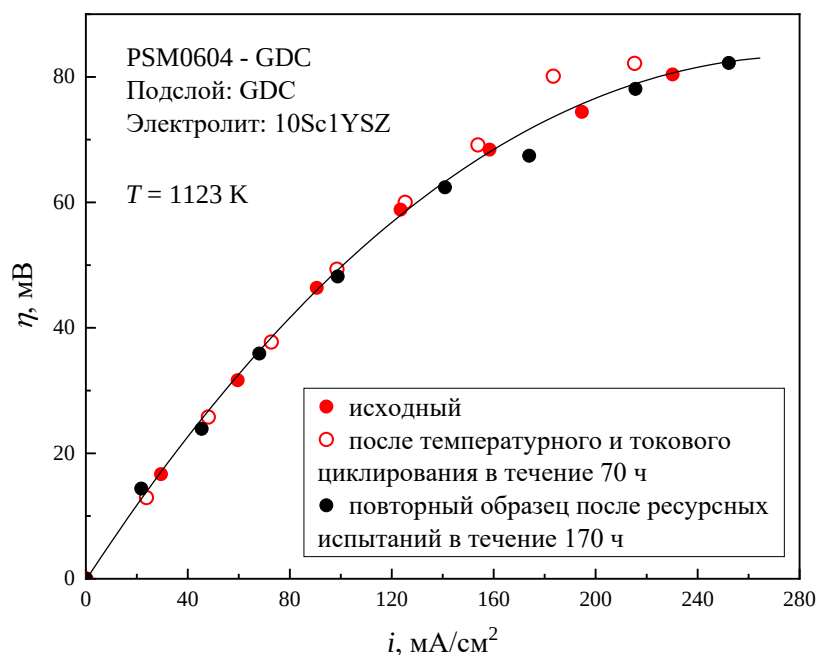


Рисунок 3.42 – Анодные поляризационные кривые электродов на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC при 1123 К, демонстрирующие воспроизводимость экспериментальных результатов после циклирования температуры и электрического тока, а также ресурсных испытаний.

3.5. Выводы по главе

Глицин-нитратным и цитрат-нитратным методами синтезированы однофазные порошки $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита. Подобраны условия спекания керамики и изготовления электродов. Определены значения ТКЛР и общей электропроводности, измерены электрохимические характеристики. Исходя из проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

В целом, значения ТКЛР ферритов при высоких температурах превышают ТКЛР циркониевых электролитов; у манганитов же они находятся на сравнимом уровне. Электропроводность у $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ достигает приемлемых значений (36–47 См/см при 1073 К), в то время как у $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ она составляет ~11 См/см при 1173 К, что близко к минимальному критерию для электродных материалов. Манганиты демонстрируют достаточный уровень электронной проводимости на воздухе (>100 См/см), который возрастает с увеличением содержания стронция. Несмотря на то,

что $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, уступают лантансодержащим аналогам по общей проводимости, их каталитическая активность может быть выше за счет редокс-пары $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$. Электрохимические испытания модельных ячеек продемонстрировали низкое поляризационное сопротивление и высокую редокс-стабильность составов $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\delta}$, что указывает на их перспективность для замены традиционных материалов. Остальные исследованные ферриты непригодны в качестве катодов ТОТЭ из-за высоких перенапряжений. Однако, их анодная поляризация значительно ниже катодной, поэтому эти материалы представляют интерес для применения в качестве анодов ТОЭЛЭ.

Для дальнейших исследований в качестве оптимального материала для изготовления функционального слоя воздушного электрода был выбран композит $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10. Добавка GDC необходима для увеличения ионной проводимости и протяженности трехфазной границы в электродном слое. Состав $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, демонстрирующий максимальный уровень электронной проводимости на воздухе, был выбран для формирования токосъемного слоя, а $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – в качестве анода ТОТЭ. Разработка воздушного электрода включала оптимизацию условий предварительной обработки порошков, а также подбор толщины функциональных слоев и температуры их спекания.

ГЛАВА 4. МИКРОСТРУКТУРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

4.1. Микроструктура многослойных электродов

Систематическая микроструктурная оптимизация проведена для электродов, состоящих из подслоя GDC10, функционального слоя PSM0604 – GDC10 и токосъемного слоя LSM0604, последовательно нанесенных на поверхность твердого электролита 10Sc1YSZ. В качестве варьируемых параметров выбраны температуры предварительного отжига каждого компонента, используемого для приготовления паст трафаретной печати, а также температура спекания электрода. В некоторых случаях варьировали также толщину слоев путем дублирования количества нанесений. Таким образом, изготовлено и протестировано 18 образцов, однако ниже обсуждаются лишь наиболее репрезентативные примеры. В таблице 4.1 приведено краткое описание условий приготовления пяти отобранных образцов и толщины каждого составляющего слоя после спекания.

Таблица 4.1 – Условия изготовления и толщины слоев трехслойных электродов с функциональным слоем PSM0604–GDC и токосъемным слоем LSM0604.

№	Температура предварительного отжига порошка, К			Температура спекания электрода, К	Толщины слоев, мкм		
	PSM 0604	GDC10	LSM 0604		Защитный подслой	Функциональный	Токосъемный
1	1273	973	1473	1473	6	20	39
2	1473	973	1473	1473	5	21	35
3	1273	973	1373	1373	14*	22	65*
4	1473	1473	1373	1373	5	22	33
5	1473	973	1473	1373	4	20	38

* Для этих образцов использовали двойные слои.

Соответствующие микроструктуры показаны на рисунке 4.1. Во всех случаях сформирована гомогенная пористая морфология с хорошей связностью частиц. Электроды

обладали отличной адгезией к твердому электролиту и достаточной механической прочностью. Размер зерен увеличивался с ростом температуры отжига порошка и температуры спекания электрода. Первый параметр оказывал более сильное влияние. Пористость возрастала в последовательности: подслоя < функциональный слой < токосъемный слой.

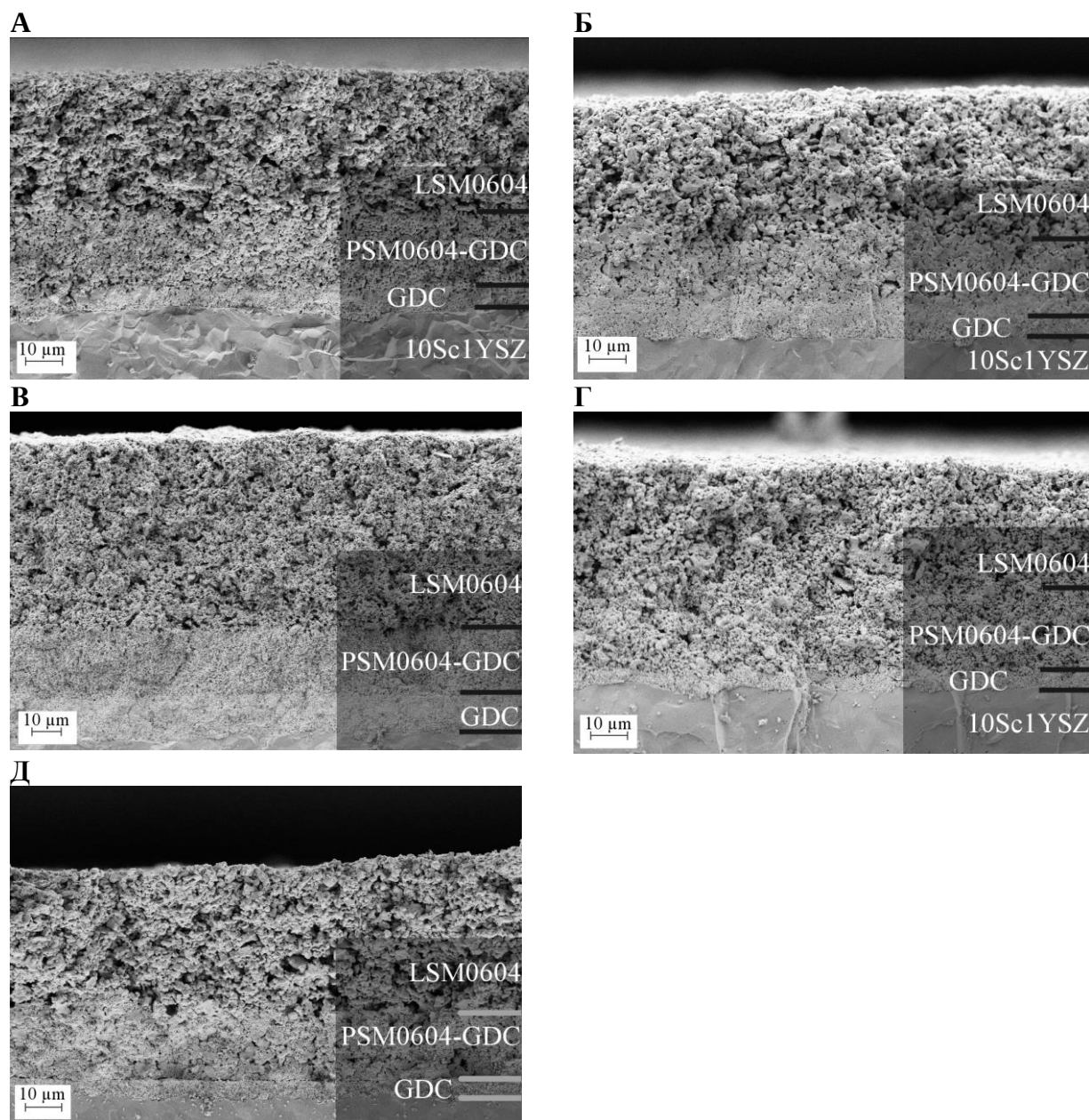


Рисунок 4.1 — СЭМ-микрографии, показывающие поперечные сечения слоев электрохимических ячеек с твердым электролитом 10Sc1YSZ, подслоем GDC10, функциональным слоем $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3 - \text{GDC10}$ и токосъемным слоем $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ для образцов 1 (А), 2 (Б), 3 (В), 4 (Г), 5 (Д) после испытаний (см. также таблицу 4.1).

4.2. Электрохимические характеристики электродов

После добавления к функциональному $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ – GDC10 слою электрода токосъемного слоя, изготовленного из укрупненного манганитного порошка, энергия активации для обратной величины поляризационного сопротивления возросла с 102 до 147 кДж/моль (таблица 3.5, рисунок 4.2). Следует отметить, что, за исключением дополнительного токосъемного слоя, эти два электрода были идентичны, т.е. изготовлены из порошков одинакового состава и размера зерна, и спечены при одной температуре. При 1123 К и умеренном анодном токе перенапряжения данных образцов были схожи. Однако поляризация трехслойного электрода становилась выше, чем у индивидуального слоя PSM0604 – GDC, при дальнейшем увеличении плотности тока.

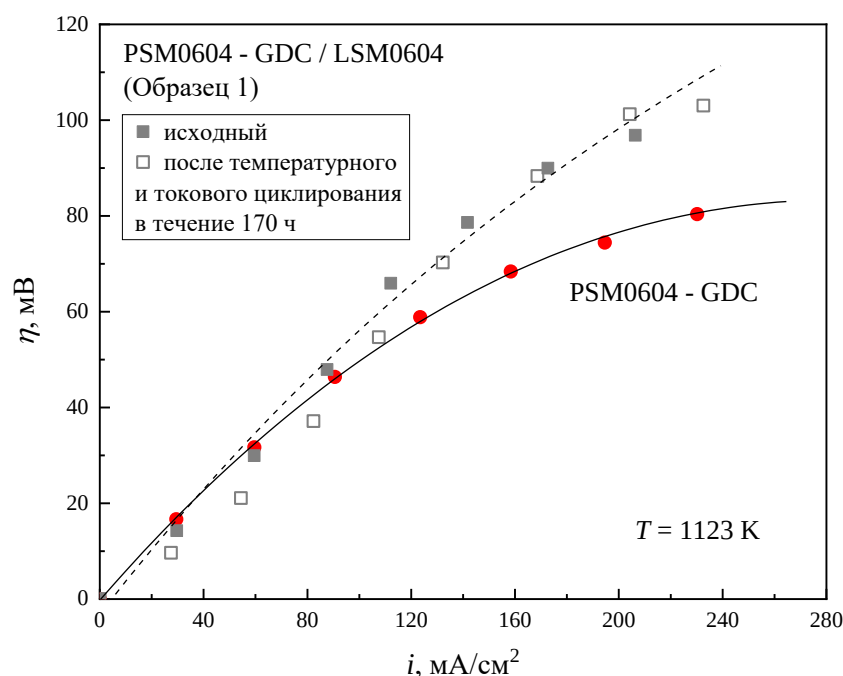


Рисунок 4.2 – Анодные поляризационные кривые электродов на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3$ – GDC10 при 1123 К, демонстрирующие воспроизводимость экспериментальных результатов после циклирования температуры и электрического тока, а также после изотермических длительных испытаний под анодным током.

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены зависимости катодного и анодного перенапряжений пористых воздушных электродов образцов 1 – 5 (таблица 4.1) от плотности тока. На рисунке 4.5 сопоставлены импедансные спектры, записанные при 1123 К в условиях разомкнутой цепи. Наихудшие характеристики получены для электрода, функциональный слой которого был изготовлен из мелких порошков, и спеченного при максимальной температуре 1473 К (образец 1). Такая комбинация условий дает наименьшую пористость.

При использовании укрупненного порошка манганита перенапряжения снизились. Например, анодное перенапряжение уменьшилось со 101 до 42 мВ (образец 2) при плотности тока 200 мА/см^2 и температуре 1123 К (рисунок 4.3). Дальнейшее улучшение характеристик (рисунок 4.4) достигнуто при снижении температуры спекания электрода до 1373 К (образцы 3–5). Более того, если температура спекания достаточно низка, для получения функционального и токосъемного слоев допустимо использование мелких субмикронных порошков (образцы 3 и 4 на рисунке 4.4), обеспечивая достаточную пористость. Наилучшие характеристики, однако, продемонстрированы для образца 5, где во всех электродных слоях использованы укрупненные манганитные порошки, а электрод спечен при 1373 К. Данный эффект был особенно выражен при анодной поляризации, когда пористость электрода становится определяющим фактором. Таким образом, при плотности тока 300 мА/см^2 и 1123 К анодное и катодное перенапряжения составили всего 16 и -21 мВ, соответственно (рисунок 4.4). Следует отдельно отметить, что температура предварительного отжига GDC, используемого в функциональном слое, не оказывала существенного влияния на характеристики электрода, поскольку порошок, отожженный при 1473 К, все же давал значительно более мелкие зерна ($<300 \text{ нм}$ после спекания) по сравнению с PSM0604 (рисунок 4.1Г). Толщина защитного подслоя GDC и токосъемного слоя также может варьироваться в разумных пределах при условии достаточной плотности первого и достаточной пористости второго. Толщину функционального слоя следует поддерживать на уровне 20 мкм.

Несмотря на то, что для образца 1 результаты хорошо воспроизводились после температурных и токовых циклирований (рисунок 4.3), ресурсные испытания при высокой анодной поляризации указывают на быструю деградацию (рисунок 4.6) вследствие чрезмерного уплотнения функционального слоя электрода (рисунок 4.1А). Во всех остальных случаях продемонстрирована стабильная работа не менее 170 ч; отдельные примеры показаны на рисунке 4.6. Результаты СЭМ образцов после электрохимических испытаний не выявили каких-либо признаков отслоения электрода (рисунок 4.1).

Деградация характеристик не превышала 1% за 100 ч для любого образца, использованного в данном исследовании, за исключением образца 1 (рисунок 4.6). Такое увеличение потенциала электрода может быть связано с незначительными микроструктурными изменениями в объеме электрода или на границе электрод/электролит, а также с деградацией твердого электролита [98, 99].

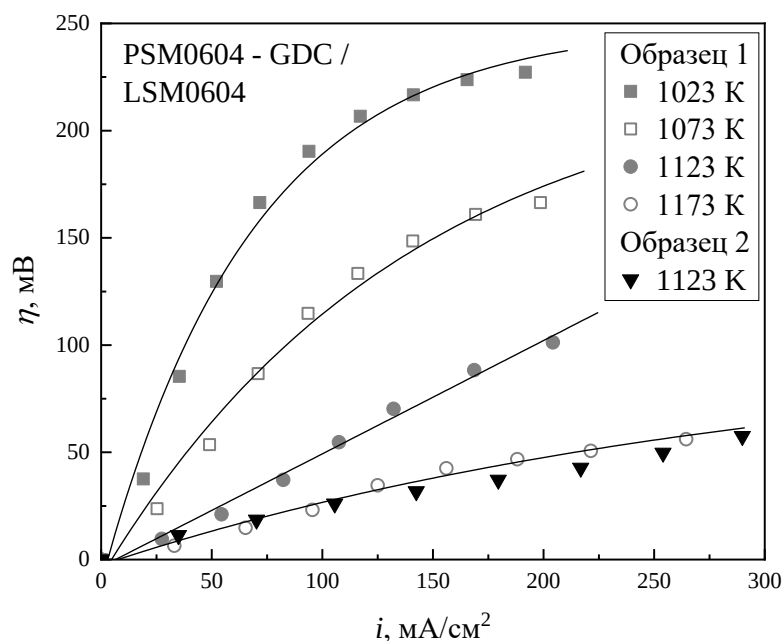


Рисунок 4.3 – Зависимости анодного перенапряжения пористого электрода $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3 - \text{GDC10} / (\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$, изготовленного из мелкодисперсного порошка PSM0604 (образец 1), от плотности тока на воздухе в диапазоне температур 1023–1173 К. Для сравнения приведены данные при 1123 К для аналогичного электрода, изготовленного из укрупненного порошка PSM0604 (образец 2).

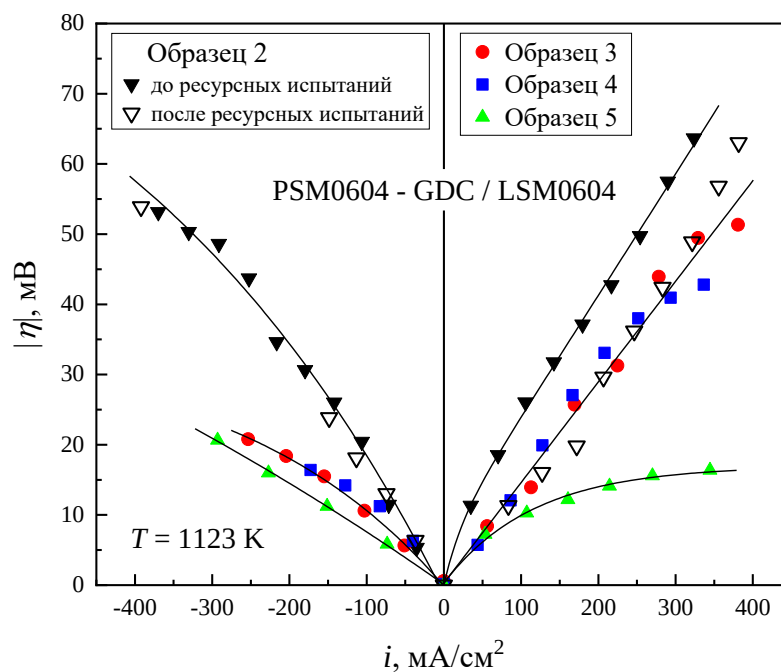


Рисунок 4.4 – Сравнение катодных и анодных поляризационных кривых электродов $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_3 - \text{GDC} / (\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (образцы 2–5) при 1123 К.

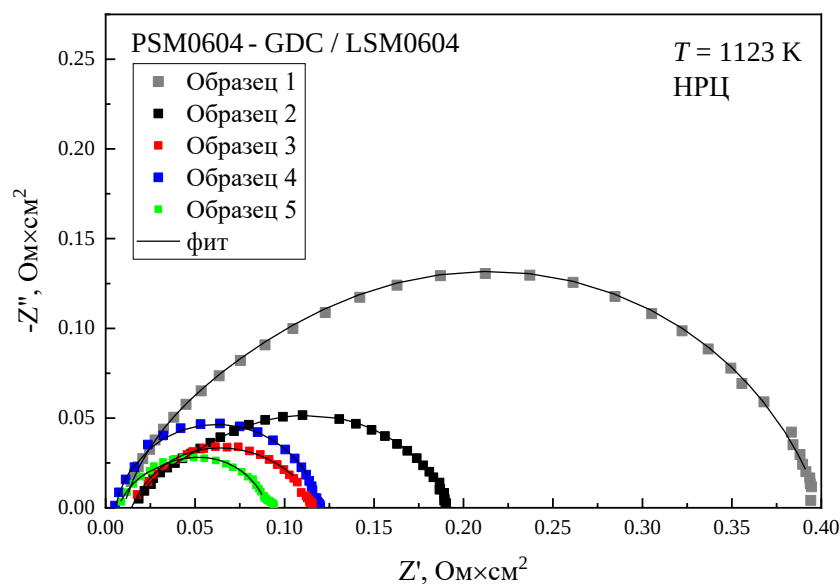


Рисунок 4.5 – Импедансные спектры электродов $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ – GDC10 / $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ (таблица 4.1) в условиях разомкнутой цепи на воздухе при 1123 К, скорректированные на омическое сопротивление. Сплошные линии соответствуют результатам регрессионного анализа.

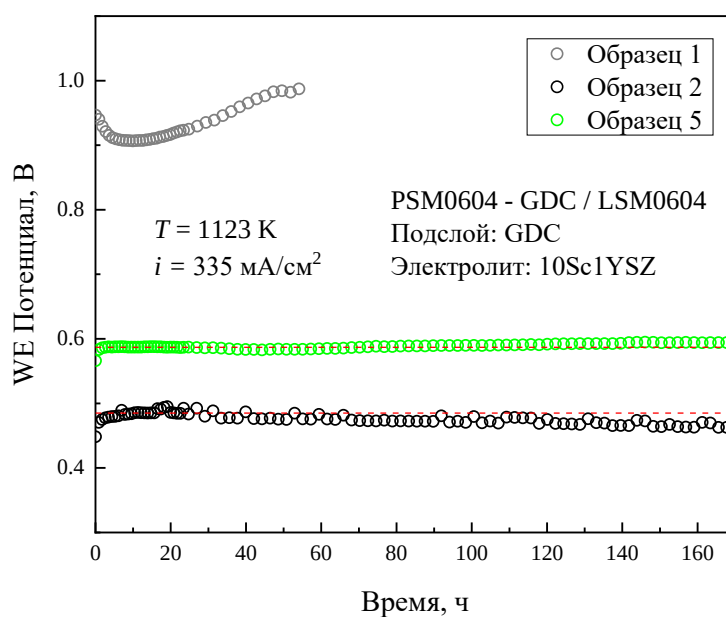


Рисунок 4.6 – Примеры временных зависимостей потенциала рабочего электрода PSM0604 – GDC10/LSM0604 относительно электрода сравнения при постоянной анодной плотности тока 335 мА/см² и температуре 1123 К.

Несмотря на спекание при 1473 К, для образца 2 отмечено небольшое уменьшение напряжения со временем (рисунок 4.6). Вероятнее всего, этот эффект связан с локальной морфологической перестройкой на границе электрод/электролит, приводящей к увеличению

зоны электрохимической реакции при сохранении структурной стабильности в целом. Соответственно, анодные поляризационные кривые, повторно измеренные после ресурсных испытаний, стали схожи с таковыми для образцов 3 и 4 (рисунок 4.6). Данное наблюдение вновь подтверждает, что предпочтительнее использовать исходные микронные порошки для получения электродных слоев, особенно если температура спекания не может быть снижена по тем или иным причинам. Напротив, формирование электродов ТОЭЛЭ с мелкодисперсной морфологией, в том числе методами инфильтрации или выделения металлической/оксидной фазы из перовскита (ex-solution), может снижать долговечность ячейки, несмотря на широкое распространение данных подходов в литературе [100–102].

4.3. Выводы по главе

- Морфология функционального слоя оказывает наиболее существенное влияние на характеристики воздушного электрода, при условии, что токосъемный слой обладает достаточной пористостью для обеспечения быстрой газовой диффузии, а защитный подслои – достаточной плотностью и толщиной для предотвращения химического взаимодействия между манганитным электродом и циркониевым твердым электролитом.
- Температура спекания электрода должна быть минимизирована, желательно до 1373 К. Использование укрупненных манганитных порошков с размером зерна около микрометра оказалось предпочтительнее материалов с наноразмерным зерном, тогда как влияние температуры предварительного отжига порошка GDC было незначительным.
- Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного многослойного электрода составили всего 16 и -21 мВ, соответственно, при плотности тока 300 мА/см² и температуре 1123 К. Данный электрод продемонстрировал стабильную работу даже при высоком анодном токе 335 мА/см² при 1123 К не менее 170 ч без признаков процессов отслоения электрода.

ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТ-ПОДДЕРЖИВАЮЩИХ ТОТЭ ПРОМЫШЛЕННОГО РАЗМЕРА

5.1. Исследование характеристик твердооксидных топливных элементов, работающих на водороде и модельных сбросных газах

На основе полученных данных по оптимизации микроструктурных параметров воздушных электродов были изготовлены и испытаны МЭБ промышленного размера с электродами из стандартных и новых материалов. Составы электродов и условия спекания представлены в таблице 2.1 (раздел 2.5.1). В режиме ТОТЭ все батареи с манганитными катодами и никельсодержащими анодами показывали сравнимые характеристики и стабильную работу на различных топливах.

На рисунке 5.1 представлены вольт-амперные кривые и плотности мощности разных сборок ТОТЭ из 2-х МЭБ, работающих на увлажненном водороде и модельных сбросных газах.

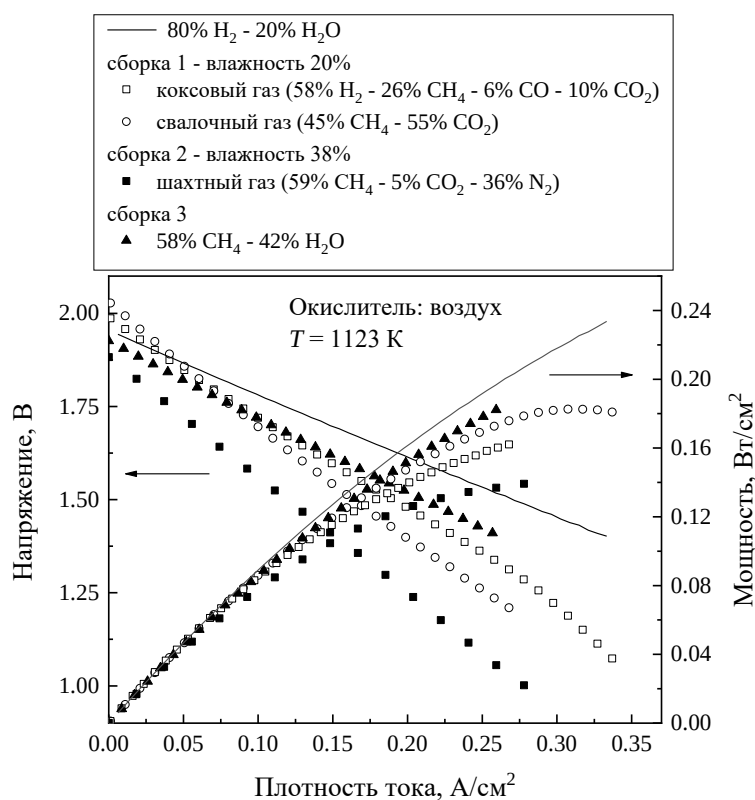


Рисунок 5.1 – Сравнение вольт-амперных характеристик и плотности мощности ТОТЭ, работающей при 1123 К на смеси 80% H_2 – 20% H_2O и на модельных сбросных газах (таблица 2.1, раздел 2.5.1).

Значения НРЦ соответствуют теоретическим расчетам. Характеристики ТОТЭ, полученные для метансодержащих топливных газов хуже, чем для водородного топлива, что хорошо согласуется с литературными данными (например, [79, 103] и ссылки в них). При плотности тока, равной 260 мА/см^2 , мощность для увлажненного модельного свалочного газа составляет приблизительно 173, для коксового – 160, для шахтного газа – 137, для 58% CH_4 –42% H_2O – 183, для H_2 – 197 мВт/см². При плотности тока выше 275 мА/см^2 потери напряжения, связанные с концентрационной поляризацией, становятся значительными. В случае водородного топлива, зависимость тока от напряжения остается линейной в экспериментальных условиях. Активационная поляризация также намного выше в случае модельных сбросных газов по отношению к водороду.

Результаты импедансной спектроскопии (рисунок 5.2) показали, что основные потери напряжения связаны с катодными процессами. Общее электродное поляризационное сопротивление практически не зависит от влажности топлива (рисунок 5.2Б).

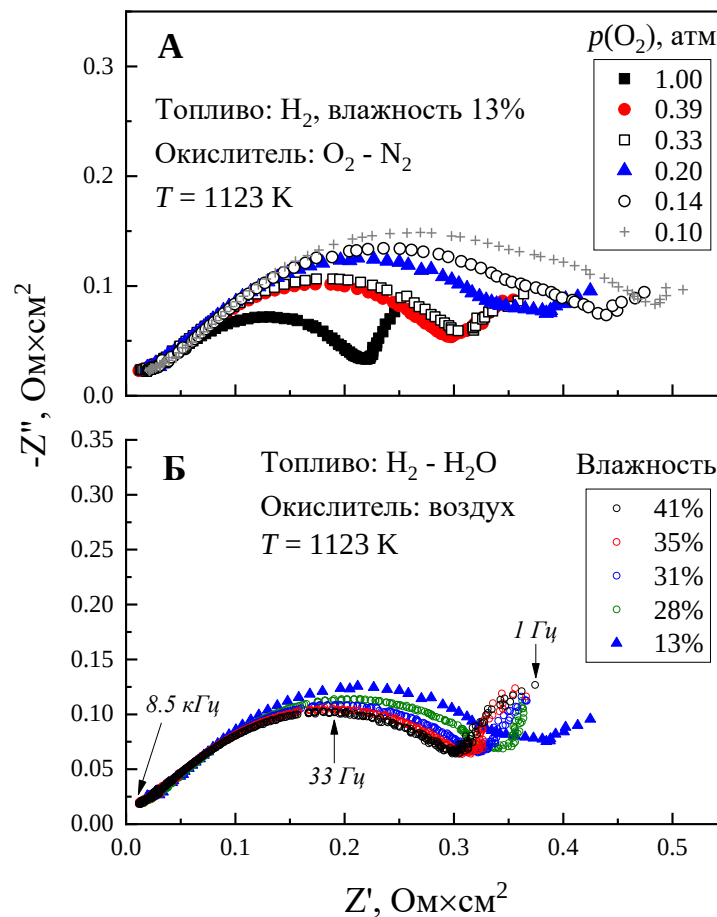


Рисунок 5.2 – Импедансные спектры в условиях НРЦ в расчете на один МЭБ после нормировки на площадь электрода и вычитания омического вклада. Измерения проводились с использованием увлажненного водорода в качестве топлива и переменного содержания кислорода в окислителе O_2 – N_2 (А), а также с использованием воздуха в качестве окислителя и переменного содержания H_2O в водородном топливе (Б).

Более того, разбавление водородного топлива или подача чистого СО не приводили к увеличению сопротивления электродов. Напротив, снижение парциального давления кислорода $p(\text{O}_2)$ в окислительной смеси, подаваемой на катоды, приводит к увеличению общего сопротивления поляризации и появлению дополнительного сигнала на средних частотах. (рисунок 5.2А). Эти эффекты сопровождаются снижением напряжения при фиксированных плотностях тока (рисунок 5.3А). При абсолютной влажности 13% и плотности тока 290 мА/см^2 удельная мощность достигает 206 и 237 мВт/см^2 , когда давление кислорода в поступающем окислительном газе составляет 0.2 и 1.0 атм, соответственно (рисунок 5.3А).

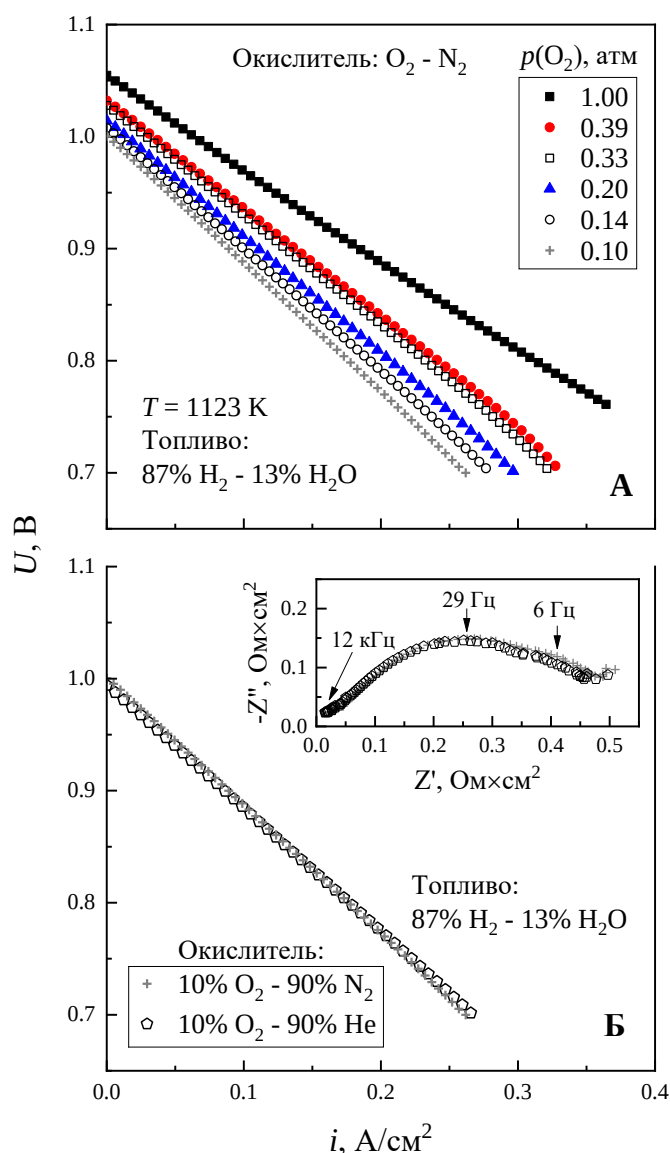


Рисунок 5.3 – Вольт-амперные характеристики при использовании $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ (поток водорода 2 л/мин) в качестве топлива и переменного парциального давления кислорода в окислителе $\text{O}_2\text{--N}_2$ (А) или при использовании газовых смесей $\text{O}_2\text{--N}_2$ и $\text{O}_2\text{--He}$ в качестве окислителя (Б), в расчете на один МЭБ при 1123 К. На вставке показано сравнение импедансных спектров, соответствующих подаче в катодную камеру газовых смесей $\text{O}_2\text{--N}_2$ и $\text{O}_2\text{--He}$.

Если исключить низкочастотную дугу, связанную с импедансом конверсии газа [104, 105], общее поляризационное сопротивление электрода пропорционально $p(\text{O}_2)^{-0.35}$ (рисунок 5.4). Аналогичные наклоны отмечались для электродов на основе манганитов лантана-стронция [106–108]. Парциальное давление кислорода на катоде влияет на процессы диффузии, а также на концентрацию дырочных носителей заряда и кислородных вакансий в материале электрода. В свою очередь, именно эти параметры определяют электронный и кислород-ионный транспорт, а также кинетику кислородного обмена. Следует отметить, что в окислительных условиях электрическая проводимость перовскитов $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ и $(\text{Pr,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ практически не зависит от $p(\text{O}_2)$ [109, 110], что исключает лимитирующую роль электронного транспорта в объеме катода для кинетики электрода. Сигнал на средних частотах, возрастающий при снижении $p(\text{O}_2)$ (рисунок 5.2), может быть связан с диссоциативной адсорбцией кислорода [107] или диффузионными процессами [108]. Высокочастотные дуги на импедансных спектрах можно отнести к переносу заряда в зоне электрохимической реакции [107, 108].

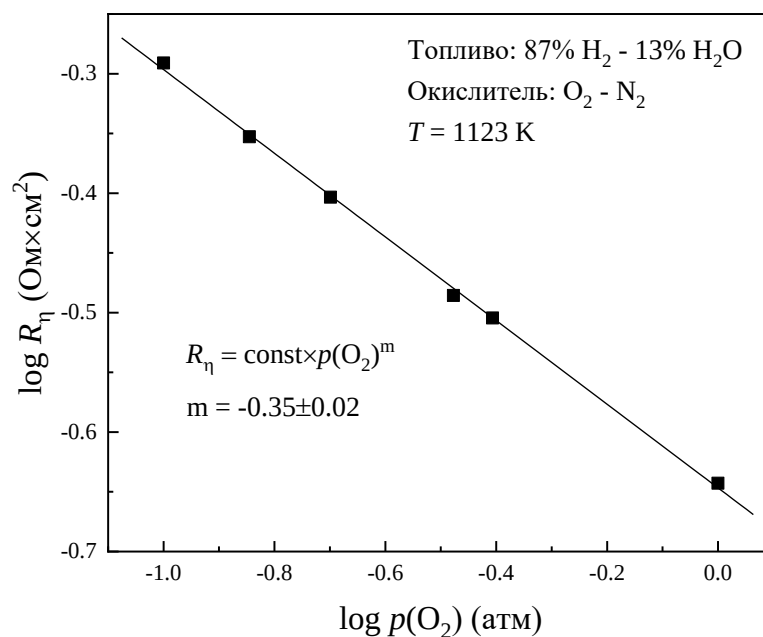


Рисунок 5.4 – Зависимость поляризационного сопротивления электрода от парциального давления кислорода в расчете на один МЭБ.

Чтобы оценить, зависит ли эта часть импедансных спектров от диффузии газа через пористые катодные слои, были собраны аналогичные экспериментальные данные для окислительных газовых смесей $\text{O}_2 - \text{He}$ и $\text{O}_2 - \text{N}_2$. Один из примеров представлен на рисунке 5.3Б. При 1123 К коэффициент диффузии кислорода в гелии ($5.51 \text{ см}^2/\text{с}$) в 3.6 раза превышает аналогичный показатель для азота ($1.54 \text{ см}^2/\text{с}$). [111]. Такое различие позволяет

отделить возможный вклад концентрационных потерь, обусловленных диффузией в газовой фазе, от других факторов. Влияние инертного компонента на работу батареи невелико, но постепенно возрастает с ростом плотности тока, что указывает на то, что лимитирующий эффект диффузии кислорода может становиться значимым. Это наблюдение согласуется с литературными данными [104–108], согласно которым импедансная дуга с максимальной частотой 1–10 Гц соответствует диффузионным процессам. В данном случае перенос газа в пористой среде состоит из бинарной диффузии и кнудсеновской диффузии, связанной со столкновениями со стенками пор. Последняя становится доминирующей, когда размер пор меньше длины свободного пробега молекул газа. Пористость функционального катодного слоя действительно может ограничивать скорость кнудсеновской диффузии, что объясняет умеренное влияние инертного компонента в окислительных газовых смесях. Каковы бы ни были микроскопические механизмы, катодная поляризация должна существенно влиять на общие рабочие характеристики батареи при использовании в качестве топлива как водорода, так и смеси $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$.

На рисунке 5.5А представлены временные зависимости для сборки ТОТЭ, работающей на модельных сбросных газах. За период времени, превышающий 360 ч, напряжение в ТОТЭ, работающем на модельном свалочном газе, снизилось примерно на 5%. Когда напряжение достигло 1.4 В, токовую нагрузку снизили до 10 А. В течение следующих 110 ч наблюдалось значительное снижение производительности. При использовании модельного коксового газа в качестве топлива напряжение также было ниже по сравнению с чистым водородом; однако в этом случае деградация происходит намного медленнее по сравнению со свалочным газом.

На рисунке 5.5Б показана зависимость напряжения от времени для батареи ТОТЭ, работающей на модельном шахтном газе. Напряжение ячейки было стабильным в течение первых 70 ч работы при постоянной токовой нагрузке 148 мА/см^2 , а при дальнейшем воздействии начало снижаться. После 113 ч работы напряжение стабилизировалось на ~3% ниже по сравнению с начальным уровнем. На рисунке сравниваются зависимости напряжения и мощности от тока, полученные на начальном этапе, через 70 ч и через 141 ч испытаний при плотности постоянного тока 148 мА/см^2 в 69%-ном увлажненном шахтном газе. Снижение производительности ТОТЭ, особенно выраженное при высоких плотностях тока, может свидетельствовать о необратимых изменениях на границе анод/биполярная пластина, связанных с локальным окислением металлических токовых коллекторов или никеля в зоне входа батареи из-за чрезмерно высокой влажности топлива. При влажности топлива 38–57% была получена стабильная работа. Максимальная плотность мощности 157 мВт/см^2 была достигнута для увлажненного на 38% модельного шахтного газа при температуре 1173 К

и плотности тока 284 мА/см^2 . После снижения влажности до 31% наблюдалась быстрая деградация характеристик ТОТЭ, сопровождаемые увеличением омического и поляризационного вкладов, что может быть результатом осаждения углерода на поверхности анода.

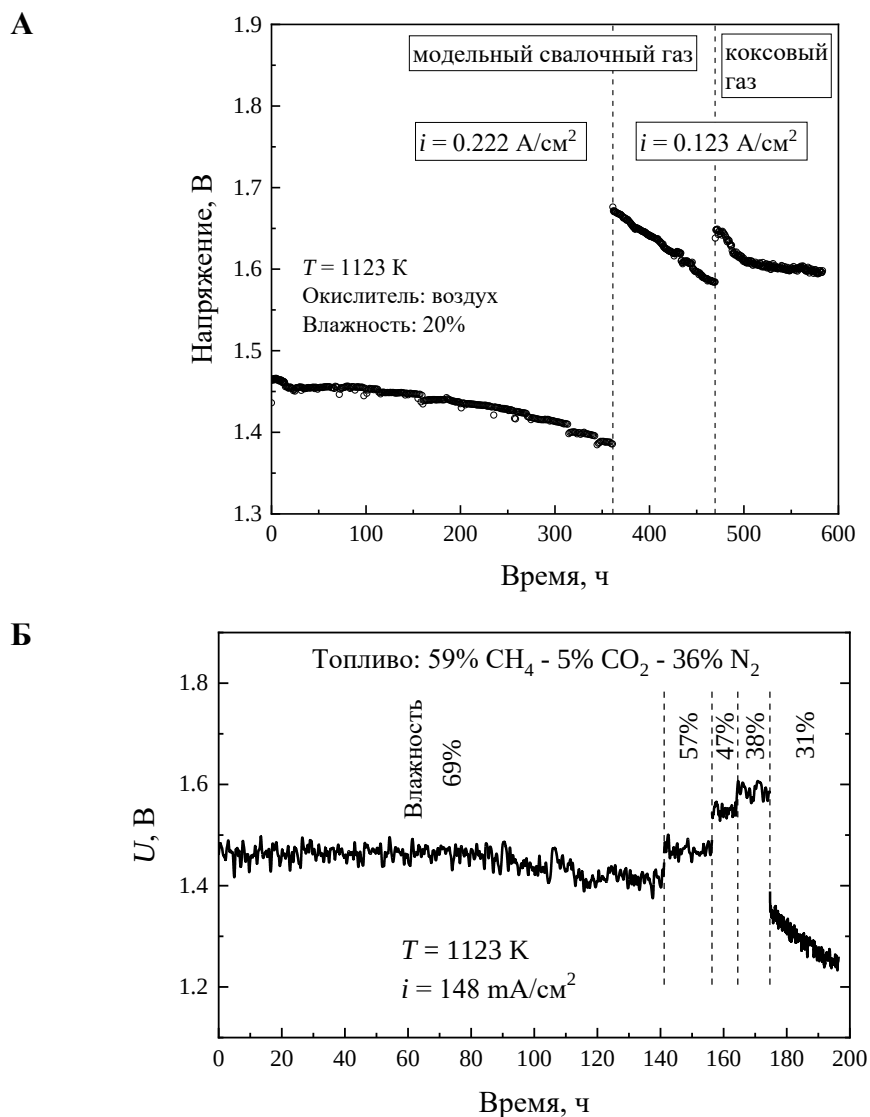


Рисунок 5.5 – Временная зависимость напряжения для батареи ТОТЭ, работающей
 А – на модельном свалочном газе (45% CH_4 – 55% CO_2) и коксовом газе (58% H_2 – 26% CH_4 – 6% CO – 10% CO_2);
 Б – на модельном шахтном газе (59% CH_4 – 5% CO_2 – 36% N_2) при температуре 1123 К.

Таким образом, данные процессы деградации связаны исключительно с никельсодержащим анодом ТОТЭ, а не с манганитным катодом. Это подтверждается результатами СЭМ (рисунок 5.6), согласно которым после работы на модельных сбросных газах не наблюдается значительных изменений микроструктуры МЭБ.

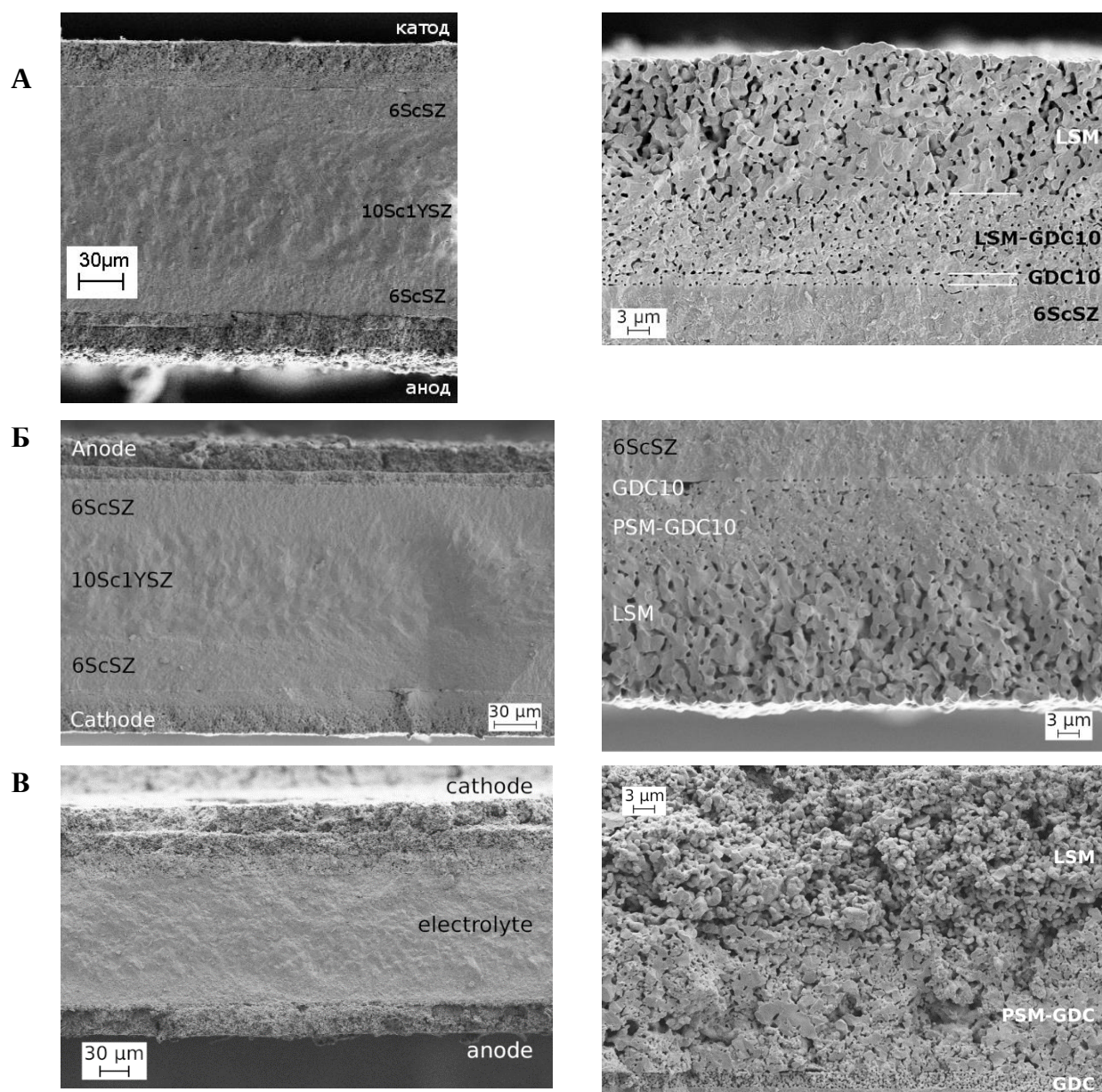


Рисунок 5.6 – СЭМ-микрографии поперечного сечения МЭБ после испытаний 1 сборки (А), 2 сборки (Б), 3 сборки (В) (таблица 2.1, раздел 2.5.1).

5.2. Работа ТОТЭ с альтернативным анодным материалом из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ на топливах, содержащих CH_4 и H_2S

5.2.1. Характеристики батареи при использовании увлажненного водорода

Для оценки электрохимических характеристик электродов из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, после получения данных на модельных электрохимических ячейках (пункт 3.2), были протестированы ТОТЭ промышленного масштаба (сборка 4, таблица 2.1, раздел 2.5.1) в условиях, соответствующих стабильности перовскитной фазы.

На рисунке 5.7А представлены импедансные спектры, записанные в условиях НРЦ при абсолютной влажности 12.5% и температуре 1123 К после выдержки в атмосфере H_2 с различной влажностью. При поддержании постоянного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ разбавление азотом не вызывало изменений в рабочих характеристиках батареи ТОТЭ. Однако при увеличении содержания водяного пара по отношению к водороду поляризационное сопротивление резко снижалось. Соответственно, рабочие характеристики батареи под нагрузкой также значительно улучшались (рисунок 5.7Б). При 1123 К и рабочем напряжении 0.6 В удельная мощность увеличилась на 85% после выдержки в потоке 70% H_2 – 30% H_2O , достигнув 98 мВт/см².

Влияние увлажнения водорода на характеристики металлических электродов давно известно [112] и хорошо описано в литературе [113, 114]. В частности, было установлено, что обратное сопротивление высокочастотного сигнала импедансного спектра практически не зависит от $p(\text{H}_2)$ и пропорционально $p(\text{H}_2\text{O})^m$ ($m = 0.5\text{--}0.7$) [112], по крайней мере, до тех пор, пока не начинают проявляться эффекты разбавления топлива и окисления электрода. Влияние воды на каталитические свойства анода было изучено в работе [114], где предполагалось образование гидроксильных групп на поверхности электролита. В случае анода ТОТЭ, изготовленного из оксида со смешанной ионно-электронной проводимостью, поверхностное взаимодействие материала электрода с H_2O также может играть важную роль в кинетике реакции окисления водорода.

В литературе [115–117] показано, что суммарная реакция восстановления кислорода на катодах из $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ускоряется при увлажнении окислителя. При 623 К коэффициент поверхностного обмена кислорода из воды оказался выше, чем для молекулярного кислорода, причем последний дополнительно снижался в присутствии воды [117]. Несмотря на то, что увлажнение O_2 способствовало кратковременной инкорпорации кислорода в плотный катод из $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$, рентгенофотоэлектронный анализ выявил прогрессирующую перегруппировку поверхностных катионов [116], что, возможно, было связано с образованием гидроксидных соединений. Сообщалось, что $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ стабилен в атмосферах, содержащих H_2O , при 1073 К, но при более низких температурах реагирует с водой с образованием гидроксида стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ [118].

Результаты исследований релаксации электрической проводимости [92] показали, что присутствие H_2O в H_2 может значительно увеличить коэффициенты кислородного обмена для $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. На основе расчетов по теории функционала плотности и термодинамического моделирования авторы работы [92] связывают этот эффект с изменением химического потенциала электронов при изменении

приповерхностного значения δ и усилением взаимодействия атомов Н с гидратированными поверхностями перовскита. При 1073 К минимальное поляризационное сопротивление анода из $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдалось для водородного топлива, содержащего 5–10% H_2O [92].

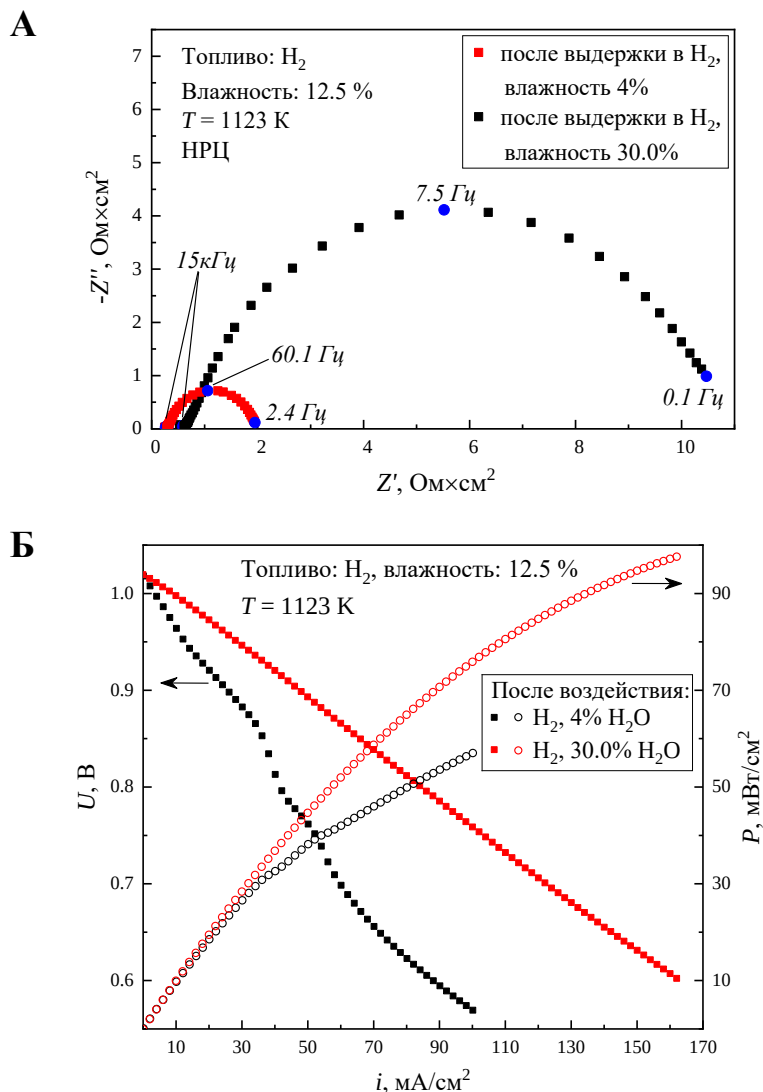


Рисунок 5.7 – Импедансные спектры в условиях НРЦ (А) и зависимости напряжения (в расчете на один МЭБ) и удельной мощности от тока (Б) батареи ТОТЭ, полученные при 1123 К в потоке водорода (0.4 нл/мин, абсолютная влажность 12.5%) после выдержки в атмосфере H_2 с различной влажностью в течение 6–8 ч при той же температуре.

Следует отметить, что в настоящее время ощущается нехватка систематических исследований влияния содержания водяного пара на характеристики анодов из материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью, что приводит к отсутствию единого мнения в литературе. Кроме того, данные, полученные для ячеек «пуговичного» типа, могут иметь ограниченную применимость для реальных полноразмерных ТОТЭ. Каковы бы ни были микроскопические механизмы участия H_2O в реакции окисления водорода, увлажнение

топлива оказывает радикальное влияние на рабочие характеристики ТОТЭ, что делает материалы на основе $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ потенциально перспективными в качестве катодов твердооксидных электролизеров.

5.2.2. Работа батареи ТОТЭ на топливах, содержащих CH_4 и H_2S

На рисунке 5.8 представлены временные зависимости напряжения на один МЭБ в различных условиях. При переключении атмосферы с водорода на метан рабочие характеристики незначительно ухудшились. При добавлении 10 ppm сероводорода напряжение не деградировало со временем. Однако при добавлении 50 ppm сероводорода произошло значительное ухудшение характеристик.

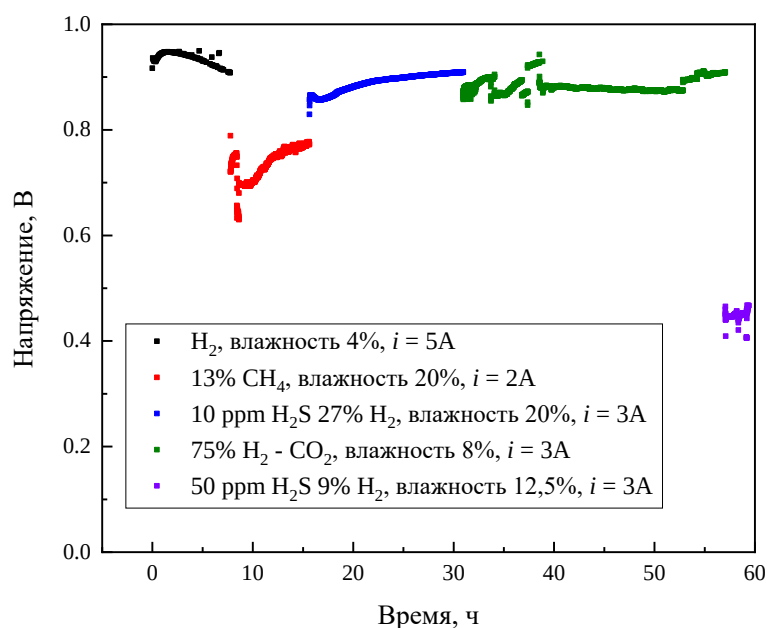


Рисунок 5.8 – Временные зависимости напряжения на 1 МЭБ в различных условиях.

На рис. 5.9 представлены вольт-амперные характеристики и удельные мощности батареи ТОТЭ до и после выдержки в потоке водорода, содержащего 50 ppm H_2S . Разница в напряжении разомкнутой цепи объясняется наличием метана во второй топливной смеси и согласуется с данными по кинетике конверсии метана. Параллельный ход ВАХ говорит о том, что способность к окислению водорода не подвержена влиянию даже таких больших концентраций H_2S . Однако после добавления H_2S к метансодержащим топливным смесям конверсия метана ухудшалась со временем из-за отложения серы на поверхности анода. Это подтверждается импедансными спектрами, показанными на рисунке 5.10. Данный процесс носит полностью обратимый характер. Так, при пропускании тока в 3 А в потоке топливной смеси 89% H_2 – 11% CH_4 , увлажненной на 12.5%, напряжение на 1 МЭБ

восстановилось до 0.93 В, а после 18-часовой выдержки под тем же током в 25% H_2 , была достигнута мощность в 98 мВт/см² при плотности тока в 160 мА/см² (рисунок 5.9).

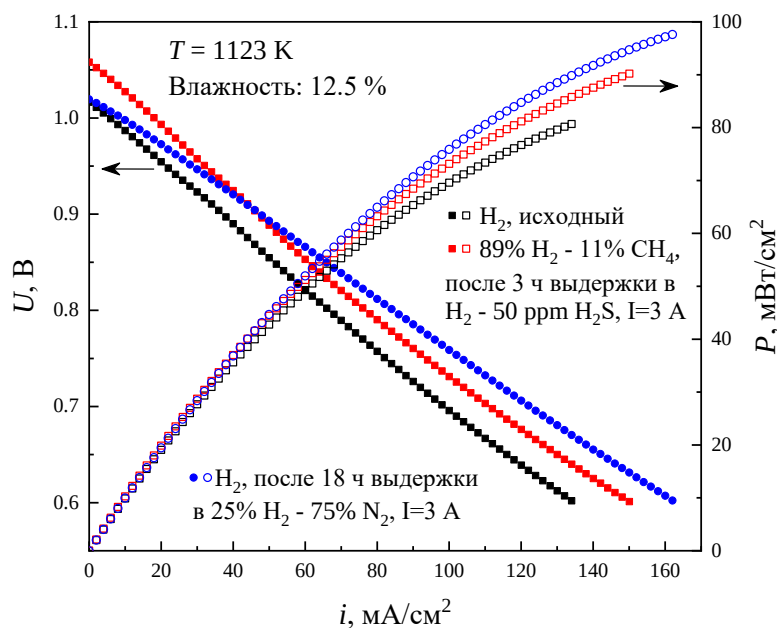


Рисунок 5.9 – Сравнение вольт-амперных и мощностных характеристик на один МЭБ батареи ТОТЭ, работающей при 1123 К на увлажненном чистом H_2 до и после отравления 50 ppm H_2S , и после последующей выдержки в увлажненном 25% H_2 . Во всех случаях влажность топлива составляла 12.5%.

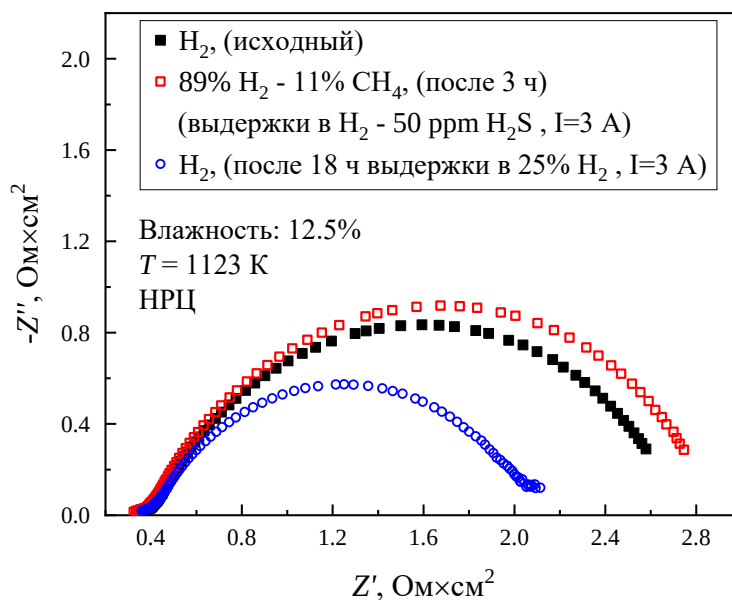


Рисунок 5.10 – Импедансные спектры, снятые на увлажненном чистом H_2 до и после отравления 50 ppm H_2S , и после последующей выдержки в увлажненном 25% H_2 .

5.3. Выводы по главе

Экспериментально доказана возможность работы ТОТЭ на газовых смесях, моделирующих свалочные и сбросные газы, без стадии внешнего парового риформинга. Во всех испытанных режимах на аноде обеспечивается полная конверсия метана. Тем не менее, производительность батареи на указанных сбросных газах уступает работе на чистом водороде, что обусловлено повышенными омическими потерями и поляризацией электродов. Сборка с оптимизированным альтернативным катодом продемонстрировала максимальную удельную плотность мощности 183 мВт/см^2 при рабочем напряжении 0.7 В на 1 МЭБ и температуре 1123 К и стабильную работу свыше 200 ч. Этот результат подтверждает эффективность оптимизации электрода.

В режиме ТОТЭ все сборки с манганитными катодами и никельсодержащими анодами демонстрировали сопоставимые характеристики и стабильность при работе на различных видах топлива, при этом основные потери напряжения обусловлены катодными процессами. Однако длительные испытания выявили постепенную деградацию, которая протекает медленнее при использовании модельного коксового газа по сравнению со свалочным. Установлено, что данная деградация связана исключительно с никельсодержащим анодом.

На следующем этапе была изготовлена и протестирована батарея ТОТЭ с анодом из альтернативного материала $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ при работе на модельных топливных смесях, содержащих метан и сероводород. Сравнительный анализ импедансных спектров и вольт-амперных характеристик позволил оценить влияние состава топлива на эффективность конверсии метана. Несмотря на образование углерода и серы на поверхности анода, эти процессы носят обратимый характер. После выдержки в увлажненном водороде под токовой нагрузкой характеристики ТОТЭ полностью восстанавливаются до исходных значений.

Электрохимическая активность электрода из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ возрастает при повышении влажности топливного газа, что подтверждает перспективность данного материала для использования в качестве катода ТОЭЛЭ. При 1123 К и рабочем напряжении 0.6 В на 1 МЭБ удельная мощность батареи ТОТЭ увеличилась на 85% после выдержки в потоке 70% H_2 – 30% H_2O , достигнув 98 мВт/см^2 . После длительных испытаний ТОТЭ не было выявлено каких-либо заметных изменений в микроструктуре электродов.

ГЛАВА 6. ИСПЫТАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО РАЗМЕРА

Поскольку воздушный электрод на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ показал стабильные характеристики под высокой анодной поляризацией без каких-либо признаков микроструктурной деградации, данный материал был выбран для изготовления функционального слоя анода ТОЭЛЭ промышленного размера (сборка 5, таблица 2.1, раздел 2.5.1).

6.1. Характеристики батареи

На рисунке 6.1 представлены вольт-амперные характеристики батареи, состоящей из четырех МЭБ планарной геометрии на несущем электролите после термического циклирования.

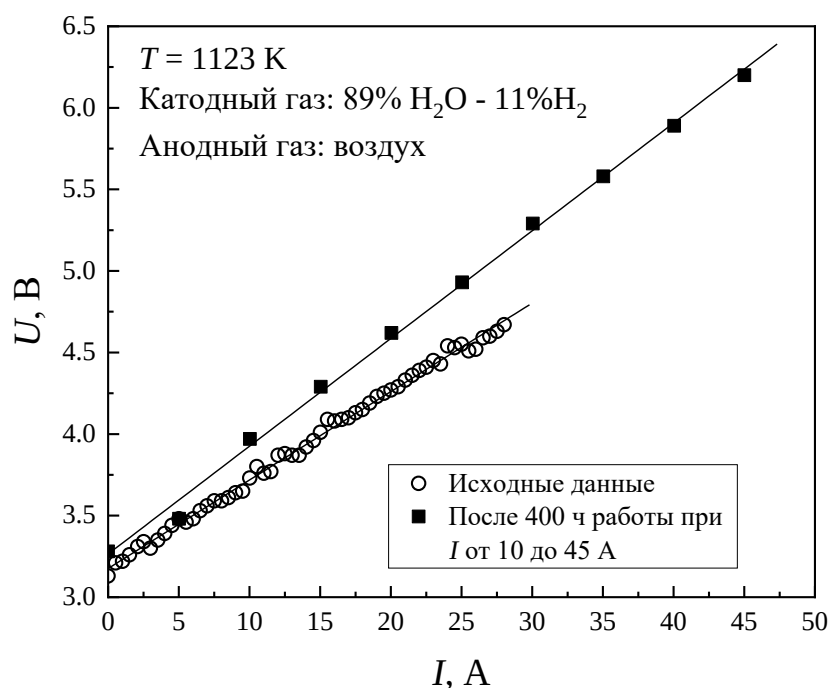


Рисунок 6.1 – Вольтамперные характеристики батареи ТОЭЛЭ при температуре 1123 К до и после 400-часовых испытаний под токовой нагрузкой. На катод подавали газовую смесь состава 89% H₂O – 11% H₂.

Эти зависимости практически линейны, что свидетельствует о возможности работы в широком диапазоне прикладываемых токов.

Следует отдельно отметить, что подача сухого водорода на вход контролировалась регулятором потока газа-носителя; расход газа на выходе контролировался после сушильного блока. Поскольку потоки газов на входе и выходе измеряли для сухого газа, общее увеличение газового потока соответствовало водороду, производимому ТОЭлЭ. Скорость генерации водорода рассчитывалась по формуле:

$$V(H_2) = Q_i - Q_0, \quad (6.1)$$

где Q_i – объемный расход при заданной токовой нагрузке, а Q_0 – объемный расход в условиях НРЦ. Удельное энергопотребление (ΔP) для производства водорода может быть найдено как:

$$\Delta P = (U \cdot I) / V(H_2) \quad (6.2)$$

Важным параметром любого процесса электролиза является фарадеевская эффективность (Φ) – отношение экспериментальной скорости производства к ее теоретическому значению, полученному из закона Фарадея ($V(F)$):

$$\Phi = V(H_2) / V(F), \quad (6.3)$$

$$\text{где } V(F) = (M \cdot I) / (n \cdot F \cdot \rho) \quad (6.4)$$

M – молярная масса водорода,

n – число электронов,

F – постоянная Фарадея,

ρ – плотность водорода в нормальных условиях.

Полученные результаты представлены в таблице 6.1. Фарадеевская эффективность имеет тенденцию к непрерывному росту с увеличением плотности тока и достигает >90% при токах ≥ 28 А, в то время как энергопотребление стабилизируется на уровне 3.1 кВт·ч/нм³. Такое поведение может быть связано с неполной герметичностью системы, которая позволяет эффективно получать водород только при достаточно высоких токах. Однако, чрезмерно высокие плотности тока могут вызывать ускоренную деградацию ячеек, что отражается в росте энергопотребления при токах свыше 30 А (таблица 6.1).

Таблица 6.1. – Скорости генерации водорода, фарадеевская эффективность и энергопотребление при производстве водорода в батарее ТООЭ.

I, A	U, В	V(H ₂), нмл/мин	Φ, %	ΔP, кВт·ч/нм ³
10	3.8	141.7	50.8	4.5
15	4.1	283.3	67.7	3.6
20	4.3	425.0	76.2	3.4
25	4.6	566.7	81.2	3.4
28	4.7	716.7	91.7	3.1
30	5	801.9	95.8	3.1
35	5.5	939.4	96.2	3.4
40	5.7	1082.5	97.0	3.5
45	6.1	1205.3	96.0	3.8

6.2. Деградация характеристик при высоких плотностях тока

Краткосрочные ресурсные испытания батареи ТООЭ проводили под токовыми нагрузками, равными 30, 35 и 40 А (рисунок 6.2). В этих условиях была выявлена существенная деградация характеристик батареи.

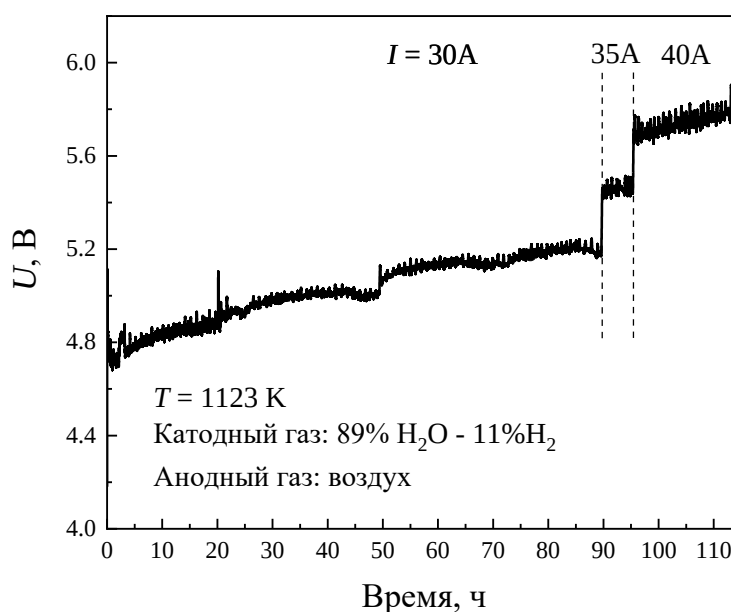


Рисунок 6.2 – Ресурсные испытания батареи ТООЭ при постоянных токах 30 А, 35 А и 40 А.

Например, при токе в 30 А, пропускаемом в течение 90 ч, напряжение выросло на 9%. Аналогичная скорость деградации наблюдалась при токовой нагрузке 40 А. Однако, зависимость тока от напряжения остается линейной (рисунок 6.1). Поскольку фарадеевская эффективность практически не изменяется, данный эффект связан с ростом омического сопротивления.

Анализ микроструктуры МЭБ после испытаний в режиме электролиза пара в течение 330 ч при токовых нагрузках 10–45 А выявил фасетирование зерен электролита вблизи границы анод/электролит (рисунок 6.3А) и многочисленные нанопоры, сформированные на межзеренных границах (рисунок 6.3Б). Подобные явления задокументированы в литературе для ТОЭлЭ, работающих при высоких плотностях тока/высоких электродных перенапряжениях (выше 200 мВ [119]), и могут быть обусловлены выделением кислорода на границах зерен, приводящим к образованию пор и межзеренных трещин [119–121]. Данный процесс возможен только при возникновении электронной проводимости в циркониевой керамике. Микроструктурная деградация приводит к неуклонному возрастанию электрического сопротивления и повышению хрупкости мембраны твердого электролита, что в конечном итоге может привести к разрушению ячейки.

В то же время для электродов микроструктурных изменений не наблюдалось. Более того, при разборке батареи не было обнаружено отслоения анода (рисунок 6.4 (А и В)). Противоположное поведение наблюдалось для батареи, с анодом на основе $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$, где именно отслоение воздушного электрода стало причиной разрушения ТОЭлЭ.

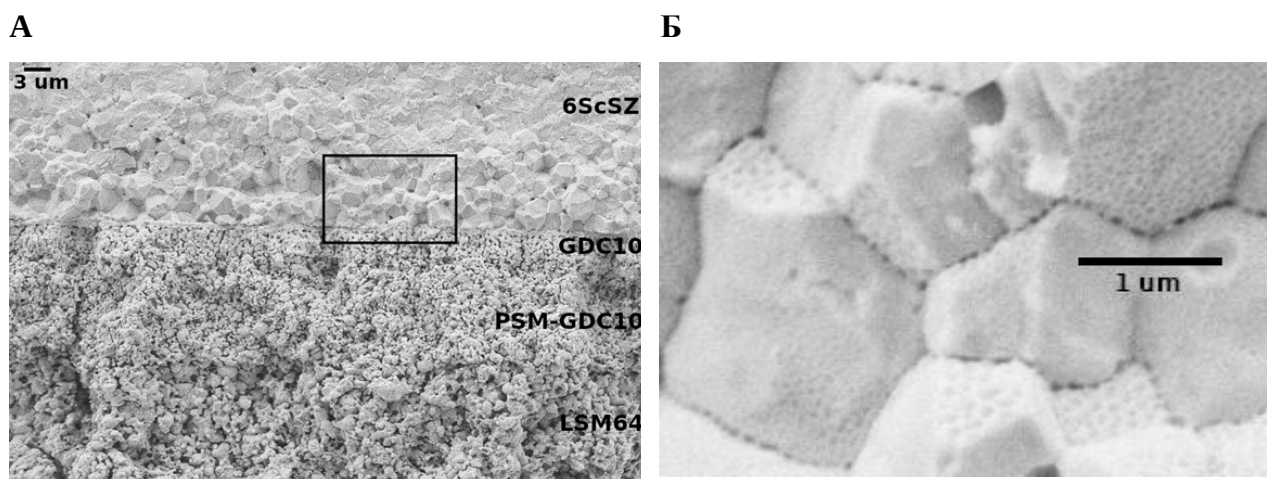


Рисунок 6.3 – СЭМ-изображения скола мембранно-электродного блока (сторона анода) после испытаний в режиме электролиза водяного пара в течение 400 ч под токовой нагрузкой 10–45 А. Участок, обозначенный прямоугольником на изображении (А), показан на изображении (Б) при большем увеличении.

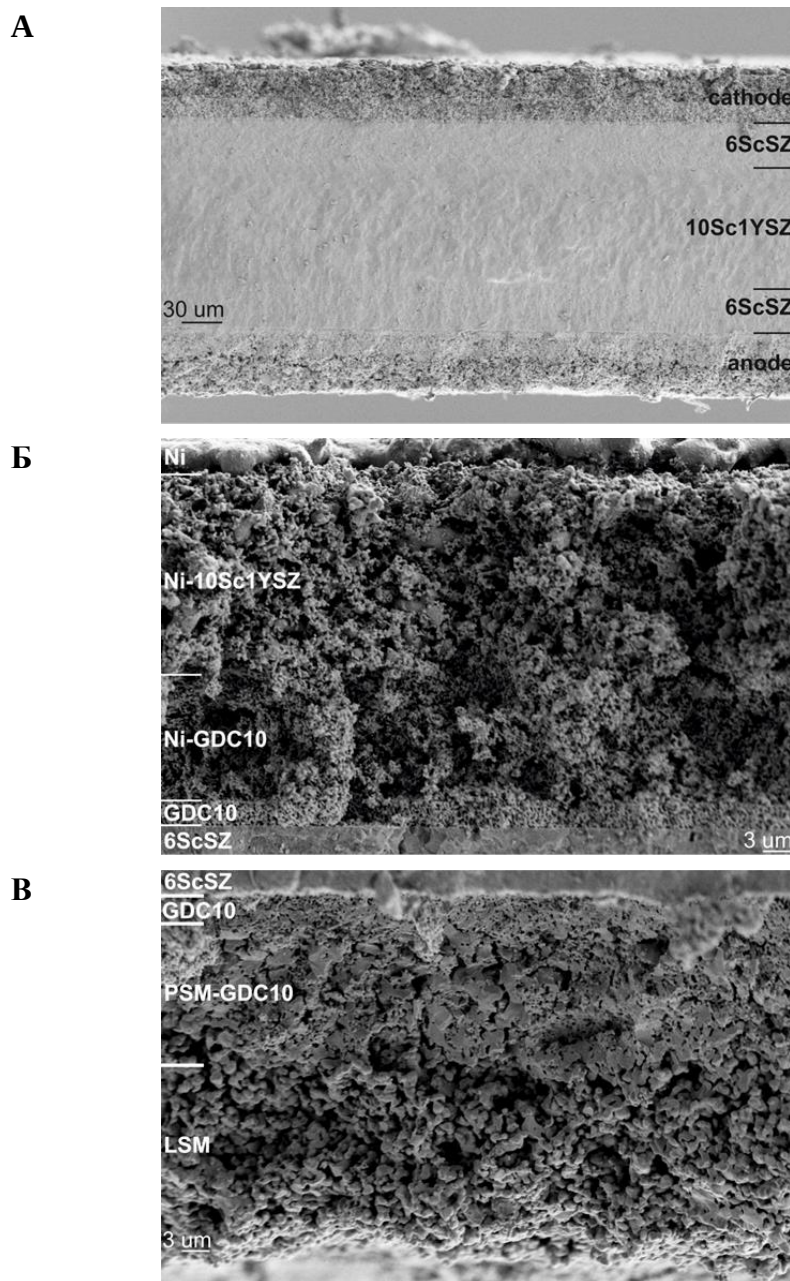


Рисунок 6.4 – СЭМ-изображения поперечных сечений слома мембранно-электродного блока ТОЭлЭ после испытаний: общий вид (А), сторона катода (Б) и сторона анода (В).

6.3. Выводы по главе

Были изготовлены ТОЭлЭ на несущем электролите размером 100×100 мм с анодом на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ с оптимизированной микроструктурой и активной площадью 90×90 мм². Четыре таких МЭБ были собраны в малую батарею и протестированы в режиме электролиза водяного пара при 1123 К.

Батарея ТОЭлЭ показала линейные вольт-амперные характеристики в широком диапазоне токов (10-45 А). Фарадеевская эффективность достигает >90% при токах ≥ 28 А, а удельное энергопотребление стабилизируется на уровне ~ 3.1 кВт·ч/нм³ Н₂.

Длительные испытания при высоких плотностях тока (30-40 А) выявили постепенную деградацию характеристик, связанную с увеличением омического сопротивления электролита, а не с деградацией электродов. Микроструктурный анализ после 400 ч работы показал фасетирование зерен электролита и образование нанопор вблизи границы анод/электролит. Данный процесс обусловлен выделением кислорода на границах зерен при высоких электродных перенапряжениях и появлением электронной проводимости в циркониевой керамике, что приводит к росту сопротивления и повышению хрупкости мембраны.

Воздушный электрод на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ продемонстрировал стабильные характеристики без признаков микроструктурной деградации или отслоения, что подтверждает его преимущество перед традиционными катодами на основе LSM. Основным фактором, ограничивающим долговечность системы при высоких токовых нагрузках, является деградация твердого электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однофазные Fe- и Mn-содержащие материалы общих составов $(Ln,A)FeO_{3-\delta}$, $(Ln,A)(Fe,Mo)O_{3-\delta}$ и $(Ln,A)_{1-x}MnO_{3-\delta}$ (Ln и A – редкоземельный и щелочноземельный элементы, соответственно) с перовскитоподобной структурой синтезированы глицин-нитратным и цитрат-нитратным методами. Исследованы их термодинамическая устойчивость и химическое взаимодействие с конструкционными материалами ТОО. Определены термические коэффициенты линейного расширения и общая электропроводность керамики из полученных оксидов. Электрохимическая активность пористых электродных слоев исследована трехэлектродным методом.

Показано, что ТКЛР исследованных ферритов в высокотемпературной области достигают значений $(18-21) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что ограничивает их термомеханическую совместимость с твердыми электролитами. Поскольку уровень электронного транспорта $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ на воздухе является относительно низким (11–47 См/см при 1073 К), соответствующие электроды характеризуются высокими поляризационными сопротивлениями и перенапряжениями. При этом установлено, что анодная поляризация значительно ниже катодной, поэтому данные материалы представляют интерес для применения в качестве анодов ТООЭ. В качестве перспективного анодного материала ТООЭ был выбран $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, для которого в условиях, близких к фазовой границе, анодное перенапряжение пористого электродного слоя составляет 160 мВ при плотности тока 140 mA/cm^2 и температуре 1123 К.

Установлено, что манганиты термомеханически совместимы с твердыми электролитами и демонстрируют высокую электронную проводимость на воздухе ($>100 \text{ См/см}$), возрастающую с увеличением содержания стронция. На основе полученных электродных характеристик, в качестве оптимального материала для изготовления функционального слоя воздушного электрода ТООЭ выбран композит $(Pr_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta} - Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$. $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}MnO_{3-\delta}$, показывающий максимальный уровень электропроводности на воздухе, выбран для формирования токосъемного слоя. Рабочие характеристики электрода в основном определялись морфологией функционального слоя, где использование укрупненных порошков манганита с микронным размером зерна является предпочтительным по сравнению с наноструктурированными материалами. Температура спекания электрода должна быть минимально возможной при сохранении достаточной механической прочности. Анодное и катодное перенапряжения оптимизированного многослойного электрода составили 16 и -21 мВ, соответственно, при плотности тока 300 mA/cm^2 и 1123 К. Этот электрод

продemonстрировал стабильную работу при анодном токе 335 мА/см^2 не менее 170 ч без признаков деградации.

Собраны и испытаны четыре батареи ТОТЭ, состоящие из двух мембранно-электродных блоков планарной геометрии на несущем электролите размером $10 \times 10 \text{ см}^2$. В батареях использовались как стандартные электродные материалы, так и альтернативные составы на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Испытания батареи ТОТЭ с оксидным анодом из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ на CH_4 - и H_2S -содержащих топливах показали, что осаждение углерода и серы носит обратимый характер. Значительное снижение поляризационного сопротивления при повышении влажности топлива делает данный материал перспективным для практического использования в качестве катода ТОЭЛЭ. Характеристики, полученные для батарей ТОТЭ с воздушным электродом из $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$ сопоставимы или превосходят показатели для стандартного LSM. Экспериментально доказана возможность работы батарей ТОТЭ на газовых смесях, моделирующих свалочный и сбросные газы, напрямую без внешнего парового риформинга. Максимальная удельная мощность достигла 183 мВт/см^2 при рабочем напряжении на один МЭБ 0.7 В при 1123 К.

Проведена оценка производительности батареи ТОЭЛЭ с многослойными анодами на основе $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$. Для этого были изготовлены четыре мембранно-электродных блока промышленного размера $10 \times 10 \text{ см}^2$, собраны в батарею и испытаны в режиме высокотемпературного электролиза водяного пара при 1123 К. Получены зависимости скорости генерации водорода, фарадеевской эффективности и удельного энергопотребления, которое составило приблизительно $3 \text{ кВт} \cdot \text{ч/нм}^3$. Ресурсные испытания, проведенные при плотности тока $\geq 370 \text{ мА/см}^2$, и последующие микроскопические исследования показали, что деградация характеристик связана с микроструктурными изменениями в керамике твердого электролита. Воздушные электроды продемонстрировали высокую электрохимическую активность как в режиме топливного элемента, так и в режиме электролиза, без каких-либо признаков отслоения от мембраны электролита.

На основании полученных в диссертационной работе результатов в дальнейшем планируется провести исследования работы ТОТЭ на реальных свалочных и сбросных промышленных газах в качестве топлива. Успешные испытания батареи ТОТЭ с оксидным анодом из $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ позволят создать ТОЭЛЭ, где на катод может подаваться водяной пар с пониженным содержанием защитного газа-носителя, предотвращающего окисление электрода.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

TOTЭ	твёрдооксидный топливный элемент
TOЭлЭ	твёрдооксидный электролизный элемент
МЭБ	мембранно-электродный блок
КПД	коэффициент полезного действия
НРЦ	напряжение разомкнутой цепи
ТБО	твёрдые бытовые отходы
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ЭДРС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТКЛР	термический коэффициент линейного расширения, K^{-1}
σ	удельная электропроводность, См/см
R	универсальная газовая постоянная
F	постоянная Фарадея
T	абсолютная температура
R_{Ω}	омическое сопротивление, Ом
$R_{пол}$	поляризационное сопротивление, Ом·см ²
E_a	энергия активации, кДж/моль
η	перенапряжение, В
Φ	эффективность по току (фарадеевская эффективность), %
d	плотность, г/см ³
$p(O_2)$	парциальное давление кислорода, атм
δ	кислородная нестехиометрия
об.%/мас.%/ мол.%	объемные / массовые / мольные проценты
ppm	частей на миллион (10^{-6})
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$
GDC/GDC10	$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta} / Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$
YSZ	Y_2O_3 -стабилизированный ZrO_2

PSM0604	$(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$
PSM0802	$(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$
LSM0604	$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{MnO}_{3-\delta}$
LSM0802	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$
10Sc1CeSZ	10 мол.% Sc_2O_3 - и 1 мол.% CeO_2 -стабилизированный ZrO_2
10Sc1YSZ	10 мол.% Sc_2O_3 - и 1 мол.% Y_2O_3 -стабилизированный ZrO_2
6ScSZ	6 мол.% Sc_2O_3 -стабилизированный ZrO_2

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность и искреннюю признательность моему научному руководителю, кандидату химических наук Ципис Екатерине Викторовне за постановку задачи, чуткое научное руководство, плодотворные дискуссии и терпение на всех этапах подготовки диссертации.

Искренне признательна всему коллективу лаборатории спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН за дружескую атмосферу, профессиональную поддержку и помощь в работе.

С теплотой вспоминаю Воронежский государственный технический университет, где для меня открылся путь в науку и были достигнуты первые профессиональные успехи. Благодарю сотрудников лаборатории физики твердого тела ВГТУ за поддержку на начальном этапе моего научного пути, в особенности кандидата физико-математических наук Александра Викторовича Костюченко и инженера-исследователя Максима Александровича Каширина.

Особую благодарность хочу выразить своей семье за поддержку, терпение, помощь и веру в меня на всех этапах обучения и работы над диссертацией. Спасибо вам за любовь и понимание. Также благодарю своих друзей, которые всегда были рядом, поддерживали меня и помогали не терять оптимизм в процессе написания работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Current market status of solid oxide hydrogen technology: From starting materials to system level / K. Ruiz, X. Judez, M. Fantova [et al.] // *Energy Reports*. – 2026. – Vol. 15. – Art. no. 109091.
- [2] Mermelstein, J. Development and demonstration of a novel reversible SOFC system for utility and micro grid energy storage / J. Mermelstein, O. Posdziech // *Fuel Cells*. – 2017. – Vol. 17, No. 4. – P. 562–570.
- [3] Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis / A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow [et al.] // *Science*. – 2020. – Vol. 370, No. 6513. – Art. no. eaba6118.
- [4] Waste gas utilization potential for solid oxide fuel cells: A brief review / E. V. Tsipis, D. A. Agarkov, Yu. A. Borisov [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 188. – Art. no. 113880.
- [5] Cigolotti, V. Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems / V. Cigolotti, M. Genovese, P. Fragiaco // *Energies*. – 2021. – Vol. 14, No. 16. – Art. no. 4963.
- [6] Results of continuous 200kW SOFC power generation using biomethane gas from a brewery's wastewater treatment process / K. Kawamura, S. Taniguchi, T. Nomura [et al.] // *ECS Transactions*. – 2023. – Vol. 111, No. 6. – P. 257–262.
- [7] Results from an industrial size biogas-fed SOFC plant (the DEMOSOFC project) / M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No. 11. – P. 5449–5464.
- [8] Adler, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes / S. B. Adler // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4791–4843.
- [9] Hussain, S. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte / S. Hussain, Y. Li // *Energy Transitions*. – 2020. – Vol. 4. – P. 113–126.

- [10] Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / S. P. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, No. 24. – P. 6799–6833.
- [11] Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 12, No. 11. – P. 1367–1391.
- [12] Conditions for stable operation of solid oxide electrolysis cells: oxygen electrode effects / B.-K. Park, Q. Zhang, P. W. Voorhees, S. Barnett // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – Vol. 12, No. 10. – P. 3053–3062.
- [13] Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2015. – Vol. 72. – P. 141–337.
- [14] Huang, K. Solid Oxide Fuel Cell Technology : Principles, Performance and Operations / K. Huang, J. B. Goodenough. – Amsterdam : Elsevier, 2009. – 340 p. – ISBN 9781845696511.
- [15] Degradation mechanisms of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 28–35.
- [16] Zha, S. Poisoning of solid oxide fuel cell anodes by sulfur compounds / S. Zha, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 164, No. 1. – P. 193–198.
- [17] Redox cycling of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells / J. Malzbender, L. G. J. de Haart, S. Baumann [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 193, No. 1. – P. 415–420.
- [18] Rasi, S. Trace compounds of biogas from different biogas production plants / S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala // *Energy*. – 2007. – Vol. 32, No. 8. – P. 1375–1380.
- [19] Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints / S. A. Saadabadi, A. Thallam Thattai, L. Fan [et al.] // *Renewable Energy*. – 2019. – Vol. 134. – P. 194–214.
- [20] The Global Methane Budget 2000–2017 / M. Saunois, A. Martinez, B. Poulter [et al.] // *Earth System Science Data*. – 2020. – Vol. 12, No. 2. – P. 1561–1623.

- [21] Hydrogen energy in Russia – industrial waste gases utilization potential / S. Kiseleva, A. Tarasenko, V. Shakun [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1960. – Art. no. 012010.
- [22] Solid oxide fuel cells' prospects for landfill gas utilization in Russia / D. A. Agarkov, S. I. Bredikhin, S. V. Kiseleva [et al.] // Thermal Engineering. – 2023. – Vol. 70, No. 1. – P. 72–78.
- [23] Tsipis, E. V. Utilization of landfill and industrial waste gases in solid oxide fuel cells: challenges and perspectives / E. V. Tsipis, D. A. Agarkov, V. V. Kharton // Sustainable Development of Renewable Energy. – Cambridge, MA : Academic Press, 2026. – Vol. 2. – Ch. 18. – P. 529–584.
- [24] What a Waste: Trends in solid waste management [Электронный ресурс] / World Bank. – URL: <https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/> (дата обращения: 19.06.2026).
- [25] Власкин, М. С. Воздействие на окружающую среду при обращении с ТКО / М. С. Власкин, А. В. Григоренко // Твёрдые бытовые отходы. – 2018. – № 9. – С. 2–8.
- [26] Coal mine methane in Russia. Capturing the safety and environmental benefits [Электронный ресурс] / International Energy Agency. – Paris : IEA, 2009. – URL: <https://www.iea.org/reports/coal-mine-methane-in-russia> (дата обращения: 19.06.2026).
- [27] Global coal mine tracker [Электронный ресурс] / Global Energy Monitor. – URL: <https://globalenergymonitor.org/projects/global-coal-mine-tracker/> (дата обращения: 19.06.2026).
- [28] Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production / N. Kholod, M. Evans, R. C. Pilcher [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 256. – Art. no. 120489.
- [29] Utilization prospects for coal mine methane (CMM) in Kuzbass / O. Tailakov, D. Zastrelov, V. Tailakov [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2017. – Vol. 15. – Art. no. 02002.
- [30] Overview and outlook on utilization technologies of low-concentration coal mine methane / X. Wang, F. Zhou, Y. Ling [et al.] // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35. – P. 15398–15423.
- [31] Yang, Y. Ironmaking / Y. Yang, K. Raipala, L. Holappa // Treatise on Process Metallurgy. – Amsterdam : Elsevier, 2014. – Vol. 3. – P. 2–88.

- [32] Hydrogen recovery from coke oven gas. Comparative analysis of technical alternatives / G. Moral, R. Ortiz-Imedio, A. Ortiz [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – Vol. 61, No. 18. – P. 6106–6124.
- [33] Techno-economic evaluation of the integrated polygeneration system of methanol, power and heat production from coke oven gas / S. Kim, M. Kim, Y. T. Kim [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 182. – P. 240–250.
- [34] Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants / A. Lanzini, H. Madi, V. Chiodo [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – Vol. 61. – P. 150–188.
- [35] Papurello, D. Biogas cleaning: trace compounds removal with model validation / D. Papurello, S. Silvestri, A. Lanzini // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 210. – P. 80–92.
- [36] Life cycle assessment (LCA) of biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) plant / E. Rillo, M. Gandiglio, A. Lanzini [et al.] // *Energy*. – 2017. – Vol. 126. – P. 585–602.
- [37] Gandiglio, M. Techno-economic analysis of a solid oxide fuel cell installation in a biogas plant / M. Gandiglio, D. Drago, M. Santarelli // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 101. – P. 1002–1009.
- [38] Techno-economic assessment of biogas-fed CHP hybrid systems in a real wastewater treatment plant / M. Mosayebnezhad, A. S. Mehr, M. Gandiglio [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 129. – P. 1263–1280.
- [39] Techno-economic assessment of biogas-fed solid oxide fuel cell combined heat and power system at industrial scale / S. Giarola, O. Forte, A. Lanzini [et al.] // *Applied Energy*. – 2018. – Vol. 211. – P. 689–704.
- [40] Papadimas, D. D. Fuel quality issues with biogas energy – An economic analysis for a stationary fuel cell system / D. D. Papadimas, S. Ahmed, R. Kumar // *Energy*. – 2012. – Vol. 44, No. 1. – P. 257–277.
- [41] Biogas use in high temperature fuel cells: enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal / L. Barelli, G. Bidini, N. de Arespacochaga [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, No. 15. – P. 10341–10353.

- [42] Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons / R. Sitthikhankaew, D. Chadwick, S. Assabumrungrat [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 124. – P. 249–257.
- [43] Isik-Gulsac, I. Investigation of impregnated activated carbon properties used in hydrogen sulfide fine removal / I. Isik-Gulsac // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 33, No. 4. – P. 1021–1030.
- [44] Carbon recovery and re-utilization (CRR) from the exhaust of a SOFC / M. Santarelli, L. Briesemeister, M. Gandiglio [et al.] // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Vol. 18. – P. 206–221.
- [45] Design and balance of plant of a demonstration plant with a SOFC fed by biogas / M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli [et al.] // *ASME 2013 11th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Microfabrication*. – New York : ASME, 2013. – Vol. 11. – P. 1–14.
- [46] Stability and coking of direct-methane solid oxide fuel cells / M. Pillai, Y. Lin, H. Zhu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, No. 1. – P. 271–279.
- [47] Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation / J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, No. 29. – P. 15072–15084.
- [48] Hydrogen electrolyser technologies and their modelling / A. Z. Arsad, M. A. Hannan, A. Q. Al-Shetwi [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, No. 72. – P. 27841–27869.
- [49] International Energy Agency (IEA). Global Hydrogen Review 2022 [Электронный ресурс]. – Paris : IEA, 2022. – URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022> (дата обращения: 19.06.2026).
- [50] Energy and exergy analysis of Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) working as a CO₂ mitigation device / J. P. Stempien, O. L. Ding, Q. Sun, S. H. Chan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, No. 19. – P. 14518–14527.
- [51] Progress in SOEC development activities at Haldor Topsøe / R. Küngas, P. Blennow, T. Heiredal-Clausen [et al.] // *ECS Transactions*. – 2019. – Vol. 91, No. 1. – P. 215–223.

- [52] High temperature electrolysis in Ni-YSZ cathodes: degradation mechanisms / S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, No. 3. – P. F351–F359.
- [53] Graves, C. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability / C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen // Energy & Environmental Science. – 2011. – Vol. 4, No. 10. – P. 4106–4115.
- [54] Ebbesen, S. D. High temperature co-electrolysis of CO₂ and H₂O on Ni/YSZ cathodes / S. D. Ebbesen, C. Graves, M. B. Mogensen // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – Vol. 159, No. 9. – P. F1697–F1703.
- [55] High temperature CO₂ electrolysis on Ni-YSZ cathodes / M. A. Laguna-Bercero, R. Knibbe, J. A. Kilner, S. J. Skinner // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, No. 12. – P. B1459–B1465.
- [56] Bidrawn, F. CO₂ electrolysis on Ni-YSZ cathodes in solid oxide electrochemical cells / F. Bidrawn, G. Kim, A. Manthiram // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157, No. 12. – P. B1643–B1648.
- [57] Zhou, Y. Functional grading design of solid oxide fuel cell anodes: Insights from fabrication to operation simulations / Y. Zhou, N. Shikazono // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 520. – Art. no. 165908.
- [58] Solid oxide fuel cell stack with enhanced performance utilizing a porous Ag coating layer / M.-C. Kim, D. Yuldashev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 71. – P. 797–809.
- [59] Optimizing cathode contact layer thickness for enhanced efficiency in SOFC stacks / Z. Tian, Y. Zhang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 598. – Art. no. 234130.
- [60] Numerical investigation of the effect of functional layer thickness on SOFC performance / Y. Zhang [et al.] // International Journal of Sustainable Energy. – 2024. – Vol. 43, No. 1. – Art. no. 2303671.
- [61] A comprehensive study on effective triple-phase boundary density / M. Ni [et al.] // Energy Science & Engineering. – 2024. – Vol. 12, No. 7. – P. 2651–2665.

- [62] Enhanced performance of solid oxide fuel cells using highly conductive GDC buffer layer / S. Park [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2024. – Vol. 611. – Art. no. 234782.
- [63] Jones, F. G. E. Avoidance of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation on co-sintering the $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ -YSZ system / F. G. E. Jones, P. Connor, J. T. S. Irvine // *ECS Proceedings*. – 2005. – Vol. 2005-07. – P. 1571–1577.
- [64] O'Hayre, R. *Fuel Cell Fundamentals* / R. O'Hayre, Y. S. Chueh, F. B. Prinz. – 3rd ed. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2016. – 352 p. – ISBN 978-1-119-17968-3.
- [65] Istomin, S. Ya. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for IT-SOFCs / S. Ya. Istomin, E. V. Antipov // *Russian Chemical Review*. – 2013. – Vol. 82, No. 7. – P. 686–700.
- [66] Degradation of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells / A. Kromp, S. Dierickx, E. Ivers-Tiffée [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 238. – P. 432–442.
- [67] Schefold, J. Nickel coarsening in SOFC anodes / J. Schefold, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 315. – P. 145–154.
- [68] Long-term degradation of SOFC / E. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 241. – P. 214–224.
- [69] Schefold, J. Long-term degradation of SOFC stacks / J. Schefold, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 392. – P. 135–145.
- [70] Modelling of SOFC degradation / A. Nakajo, J. Kuebler, A. Faes [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 247. – P. 948–964.
- [71] Doped PrMnO_3 perovskite oxide as a new cathode of SOFCs / T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1995. – Vol. 142, No. 5. – P. 1519–1523.
- [72] Properties of nonstoichiometric $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ as the cathodes of SOFCs / X. Huang, J. Liu, Z. Lu [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 130, No. 3-4. – P. 195–201.
- [73] Effect of A-site deficiency on the electrochemical performance of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells / G. Chen, Y. Gao, Y. Luo [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, No. 1. – P. 1304–1309.

- [74] Kim, J.-H. $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as Cathodes for IT-SOFCs / J.-H. Kim, A. Manthiram // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, No. 10. – P. A1864–A1870.
- [75] Layered Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / D. Ding, Z. Li, S. Y. Lai [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2014. – Vol. 4, No. 7. – Art. no. 1301704.
- [76] Zhu, Y. Double perovskite oxides as cathode materials for solid oxide fuel cells / Y. Zhu, W. Zhou, Z. Shao // Chemical Society Reviews. – 2021. – Vol. 50. – P. 4326–4354.
- [77] Ruddlesden–Popper Phase Oxides as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / J. Hwang, G. M. Rupp, Y. Lee [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2020. – Vol. 10. – Art. no. 2000615.
- [78] An operando SERS study of carbon deposition on solid oxide fuel cell anodes / X. Li, M. Liu, J.-P. Lee [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – P. 21112–21119.
- [79] Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected examples / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15, No. 6. – P. 1007–1040.
- [80] In situ exsolution of metal nanoparticles from perovskite oxides / D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller [et al.] // Nature. – 2013. – Vol. 496. – P. 220–224.
- [81] Mixed ionic-electronic conductivity and phase transitions in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ / V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 138, No. 3-4. – P. 187–203.
- [82] $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Mo})\text{O}_3$ perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells / S. P. Silva, V. V. Kharton, E. N. Naumovich [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 160, No. 1-2. – P. 213–223.
- [83] $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a symmetrical electrode for solid oxide fuel cells / C. Zhu, A. He, L. Li, J. Li [et al.] // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 284. – P. 26–33.
- [84] Patrakeev, M. V. Defect structure and properties of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) / M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – Vol. 178, No. 4. – P. 1205–1212.

- [85] Structural Features and High-temperature transport in $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ / O. V. Merkulov, A. A. Markov, M. V. Patrakeev [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 258. – P. 447–452.
- [86] Transport and Electrochemical Properties of $\text{SrFe}(\text{Al},\text{Mo})\text{O}_{3-\delta}$ / V. A. Kolotygin, E. V. Tsipis, A. A. Markov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54, No. 6. – P. 514–526.
- [87] $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou, F. Wang, F. Chen, C. Xia // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, No. 19. – P. 6331–6335.
- [88] Layered perovskite $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a high-performance cathode for solid oxide fuel cells / Y. Chen, W. Zhou, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 268. – P. 597–604.
- [89] Murray, E. P. Effects of A-site cation deficiency on the properties of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ / E. P. Murray, M. J. Sever, S. A. Barnett // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 148, No. 1-2. – P. 27–34.
- [90] A-site deficient $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Q. Liu, X. Dong, G. Xiao, F. Zhao, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, No. 17. – P. 5599–5604.
- [91] Kostogloudis, G. Ch. Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides / G. Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 126, No. 1-2. – P. 143–151.
- [92] Positive Effects of H_2O on the Hydrogen Oxidation Reaction on $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ -Based Perovskite Anodes for Solid Oxide Fuel Cells / H. Qi, Y.-L. Lee, T. Yang [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, No. 10. – P. 5567–5578.
- [93] Wolf, S. E. Electrochemical performance and durability of high-temperature solid oxide electrolysis cells with SFM and SFM-GDC fuel electrodes for hydrogen and syngas production / S. E. Wolf, V. Vibhu, P. K. Chakraborty [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2025. – Vol. 13. – P. 34565–34584.
- [94] Wang, Z. Direct CH_4 fuel cell using $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ as an anode material / Z. Wang, Y. Tian, Y. Li // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, No. 15. – P. 6104–6109.

- [95] Enhanced coking resistance of Ni cermet anodes for solid oxide fuel cells based on methane on-cell reforming by a redox-stable double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ / H. Chang [et al.] // International Journal of Energy Research. – 2019. – Vol. 43, No. 7. – P. 2527–2537.
- [96] $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as a regenerative anode for solid oxide fuel cells / Q. Liu [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, No. 22. – P. 9148–9153.
- [97] Kharton, V. V. Oxygen Nonstoichiometry, Mixed Conductivity, and Mössbauer Spectra of $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Ln = La–Sm, A = Sr, Ba): Effects of Cation Size / V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, M. V. Patrakeev [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20, No. 20. – P. 6457–6467.
- [98] Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ / J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 129, No. 1-4. – P. 163–177.
- [99] Defect chemistry of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ / J. Nowotny, M. Rekas // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81, No. 1. – P. 67–80.
- [100] A critical review of the nano-structured electrodes of solid oxide cells / S. He, Y. Zou, K. Chen [et al.] // Chemical Communications. – 2022. – Vol. 58. – P. 10619–10626.
- [101] Advances in Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Cells by Infiltration or Exsolution / M. Dai, F. Li, S. Fang [et al.] // Materials. – 2025. – Vol. 18, No. 8. – Art. no. 1802.
- [102] Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes / T. Z. Sholklapper, H. Kurokawa, C. P. Jacobson [et al.] // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7, No. 7. – P. 2136–2141.
- [103] Girona, K. Carbon deposition in CH_4/CO_2 operated SOFC: Simulation and experimentation studies / K. Girona, J. Laurencin, J. Fouletier, F. Lefebvre-Joud // Journal of Power Sources. – 2012. – Vol. 210. – P. 381–391.
- [104] Primdahl, S. Gas conversion impedance: SOFC anodes in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmospheres / S. Primdahl, M. Mogensen // ECS Proceedings. – 1997. – Vol. 1997-40. – P. 530–559.
- [105] Advanced insights into gas conversion and diffusion impedance of solid oxide cells by 2D multi-physics modelling / J. Taubmann, X. Sun, O. B. Rizvandi, H. L. Frandsen // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 588. – Art. no. 233739.

- [106] Investigating oxygen reduction pathways on pristine SOFC cathode surfaces by in situ PLD impedance spectroscopy / M. Siebenhofer, C. Riedl, A. Schmid [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10. – P. 2305–2319.
- [107] Performance of lanthanum strontium manganite electrodes at high pressure / E. C. Thomsen, G. W. Coffey, L. R. Pederson, O. A. Marina // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 191, No. 1. – P. 217–224.
- [108] Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization / J. Kim, H.-I. Ji, H. P. Dasari [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, No. 3. – P. 1225–1235.
- [109] Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power / J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – Vol. 87, No. 1. – P. 55–63.
- [110] Conduction behavior of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites / J. Richter, P. Holtappels, U. Vogt, T. Graule [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177, No. 35-36. – P. 3105–3108.
- [111] Cussler, E. L. *Diffusion : Mass transfer in fluid systems* / E. L. Cussler. – 3rd ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – 680 p. – ISBN 978-0-521-45069-0.
- [112] Перфильев, М. В. *Высокотемпературный электролиз газов* / М. В. Перфильев, А. К. Демин, Б. Л. Кузин, А. С. Липилин. – Москва : Наука, 1988. – 232 с. – ISBN 5-02-001399-4.
- [113] A Critical Review of Models of the $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}/\text{SZ}$ Electrode Kinetics / M. Mogensen, J. Høgh, K. V. Hansen, T. Jacobsen // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 7, No. 1. – P. 1329–1338.
- [114] Bieberle, A. The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes / A. Bieberle, L. P. Meier, L. J. Gauckler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, No. 6. – P. A646–A656.
- [115] The effect of water vapor on surface oxygen exchange kinetics of thin film $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ / D. Xu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2020. – Vol. 451. – Art. no. 227478.

- [116] Joo, J. H. Effects of water on oxygen surface exchange and degradation of mixed conducting perovskites / J. H. Joo, R. Merkle, J. Maier // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, No. 18. – P. 7495–7499.
- [117] Thoréton, V. Kinetics of competing exchange of oxygen and water at the surface of functional oxides / V. Thoréton, M. Niania, J. Kilner // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23, No. 4. – P. 2805–2811.
- [118] Electrical characterization and water sensitivity of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as a possible solid oxide fuel cell electrode / J. H. Wright, A. V. Virkar, Q. Liu, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 237. – P. 13–18.
- [119] Jin, X. Precautions of using three-electrode configuration to measure electrode overpotential in solid oxide electrochemical cells: insights from finite element modeling / X. Jin, K. Huang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – Vol. 167. – Art. no. 124501.
- [120] Chan, S. Reliability and accuracy of measured overpotential in a three-electrode fuel cell system / S. Chan, X. Chen, K. Khor // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2001. – Vol. 31. – P. 1163–1170.
- [121] Kharton, V.V. Reference electrodes for solid-electrolyte devices / V.V. Kharton, E.V. Tsipis // *Handbook of Reference Electrodes*. – Springer-Verlag, 2013. – Ch. 9. – P. 243–278. – ISBN: 978-3-642-36188-3.